

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.72; 544.65; 661.183.123.7

СТАЦИОНАРНАЯ РЕДОКС-СОРБЦИЯ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ
КИСЛОРОДА НА ЗЕРНИСТЫХ СЛОЯХ МЕДЬ-ИОНООБМЕННЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2025 г. Т. А. Кравченко^{а, *}, О. А. Козадеров^а, Д. Д. Вахнин^а, И. А. Головин^а, А. Э. Мартынов^а

^аФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

*e-mail: krav280937@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.05.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 28.06.2024 г.

Исследован процесс редокс-сорбции кислорода, растворенного в воде, на катодно поляризованных зернистых слоях медь-ионообменных наноконпозитов в зависимости от скорости потока воды и значения поляризующего тока. Отмечено, что первоначально количество поглощенного кислорода превышает количество протекшего электричества. Со временем химическая активность наноконпозита уменьшается, и кислород продолжает сорбироваться и далее восстанавливаться главным образом за счет токовой составляющей процесса. Сделан вывод, что одновременное повышение скорости потока воды и силы предельно допустимого тока оказывает благоприятное воздействие на скорость поглощения кислорода. Поддержание постоянства режима подачи воды и соответствующей силы тока обеспечивает стационарное течение диффузионных, химических и электрохимических стадий. Установлено, что последовательные стадии внешне-диффузионного переноса кислорода к поверхности зерен наноконпозита, внутридиффузионного переноса кислорода по порам зерен и химического окисления наночастиц меди до оксидов, характерные для конечных источников, компенсированы стадиями электровосстановления кислорода из поверхностных адсорбированных комплексов и регенерации продуктов окисления в наночастицы металлической меди. Наноконпозит является непрерывным источником свежесформированных частиц металла и способствует выходу процесса редокс-сорбции кислорода в стационарный режим. В отличие от неполяризуемого зернистого слоя концентрация кислорода остается на низком постоянном уровне в условиях предельно допустимого наложенного электрического тока.

Ключевые слова: наночастицы металла, ионообменные матрицы, химическое и электрохимическое восстановление кислорода, деоксигенация воды

DOI: 10.31857/S0044453725020142, EDN: DDFNXP

ВВЕДЕНИЕ

Известно многостадийное течение процесса электровосстановления кислорода в кислых, нейтральных и щелочных средах [1, 2]. Процесс электровосстановления может протекать по четырех- и двухэлектронному маршрутам [3–5]. Малые частицы металла могут изменять маршрут по сравнению с компактными металлами [6–8] и свое зарядовое состояние из-за переноса заряда между носителем и адсорбированной частицей [9–11], образования дефектов в структуре катализатора [12–14], при добавлении в состав структуры катализатора гетероатомов других элементов (O, N, Si, P, S и др.) [15–21]. Внедрение гетероатомов N и P в структуру графена позволяет снизить энергетический барьер образования молекул H₂O, тем

самым повышая вероятность четырехэлектронного механизма электровосстановления кислорода [22, 23]. Процесс протекает с участием промежуточных комплексов, связанных с активными центрами. Если металл химически активен, то электровосстановление кислорода происходит на окисленной поверхности [24–27]. Восстановление кислорода, протекающее на границе катод/твердый электродлит, является сложным многостадийным электрохимическим процессом, который включает в себя не только перенос заряда (электронов), но и одновременный массоперенос, связанный с миграцией ионов кислорода от катода в объем твердого электролита [28].

Эти особенности могут иметь место при электровосстановлении кислорода на нанодисперсных

металлах и сплавах, осажденных в поры и на поверхности полимерных материалов [29–39]. В работах [40–43] показана их высокая химическая и электрохимическая активность наночастиц металлов в отношении растворенного в воде кислорода в зависимости от pH внутренней среды носителя, возможность проявления бифункциональных свойств за счет одновременного участия материала металлического компонента и противоионов носителя. Установлено [44–57], что при электрохимической поляризации проявляются дополнительные стадии регенерации окисленных продуктов металлического компонента.

Цель настоящей работы – исследование процессов сорбции и восстановления кислорода, растворенного в воде, на катодно поляризуемом зернистом слое медь-ионообменного нанокompозита в различных гидродинамических условиях, выяснение роли потока воды в диффузионных стадиях, развитие представлений о стадийном механизме редокс-сорбции и возможности выхода в квазистационарный режим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны медь-ионообменные нанокompозиты (НК). Использовалась макропористая сульфокатионообменная матрица Lewatit K 2620 (Na^+) с осажденной на поверхности и в порах нанодисперсной медью [58]. Емкость НК по меди выбрана на уровне сверхперколяционной электронной проводимости и составила $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.68 \pm 0.08$ мэкв/см³ при количестве циклов осаждения $N = 7$, восстановитель меди $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Средний размер зерен нанокompозита $R_0 = 0.28 \pm 0.02$ мм, средний размер частиц меди $r_0 = 23 \pm 1$ нм.

Для поляризации внешним током использовались электролизеры колоночного типа с одной и семью последовательными ступенями высотой $l = 6 \times 10^{-2}$ м каждая и сечением катодных камер $S = 1.2 \times 10^{-4}$ м² (рис. 1). Общая высота семиступенчатого электролизера составила $L = 42 \times 10^{-2}$ м. Катоды были выполнены из медной проволоки, аноды – из нержавеющей стали, покрытой нитридом титана. Такое решение помогает отказаться от использования в установке драгоценных металлов, например, Pt и Pd. В анодные отделения загружался сульфокатионообменник Lewatit K2620. В катодные отделения загружался НК медь-сульфокатионообменник Lewatit K2620. Катодные и анодные отделения были разделены катионообменной мембраной МК-40. Все ионообменные компоненты были взяты в Na^+ -форме.

