

Воронежский Государственный Университет
Кафедра физической химии



Электрохимия наноструктурных металлов в ионообменной матрице

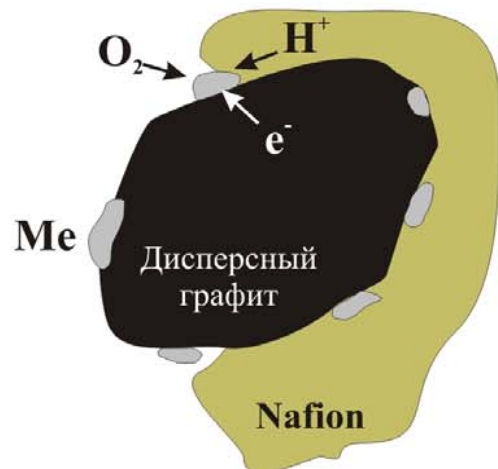
Чайка Михаил Юрьевич

32 Фрумкинские чтения по электрохимии

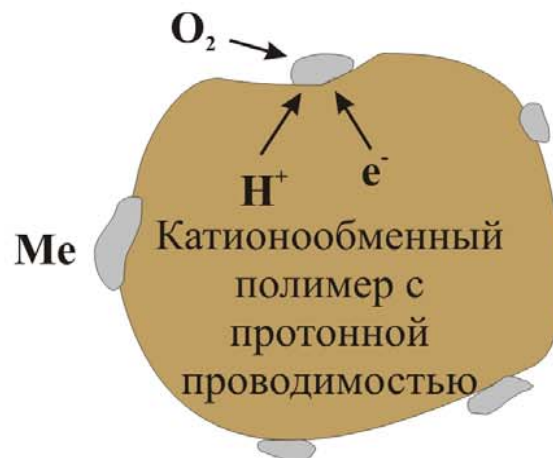
По материалам статей:

1. T.A. Kravchenko, M.Y. Chayka, D.V. Konev et al. The influence of ion-exchange group nature and degree of chemical activation by silver on the process of copper electrodeposition into the ion exchanger // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V.53. – P. 330.
2. Т.А. Кравченко, М.Ю. Чайка, Л.Н. Полянский и др. Электроосаждение меди в ионообменник // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42. – С. 1397.
3. М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов и др. Эффекты перколяции при электроосаждении меди в ионообменник // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – С. 857.
4. М.Ю. Чайка, Т.А. Кравченко, В.А. Крысанов и др. Электровосстановление молекулярного кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – С. 1337.

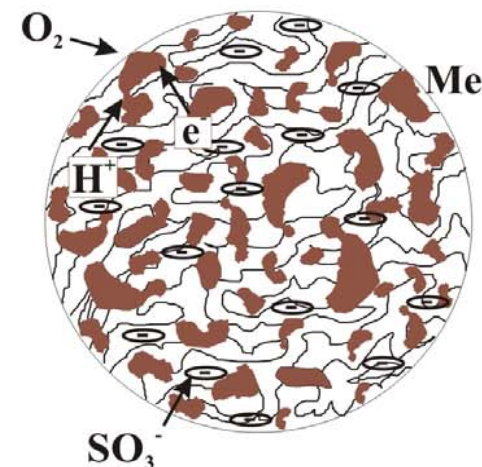
Композитные электродные наноматериалы для электрокатализа и топливных элементов



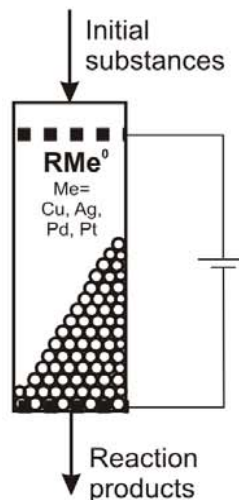
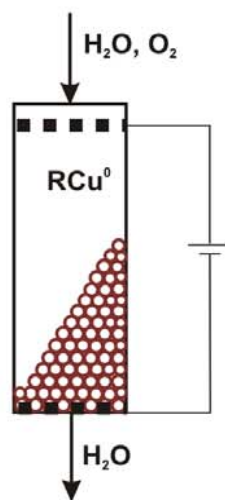
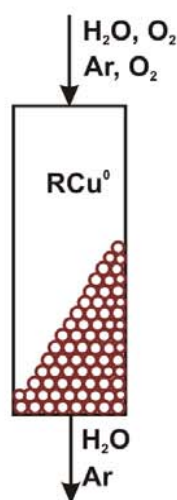
Me / Nafion / дисперсный графит