Поток воды, насыщенной воздухом, проходил через катодные камеры со скоростями 0.33 и 0.50 см/с. Электрохимическая ячейка поляризовалась теоретически рассчитанным предельно

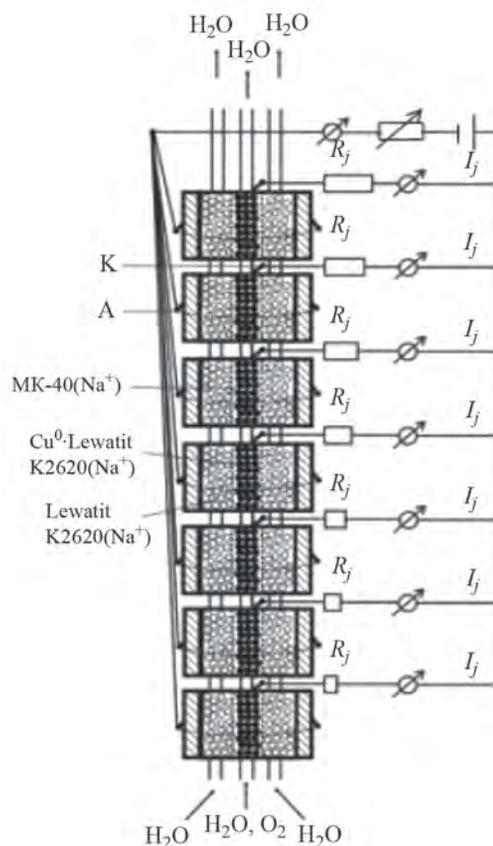


Рис. 1. Схема семиступенчатого электродеоксигенатора с насадкой зернистого НК в катодной камере для удаления кислорода, растворенного в воде: К – катоды, А – аноды, МК-40 – мембрана, Lewatit K2620(Na^+) – гранулированный сульфокатионообменник, Cu^0 -Lewatit K2620(Na^+) – нанокompозит, R – резисторы с изменяемым сопротивлением, R_j – сопротивление j -ступени, I_j – сила тока на j -ступени.

допустимым током по кислороду. Если экспериментально происходило выделение водорода, то снижали поляризирующего тока. Измерение концентрации растворенного в воде кислорода проводилось проточным анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия), который был защищен металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрацию кислорода в дистиллированной воде поддерживалась постоянной в течение всего опыта путем непрерывного аэрирования воды атмосферным воздухом. Электрохимическую поляризацию проводили с помощью источника постоянного тока Б5–47 (Россия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально задача состояла в том, чтобы выявить вклад химической активности нанокompозитного материала в процессе поглощения

растворенного в воде кислорода. Сравнили два эксперимента с различными скоростями потока воды. Зернистый слой НК поляризовали током таким образом, чтобы не допустить электровыделения водорода. С этой целью проводили предварительный расчет предельно допустимого тока, отвечающего условию, что весь поляризующий ток расходуется на электровосстановление кислорода на поверхности гранул НК. Причем, по высоте слоя имеет место градиент концентрации и соответственно градиент предельного диффузионного тока по кислороду. В заданных условиях гальваностатической поляризации предельно допустимая сила поляризующего тока, заданная на весь зернистый слой нанокompозита, ограничивается плотностью предельного диффузионного тока по кислороду на выходе из слоя, где концентрация кислорода наименьшая, чтобы исключить побочное электровыделение водорода.

Расчет предельно допустимого тока проводился для одноступенчатого электролизера [29]. Плотность предельного диффузионного тока по кислороду с концентрацией C_0 в объеме раствора определяется следующим выражением применительно к зернистому слою

$$i_{\text{lim}}(0) = 1.2zFDC_0d_e^{-1}Re_e^{1/3}Sc^{1/3}, \quad (1)$$

где z – число электронов в реакции электровосстановления кислорода (4), F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии кислорода в воде, C_0 – концентрация кислорода на входе в зернистый слой НК, d_e – эквивалентный диаметр зерна, Re_e – эквивалентный критерий Рейнольдса, Sc – критерий Шмидта.

Скорость потока воды связана с критерием Рейнольдса выражением

$$Re_e = \frac{u_e d_e}{\nu}, \quad (2)$$

где ν – кинематическая вязкость, u_e – эквивалентная скорость потока воды через зернистый слой.

Переход от эквивалентной величины осуществляется по соотношению

$$u_e = \frac{u}{(1 - \chi)}, \quad (3)$$

в котором χ – коэффициент наполнения колонки зернами.

На основании уравнений (2) и (3) связь между критерием Рейнольдса и эквивалентной скоростью потока воды линейная. Соответственно скорость потока воды при двух значениях связана с предельным диффузионным током

$$\frac{i_{\text{lim},2}}{i_{\text{lim},1}} = \frac{u_2^{1/3}}{u_1^{1/3}}. \quad (4)$$

При полученных ранее известных значениях плотности предельного тока $i_{\text{lim}} = 1.0 \times 10^{-4}$ А/см² для концентрации кислорода $C_0 = 0.24 \times 10^{-6}$ моль/см³ и скорости потока воды $u = 0.23$ см/с из (4) находим значение плотности предельного тока при заданных в эксперименте параметрах.

Расчет силы предельно допустимого по кислороду поляризующего тока $I_{\text{lim}}(L)$ на зернистом слое высотой L проводили согласно [29] по уравнению

$$I_{\text{lim}}(L) = I_{\text{com}} \frac{AL}{1 + AL}. \quad (5)$$

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

$$I_{\text{com}} = zFSuC_0. \quad (6)$$

Постоянная A вычисляется по формуле

$$A = \frac{3\chi i_{\text{lim}}(0)}{zFuR_0C_0}, \quad (7)$$

где $i_{\text{lim}}(0)$ – плотность предельного диффузионного тока по кислороду на входе воды в зернистый слой; R_0 – радиус зерна НК.

Расчет концентрации кислорода C в воде на выходе из катодного отделения с зернистым слоем НК при условии, что задана только исходная концентрация кислорода в воде, проводили по уравнению

$$C = C_0 \frac{1}{1 + AL}. \quad (8)$$

Расчетные данные для одноступенчатого электролизера с различными скоростями потока воды через катодное отделение, содержащее зернистый слой нанокompозита Cu⁰-Lewatit K2620(Na⁺), приведены в табл. 1. Видно, что повышение скорости потока воды позволяет увеличить силу предельно допустимого тока, что происходит вследствие уменьшения толщины внешнедиффузионной пленки раствора вокруг зерна нанокompозита.

Экспериментально первоначально катодную поляризацию проводили током $I/I_{\text{lim}}(L) = 0.6$ во избежание выделения водорода, затем ток был повышен до предельно допустимого по кислороду значения $I/I_{\text{lim}}(L) = 1$. На рис. 2 и 3 представлены кинетические зависимости концентрации, количества растворенного кислорода Q и скорости его поглощения dQ/dt катодно поляризуемым зернистым слоем при различной скорости потока воды (0.33 и 0.50 см/с) в одноступенчатом электролизере.

При скорости потока воды 0.33 см/с общее количество поглощенного кислорода выше, чем количество кислорода восстановленного за счет тока, что говорит о протекании параллельных маршрутов реакции. В начале эксперимента наблюдается

Таблица 1. Расчетные данные эксперимента по электровосстановлению кислорода для различных скоростей протока воды через электрохимическую ячейку, содержащую слой нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ высотой $L = 6$ см, $C_0 = 6.5$ мг/л = 0.20×10^{-6} моль/см³

u , см/с	$i_{\text{lim}}(0) \times 10^4$, А/см ²	A , см ⁻¹	I_{com} , мА	$I_{\text{lim}}(L)$, мА	C , мг/л	C/C_0
0.33	1.10	0.32	30.6	20.1	2.23	0.34
0.50	1.30	0.25	46.3	27.8	2.61	0.40

Обозначения: u – скорость протока воды, $i_{\text{lim}}(0)$ – плотность предельного тока на входе, A – константа, I_{com} – общий ток, I_{lim} – сила предельно допустимого тока по O_2 , C – концентрация O_2 на выходе, C/C_0 – относительная концентрация O_2 на выходе.

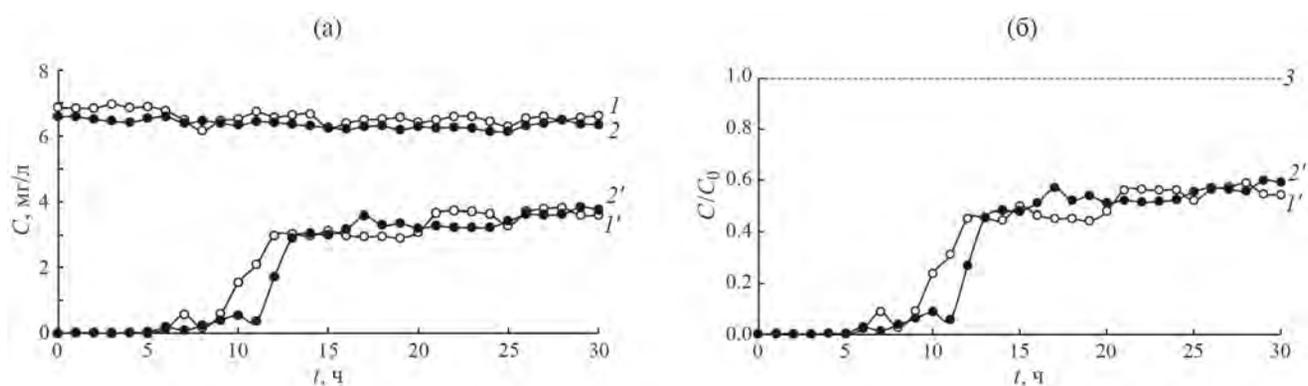


Рис. 2. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катодно-поляризуемого зернистого слоя нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ в одноступенчатом электролизере с различной скоростью протока воды u , см/с: 1 – 0.33; 2 – 0.50. Кривые: 1, 2 – концентрация кислорода C_0 на входе в зернистый слой; 1', 2' – концентрация кислорода C на выходе из зернистого слоя, 3 – относительная концентрация кислорода на выходе.

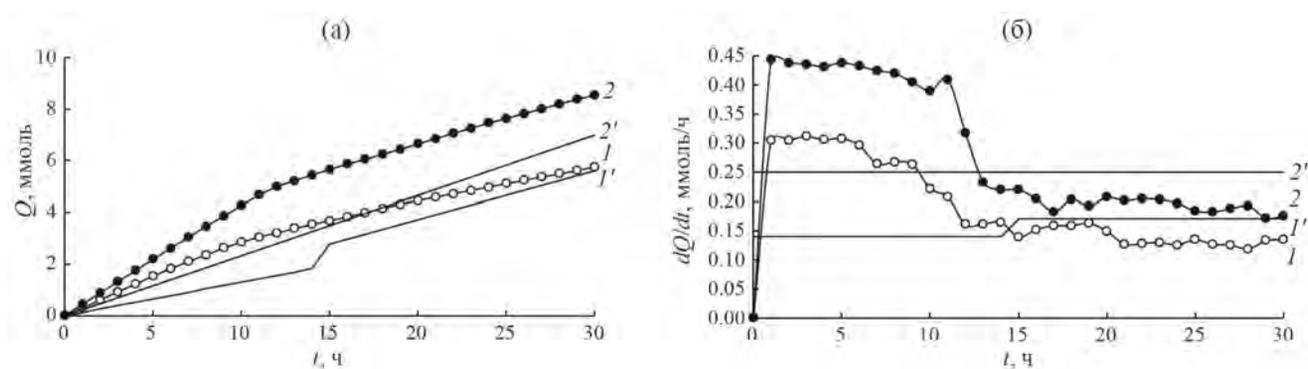


Рис. 3. Зависимости от времени количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ в одноступенчатом электролизере с различной скоростью протока воды u , см/с: 1 – 0.33; 2 – 0.50. Кривые: 1, 2 – общее количество поглощенного кислорода; 1', 2' – количество кислорода, поглощенного за счет тока.

активное поглощение кислорода. Это связано с высокой химической активностью нанокompозитного материала, реакция восстановления кислорода идет одновременно за счет электрохимической и химической составляющих (рис. 3). Со временем

химическая активность нанокompозита уменьшается, и кислород начинает восстанавливаться в основном за счет токовой составляющей процесса.