Me / Полипиррол / полистирол сульфонат (PPY/PSS)



Me / зернистый ионообменник



Практические аспекты использования металлосодержащих ионообменников

- глубокое обескислороживание воды и газов
- катализ
- электрокатализ

Металлсодержащие композиты на основе зернистых ионообменников

3



Макропористый
сульфокатионообменник
КУ-23 15/100

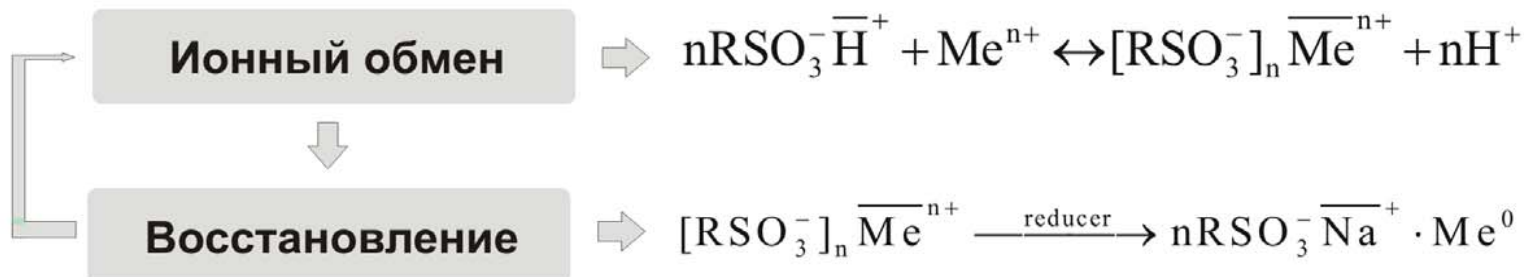


Медьсодержащий КУ-23



Серебросодержащий КУ-23

Химический синтез композитов металл-ионообменник

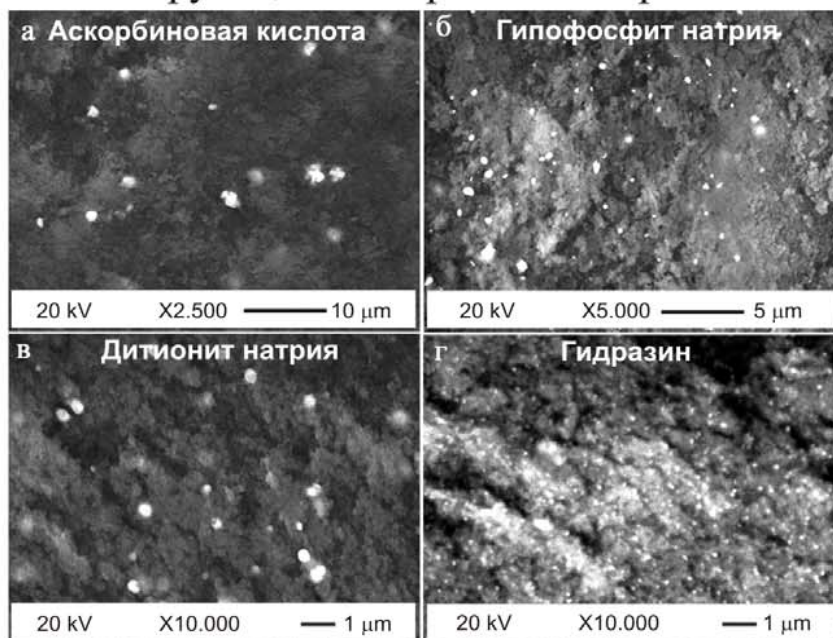


Ion exchange resin containing zero-valent metal.