В опыте с более высокой скоростью потока воды 0.50 см/с перед началом эксперимента проводили

Таблица 2. Экспериментальные данные по редокс – сорбции растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокompозита Cu⁰-Lewatit K2620

<i>u</i> , см/с	<i>I</i> , мА	<i>C</i> , мг/л	<i>C/C</i> ₀ при <i>t</i> =30 ч	<i>Q</i> , ммоль	<i>Q</i> ₁ , ммоль	<i>dQ/dt</i> , ммоль/ч
0.33	14 (0–15 ч) 21 (15–30 ч)	3.61±0.07	0.54±0.02	5.75±0.01	5.60	0.18±0.01
0.50	27	3.76±0.09	0.59±0.01	8.55±0.25	7.00	0.26±0.01

Обозначения: *u* – скорость протока воды, *I* – сила поляризующего тока, *C* – концентрация O₂ на выходе из зернистого слоя, *C/C*₀ – относительная концентрация O₂, *Q* – количество поглощенного O₂, *Q*₁ – количество восстановленного O₂ по закону Фарадея, *dQ/dt* – скорость поглощения O₂. Условия эксперимента: высота зернистого слоя *L* = 6 см. Время эксперимента 30 ч.

дополнительно предварительную обработку нанокompозитного материала раствором восстановителя – щелочным раствором дитионита натрия для восстановления примесей оксидов меди и отмывку обескислороженной аргонной дистиллированной водой. После более длительного промывки времени химическая активность наночастиц металла, как и прежде, уменьшилась, что подтверждается ростом концентрации кислорода на выходе. Однако увеличение поляризующего тока при более высокой скорости протока воды позволяет ускорить процесс. Действительно, толщина диффузионного слоя уменьшается, скорость диффузии повышается, в итоге возрастает скорость восстановления кислорода по электрохимическому маршруту и частично по химическому маршруту за счет окисления наночастиц на поверхности зерен НК и в целом всего процесса редокс-сорбции кислорода.

Таким образом, общая скорость процесса максимальна на начальном участке кривой и превышает токовую составляющую процесса, что говорит о наличии вклада химической стадии на данный момент времени. Интенсивность процесса поглощения кислорода уменьшается в обоих случаях после 10–12 ч эксперимента. С ростом интенсивности гидродинамического режима эксперимент, как и расчет, показывает повышение количества и скорости поглощения кислорода (табл. 2).

Далее важно было решить, как изменение гидродинамического режима скажется на интенсивности и стабилизации процесса редокс-сорбции на зернистых слоях НК большей высоты, предназначенных для глубокой и продолжительной деоксигенации воды. С этой целью проводилась поляризация многоступенчатого зернистого слоя. Проведен расчет задаваемого тока по уравнению [29]:

$$I_n = I_{\text{com}} A \frac{L}{n} \left(1 + A \frac{L}{n} \right)^{-n}, \quad (9)$$

где *n* – номер последовательной ступени.

При двух скоростях потока воды в семиступенчатом электролизере допускается большая сила

поляризующего тока в сравнении с одноступенчатым. Расчет теоретической концентрации кислорода на выходе из каждой ступени зернистого слоя НК проводили по уравнению

$$C_n = C_0 \left(1 + A \frac{L}{n} \right)^{-n}. \quad (10)$$

Концентрация кислорода на выходе из многоступенчатой установки с ростом числа ступеней уменьшается. Следовательно, в семиступенчатом электролизере возможна глубокая деоксигенация воды при соответствующем предельно допустимом токе на каждой ступени.

В табл. 3 представлены расчетные значения силы предельно допустимого тока, задаваемого на каждую ступень электролизера, при скоростях потока воды 0.33 и 0.50 см/с. Экспериментально на каждую ступень ток задавали в соответствии с рассчитанными теоретическими значениями. В случае выделения водорода на выходе из ячейки допускали понижение значения задаваемого тока. Как и в одноступенчатом, в многоступенчатом электрохимическом блоке, заполненном зернистым слоем НК, наблюдается зависимость количества поглощенного кислорода от задаваемой скорости и значения поляризующего тока (рис. 4 и 5). С увеличением скорости проточной воды значение предельно допустимого тока возрастает, что в свою очередь, позволяет восстанавливать большее количество кислорода. Отличительной особенностью многоступенчатого аппарата является большая высота зернистого слоя и распределенные параметры – концентрация кислорода и сила поляризующего тока. Интенсивность процесса приближается к токовой составляющей, колебания концентрации уменьшаются, система становится более устойчивой и быстро выходит на стационарный режим (табл. 4).

Установленные закономерности позволяют оценить роль гидродинамического потока в диффузионной стадии процесса. Без поляризации система функционирует в условиях замедленного

Таблица 3. Теоретически рассчитанные данные предельно допустимого тока $I_{\text{lim}}(L)$ и концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя C для двух различных скоростей протока воды u через семиступенчатый аппарат деоксигенации воды на нанокompозите $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ при высоте каждой ступени $l = 6$ см

u , см/с	$i_{\text{lim}}(0) \times 10^{-4}$ А/см ²	A , см ⁻¹	I_{com} , МА	n	L , см	$I_{\text{lim}}(L)$, МА	C , мг/л
0.33	1.10	0.32	30.6	1	6	20.10	2.23
				2	12	6.88	0.76
				3	18	2.36	0.26
				4	24	0.81	0.09
				5	30	0.28	0.03
				6	36	0.09	0.01
				7	42	0.03	0.003
0.50	1.30	0.25	46.3	1	6	27.79	2.61
				2	12	11.11	1.04
				3	18	4.44	0.42
				4	24	1.80	0.17
				5	30	0.71	0.07
				6	36	0.29	0.03
				7	42	0.11	0.01

Обозначения: u – скорость протока воды, $i_{\text{lim}}(0)$ – плотность предельного тока на входе в зернистый слой, A – константа, I_{com} – общий ток, n – число ступеней, L – высота зернистого слоя, $I_{\text{lim}}(L)$ – предельно допустимый ток на зернистый слой, C – концентрация O_2 на выходе из зернистого слоя. Концентрация кислорода на входе в зернистый слой $C_0 = 6.5$ мг/л $= 0.20 \times 10^{-6}$ моль/см³, общая высота зернистого слоя $L = 42$ см.

внутридиффузионного переноса кислорода с некоторым вкладом химических стадий [59]. В случае электрохимической поляризации концентрация кислорода в воде на выходе из зернистого слоя со временем возрастает, но в отличие от неполяризованного слоя рост этот небольшой и система приходит в стационарное состояние. Концентрация стабилизируется на уровне невысоких значений. Этот важный отличительный признак характерен именно для электрохимически поляризуемой системы. Процесс поглощения кислорода может лимитироваться внешней диффузией к поверхности зерен нанокompозита, т.е. имеет место прямое электрохимическое восстановление кислорода, в котором наночастицы меди выступают в качестве катализатора. В том, что эта стадия вероятна и локализована на поверхности зерен, свидетельствует четкая зависимость скорости динамического процесса от интенсивности гидродинамического режима, что полностью соответствует обнаруженной ранее зависимости предельного тока на тонком зернистом слое НК от скорости протока раствора [60, 61].

Электровосстановление кислорода, скорее всего, происходит не непосредственно на наночастицах металлической меди, а из поверхностных ее комплексов с адсорбированным кислородом [21]. Сорбция кислорода на поверхности наночастиц с последующим более глубоким

взаимодействием – один из наиболее часто реализуемых процессов пассивации наночастиц [62]. За счет постоянного тока происходит электровосстановление растворенного в воде кислорода в основном на поверхности зерен с регулируемой скоростью.

Однако в условиях предельно допустимой поляризации возможной становится и другая стадия – стадия электрогенерации возникающих в процессе химического окисления оксидов до наночастиц металла. Об этом свидетельствует нарушение межфазных границ, возникающих в ходе химических реакций образования оксидов меди (I) и (II) внутри зерен НК. Границы движутся либо с меньшей скоростью, либо исчезают вовсе, сменяясь островковыми образованиями новой металлической фазы. На рис. 6 представлены микрофотографии срезов зерен нанокompозита в исходном состоянии и окисленном растворенным в воде кислородом при поляризации током. По микрофотографиям срезов зерен со свежесажженной медью можно видеть, что металл химически осаждался равномерно в порах ионообменника. В процессе электровосстановления кислорода меняется структура поверхности, частицы меди становятся более крупными. Вероятна твердофазная электрокристаллизация металла из оксидов [29].

Экспериментальные результаты, полученные на больших высотах зернистого слоя в многосту-

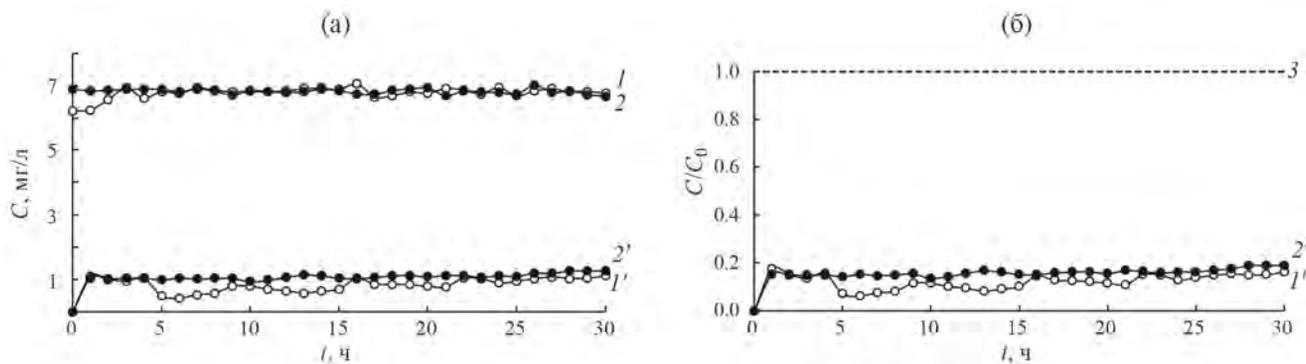


Рис. 4. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода C (а) и относительной концентрации кислорода C/C_0 (б) в воде на выходе из катоднополяризуемого зернистого слоя нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ в семиступенчатом электролизере с различной скоростью протока воды u , см/с: 1 – 0.33; 2 – 0.50. Кривые: 1, 2 – концентрация кислорода C_0 на входе в зернистый слой; 1', 2' – концентрация кислорода C на выходе из зернистого слоя, 3 – относительная концентрация кислорода на выходе.

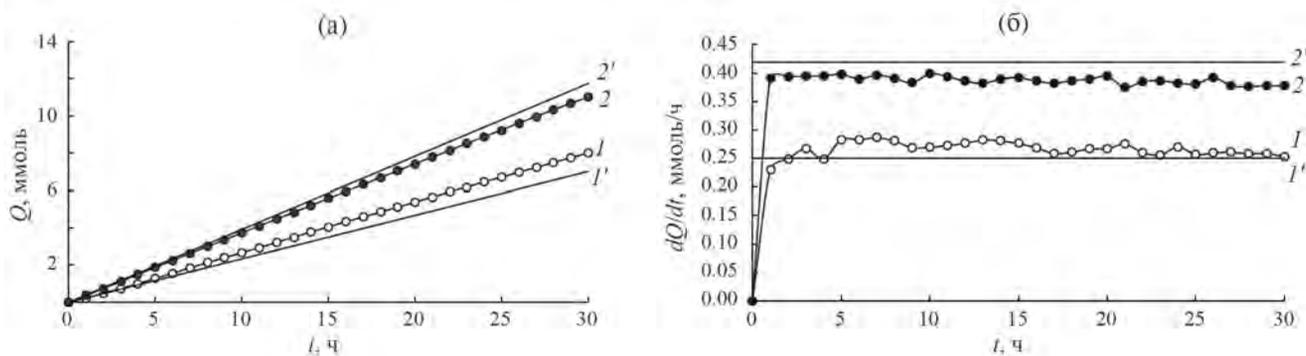


Рис. 5. Зависимости от времени количества Q (а) и скорости dQ/dt (б) поглощения кислорода из воды зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ в семиступенчатом электролизере с различной скоростью протока воды u , см/с: 1 – 0.33; 2 – 0.50. Кривые 1, 2 – общее количество поглощенного кислорода; 1', 2' – количество кислорода, поглощенного за счет тока.

Таблица 4. Экспериментальные данные по редокс-сорбции растворенного в воде кислорода на семиступенчатом зернистом слое нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$

u , см/с	$I(L)$, мА	I/I_{lim}	C , мг/л	C/C_0	Q , ммоль	Q_1 , ммоль	dQ/dt , ммоль/ч
0.33	29.5	0.95	1.11 ± 0.03	0.16 ± 0.01	7.99 ± 0.02	7.00	0.26 ± 0.02
0.50	45.2	0.97	1.43 ± 0.03	0.21 ± 0.01	11.60 ± 0.11	11.75	0.38 ± 0.08

Обозначения: u – скорость протока воды, $I(L)$ – поляризующий ток, заданный на зернистый слой, I/I_{lim} – относительный ток, C – концентрация O_2 на выходе из зернистого слоя, C/C_0 – относительная концентрация O_2 , Q – количество поглощенного O_2 , Q_1 – количество восстановленного O_2 по закону Фарадея, dQ/dt – скорость поглощения O_2 . Условия эксперимента: высота каждой ступени $l = 6$ см, общая высота зернистого слоя $L = 42$ см. Время эксперимента $t = 30$ ч.

пенчатом электролизе, говорят о быстрой стабилизации и приближении скорости процесса редокс-сорбции к фарадеевской составляющей. В основной период скорость окисления наночастиц становится соизмерима со скоростью их электровосстановления, за счет чего устанавлива-

ется стационарный режим поглощения кислорода в целом (рис. 7) [54].

Таким образом, вероятность реализации того или иного механизма определяется состоянием системы (степенью окисления наночастиц металла), а также силой воздействия на нее электрического

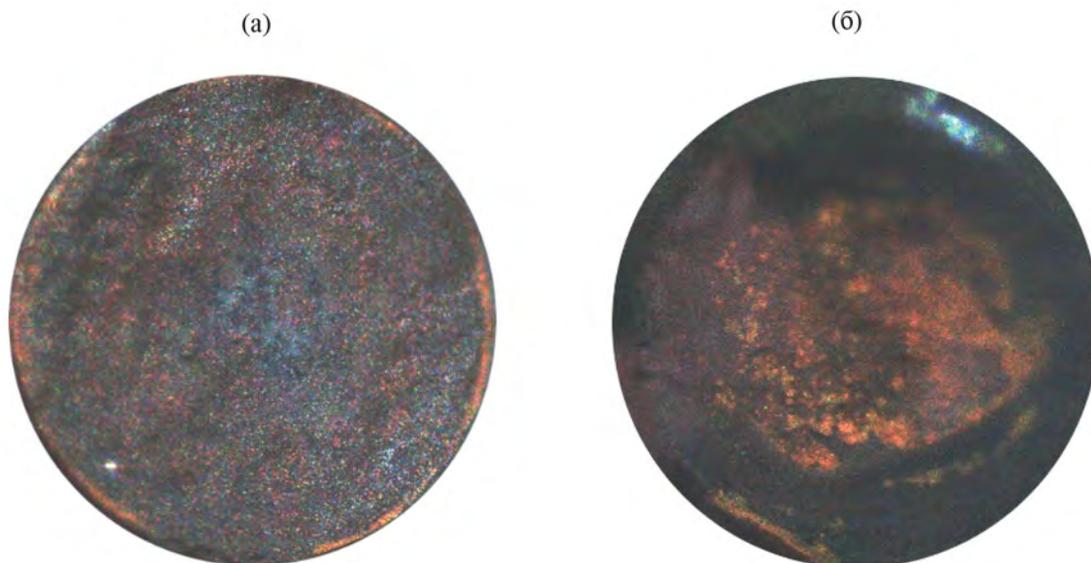


Рис. 6. Микрофотографии срезов зерен нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}$ при электровосстановлении растворенного в воде кислорода предельно допустимым током ($I/I_{\text{lim}} \approx 1$); а – исходное состояние, б – $I/I_{\text{lim}} \approx 1$.

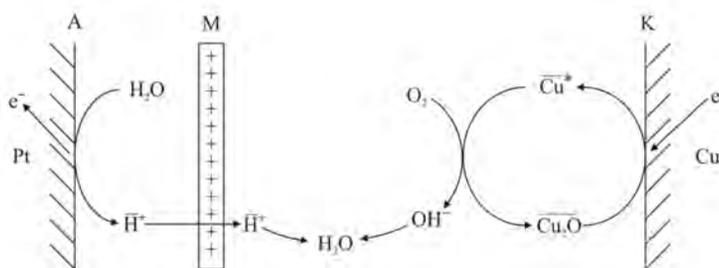


Рис. 7. Пространственная схема процесса восстановления кислорода на катодно поляризованном медь-ионообменном нанокompозите: А – анод, М – ионообменная мембрана, К – катод. Черта над символом означает принадлежность к ионообменной матрице.

тока. Учитывая высокую химическую активность наночастиц Cu , можно допустить ее участие в восстановлении кислорода с образованием химически окисленных частиц, способных непрерывно катодно регенерироваться с образованием свежесоставленных активных центров металла. Важно и то, что в многоступенчатом аппарате с большой массой нанокompозита и последовательным от ступени к ступени понижением поляризующего тока процесс поглощения кислорода довольно быстро стабилизируется, что подтверждает способность системы к продолжительному функционированию

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным, полученным в ходе исследования, можно сделать заключение, что в электрохимическом блоке, заполненном зернистым слоем нанокompозита, наблюдается зависимость

поглощенного кислорода от задаваемой скорости потока воды и значения поляризующего тока. С увеличением скорости потока воды значение предельного тока возрастает, что в свою очередь, позволяет восстанавливать большее количество кислорода по сравнению с малыми скоростями, свидетельствуя в пользу лимитирования процесса стадией внешнедиффузионного переноса кислорода.

Без поляризации система работает преимущественно с внутридиффузионным контролем по кислороду. В случае поляризации концентрация кислорода в воде на выходе из зернистого слоя со временем возрастает, но в отличие от неполяризованного слоя этот небольшой рост не приводит в стационарное состояние. Концентрация стабилизируется на уровне невысоких значений. Этот отличительный признак характерен именно для электрохимически поляризуемой системы.

Электрохимическая поляризация, таким образом, позволяет управлять скоростью деоксигенации воды. В то же время электрический ток катодного направления в допредельном по кислороду режиме способствует электровосстановлению продуктов различной степени окисления металла. В итоге реализуется квазистационарный циклический процесс, обеспечивающий непрерывность функционирования редокс-системы с участием химически активных наноразмерных частиц металла.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988. 400 с. [Bagotsky V.S. Fundamentals of Electrochemistry M.: Chemistry, 1988. 400 p.]
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос, 2006. 672 с. [Damaskin B.B., Petri O.A., Cirlina G.A. Electrochemistry M.: Chemistry, Kolos, 2006. 672 p.]
3. Vukmirovic M.B., Vasiljevic N., Dimitrov N. et al. // J. Electrochemical Society. 2003. Vol. 150. P. 10.
4. Lu Y., Xu H., Wang J. et al. // J. Electrochimica Acta. 2009. V. 54. P. 3972.
5. Богдановская В.А., Тарасевич М.Р., Кузнецова Л.Н. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 985. [Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N. et al. // Electrochemistry. 2010. Vol. 46. № 8. P. 985.]
6. Yang Y., Zhou Y. // J. Electroanalytical Chemistry. 1995. V. 397. P. 271.
7. Яштулов Н.А., Ревина А.А. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 336. [Yashtulov N.A., Revina A.A. // Kinetics and catalysis. 2013. V. 54. № 3. P. 336.]
8. Nie Y., Li L., Wei Z. // J. Chemical Society Reviews. 2013. № 3. P. 1.
9. Курьсь Я.И., Додон Е.С., Уставицкая Е.А. и др. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 11. С. 1161–1168. [Kuryus Ya.I., Dodon E.S., Ustavitskaya E.A. et al. // Electrochemistry. 2012. Vol. 48. № 11. P. 1161.]
10. Гуревич С.А., Ильющенко Д.С., Явсин Д.А. и др. // Там же. 2017. Т. 53. № 6. С. 642. [Gurevich S.A., Ilyushenkov D.S., Yavsin D.A. et al. // Electrochemistry. 2017. Vol. 53. № 6. P. 642.]
11. Chen X., Zhu H., Zhao J. et al. // Angewandte Chemie Int. Ed. 2008. № 47. P. 5353.
12. Yang W., Li J., Lan J. et al. // Int. J. of Hydrogen Energy XXX. 2018. P. 1.
13. Wang N., Lu B., Li L. et al. // ACS Catalysis. 2018. № 8. P. 6827.
14. Qin Y., Ou Z., Xu C. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2021. P. 1.
15. Liu Q., Peng Y., Li Q. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 17641.
16. Peera S., Kwon H., Lee T. et al. // Ionics. 2020. V. 26. P. 1563.
17. Li Y., Nishidate K. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 1471.
18. Singh H., Zhuang S., Ingis B. et al. // Carbon. 2019. V. 151. P. 160.
19. Yang Y., Qi W., Niu J. et al. // Int. J. of Hydrogen Energy XXX. 2020. V. 45. P. 15465.
20. Zhu Y., Han C., Chen Z. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2024. V. 60. P. 1359.
21. Кузьмин А.В., Шаинян Б.А. // Успехи Химии. 2023. Т. 92. № 6. С. 1. [Kuzmin A.V., Shainyan B.A. // Russian Chemical Reviews. 2023. V. 92. № 6. P. 1.]
22. Han C., Chen Z. // Applied Surface Science. 2020. V. 511. P. 1.
23. Liang Z., Liu C., Chen M. et al. // New J. of Chemistry. 2019. V. 43. P. 19308.
24. Ghandehari M.H., Andersen. T.N., Eyring H. // Corrosion Science. 1976. V. 16. P. 123.
25. Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина М.Н., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28. [Kreizer I.V., Marshakov I.K., Tutukina M.N., Zartsyn I.D. // Protection of metals. 2004. V. 40. № 1. P. 28.]
26. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина М.Н. и др. // Вестник ВГУ. 2005. № 2. С. 43. [Marshakov I.K., Volkova L.E., Tutukina M.N. et al. // Bulletin of the VSU. 2005. № 2. P. 43.]
27. Nakajima Y., Abdul Latif M., Nagata T. et al. // J. Phys. Chemistry. 2023. V. 18. № 24. P. 3570.
28. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н. и др. // Успехи Химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 644. [Istomin S.Y., Lyskov N.V., Mazo G.N. et al. // Russian Chemical Reviews. 2021. V. 90. № 6. P. 644.]
29. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б. // Электрохимия наноконпозитов металл–ионообменник. М.: Наука, 2013. 365 с. [Kravchenko T.A., Zolotukhina E.V., Chaika M.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Electrochemistry of Nanocomposites Metal–Ion Exchanger. M.: Science. 2013. 365 p.]
30. Muraviev D.N., Ruiz P., Munoz M. et al. // Reactive & Functional Polymers. 2011. № 71. P. 916.
31. Горшков В.С., Захаров П.Н., Полянский Л.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 4. С. 601. [Gorshkov V.S., Zakharov P.N., Polyansky L.N. et al. // Sorption and Chromatographic Processes. 2014. Vol. 14. № 4. P. 601.]

32. *Du C., Gao X., Chen W.* // Chinese J. of Catalysis. 2016. № 37. P. 1049.
33. *Hussain S., Erikson H., Kongi N. et al.* // J. Electrochemical Society. 2017. № 164. P. 1014.
34. *Богдановская В.А., Тарасевич М.Р.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 404. [*Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R.* // Electrochemistry. 2011. V. 47. № 4. P. 404.]
35. *Shao M.* // Catalysts. 2015. № 5. P. 2115.
36. *Lu Y., Thia L., Fisher A. et al.* // Science China Materials. 2017. № 60. P. 1109.
37. *Strbac S., Srejac I., Rakocevic Z.* // J. Electroanalytical Chemistry. 2017. № 789. P. 76.
38. *Гутерман А.В., Пахомова Е.Б. Гутерман Е.В. и др.* // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 829. [*Guterman A.V., Pakhomova E.B. Guterman E.V. et al.* // Inorganic Materials. 2009. V. 45. № 7. P. 829.]
39. *Меньщиков В.С., Беленов С.В., Новомлинский И.Н. и др.* // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 331. [*Menshchikov V.S., Belenov S.V., Novomlinsky I.N. et al.* // Electrochemistry. 2021. V. 57. № 6. P. 331.]
40. *Selvaraju T., Ramaraj R.* // PRAMANA – Indian Academy of Sciences. 2005. V. 65. № 4. P. 713.
41. *Lebedeva V.I., Gryaznov V.I., Petrova I.V. et al.* // Kinetics and catalysis. 2006. V. 47. № 6. P. 867.
42. *Barau A., Budarin V., Luque R. et al.* // Catal Lett. 2008. № 124. P. 204.
43. *Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И.* // Российские Нанотехнологии. 2013. Т. 82. № 5. С. 465. [*Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldugin V.I.* // Russian Nanotechnologies. 2013. Vol. 82. № 5. P. 465.]
44. *Слепцова О.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1899. [*Sleptsova O.V., Sotskaya N.V., Kravchenko T.A.* // J. Phys. Chemistry. 1997. V. 71. № 10. P. 1899.]
45. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Слепцова О.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1111. [*Kravchenko T.A., Sotskaya N.V., Sleptsova O.V.* // Ibid. 2000. V. 74. № 6. P. 1111.]
46. *Полянский Л.Н.* // Сорбционные и хроматографические Процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 813. [*Polyansky L.N.* // Sorption and Chromatographic Processes. 2014. V. 14. № 5. P. 813.]
47. *Полянский Л.Н., Горшков В.С., Вахнин Д.Д. и др.* // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 7–8. С. 46. [*Polyansky L.N., Gorshkov V.S., Vakhnin D.D. et al.* // Russian Nanotechnologies. 2015. V. 10. № 7–8. P. 558.]
48. *Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1002. [*Khorolskaya S.V., Polyansky L.N., Kravchenko T.A. et al.* // J. Phys. Chemistry. 2014. V. 88. № 6. P. 1000.]
49. *Полянский Л.Н., Коржов Е.Н., Вахнин Д.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1267. [*Polyansky L.N., Korzhov E.N., Vakhnin D.D. et al.* // J. Phys. Chemistry. 2016. V. 90. № 8. P. 675.]
50. *Полянский Л.Н., Коржов Е.Н., Вахнин Д.Д. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1414. [*Polyansky L.N., Korzhov E.N., Vakhnin D.D. et al.* // J. Phys. Chem. 2016. V. 90. № 9. P. 1889.]
51. *Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е., Полянский Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 155. [*Vakhnin D.D., Pridorogina V.E., Polyansky L.N. et al.* // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 1. P. 172.]
52. *Вахнин Д.Д., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 749. [*Vakhnin D.D., Polyansky L.N., Kravchenko T.A. et al.* // J. Phys. Chem. 2019. Vol. 93. № 5. P. 793.]
53. *Кравченко Т.А., Конев Д.В., Вахнин Д.Д. и др.* // Российские Нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 15. [*Kravchenko T.A., Konev D.V., Vakhnin D.D. et al.* // Russian Nanotechnologies. 2019. V. 14. № 11–12. P. 15.]
54. *Кравченко Т.А., Вахнин Д.Д., Придорогина В.Е. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 4. С. 539. [*Kravchenko T.A., Vakhnin D.D., Pridorogina V.E. et al.* // Sorption and Chromatographic Processes. 2020. V. 20. № 4. P. 539.]
55. *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.]
56. *Вахнин Д.Д., Фертикова Т.Е., Полянский Л.Н. и др.* // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 6. С. 799. [*Vakhnin D.D., Fertikova T.E., Polyansky L.N. et al.* // Russian Nanotechnologies. 2022. V. 17. № 6. P. 766.]
57. *Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Головин И.А.* // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 3. С. 134. [*Kravchenko T.A., Krysanov V.A., Golovin I.A.* // Electrochemistry. 2023. V. 59. № 3. P. 1729.]
58. *Кравченко Т.А., Фертикова Т.Е., Головин И.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 12. С. 1729. [*Kravchenko T.A., Fertikova T.E., Golovin I.A. et al.* // J. Physics Chemistry. 2023. V. 97. № 12. P. 2768.]
59. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калинин А.И., Конев Д.В.* // Наноконпозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с. [*Kravchenko T.A., Polyansky L.N., Kalinichev A.I., Konev D.V.* // Metal-Ion Exchanger Nanocomposites. M.: Science, 2009. 391 p.]
60. *Чайка М.Ю., Кравченко Т.А., Полянский Л.Н. и др.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1337. [*Chaika M.Y., Kravchenko T.A., Polyansky L.N. et al.* // Electrochemistry. 2008. V. 44. № 11. P. 857.]
61. *Полянский Л.Н., Горшков В.С., Кравченко Т.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 121.

- [Polyansky L.N., Gorshkov V.S., Kravchenko T.A. // J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 1. P. 114.]
62. Сергеева О.В., Рахманов С.К. Введение в нанохимию: пособие для студентов хим. фак. Минск.

2009. 178 с. [Sergeeva O.V., Rakhmanov S.K. Introduction to nanochemistry: The schoolbook for students. Minsk. 2009. 178 p.]

STEADY-STATE REDOX SORPTION OF OXYGEN DISSOLVED IN WATER ON GRANULAR LAYERS OF COPPER-ION-EXCHANGE NANOCOMPOSITES

T. A. Kravchenko^{a, *}, O. A. Kozaderov^a, D. D. Vakhnin^a, I. A. Golovin^a, and A. E. Martynov^a

^aVoronezh State University, Voronezh, Russia

*e-mail: krav280937@yandex.ru

Abstract. The process of redox sorption of oxygen dissolved in water on cathodically polarized granular layers of copper-ion-exchange nanocomposites depending on the water flow rate and the value of polarizing current is studied. It is observed that initially the amount of absorbed oxygen exceeds the amount of leaked electricity. With time, the chemical activity of the nanocomposite decreases, and oxygen continues to be sorbed and further recovered mainly due to the current component of the process. Simultaneous increase in the water flow rate and the strength of the limiting current is concluded to have a favorable effect on the rate of oxygen uptake. Maintaining the constancy of the water supply mode and the respective current strength ensures a stationary course of diffusion, chemical, and electrochemical stages. Successive stages of external diffusive oxygen transfer to the surface of nanocomposite grains, intra-diffusive oxygen transfer along the grain pores and chemical oxidation of copper nanoparticles to oxides characteristic of the final sources are found to be compensated by the stages of electroreduction of oxygen from surface adsorbed complexes and regeneration of oxidation products into metallic copper nanoparticles. The nanocomposite is a continuous source of newly reduced metal particles and contributes to the oxygen redox sorption process reaching the stationary mode. Unlike the nonpolarizable granular layer, the oxygen concentration remains at a low constant level under the conditions of the maximum admissible electric current applied.

Keywords: metal nanoparticles, ion-exchange matrices, chemical and electrochemical oxygen reduction, water deoxygenation