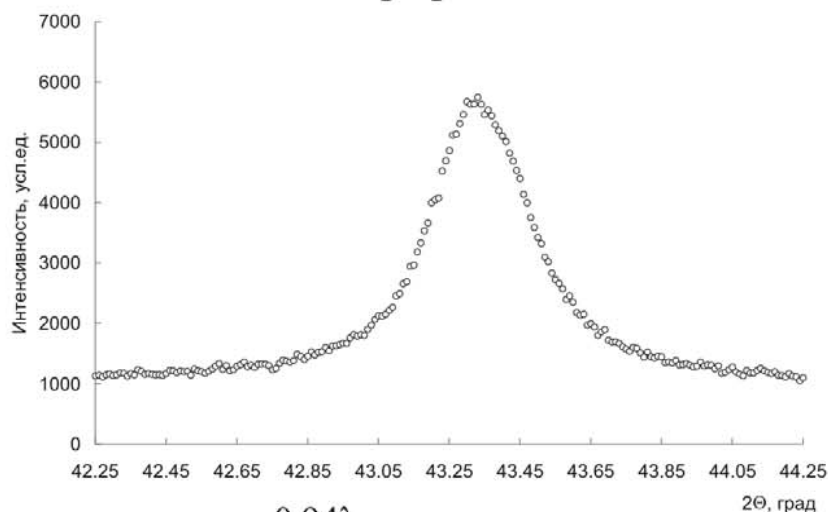
United states patent office. Ser.No. 627.007. Int. Cl. C07c 5/02. 1967.

Влияние природы восстановителя на осаждение меди в ионообменник

Сканирующая электронная микроскопия



Рентгенографический анализ



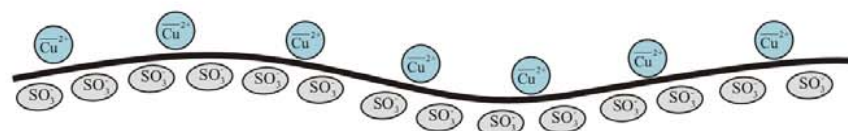
$$D = \frac{0.94\lambda}{b \cos A_0} \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

β - уширение пика, обусловленное дисперсностью

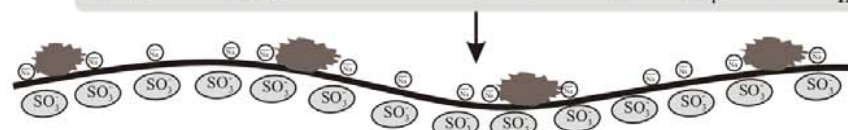
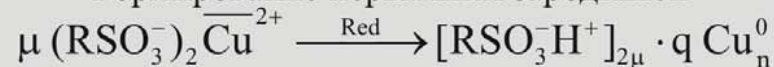


Восстановитель	E_0	Полуреакция	ε_{Cu} , ммоль/см ³	$d_{\text{Cu}}^{\text{СЭМ}}$, нм	$d_{\text{Cu}}^{\text{РГ}}$, нм
Аскорбиновая к-та	0.19	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0.3	1620	>100
Гипофосфит натрия	-0.32	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	0.1	307	>100
Дитионит натрия	-1.12	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- = 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	0.5	360	41
Гидразин	-1.15	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	0.6	110	36

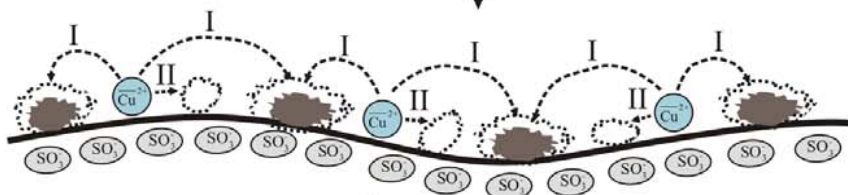
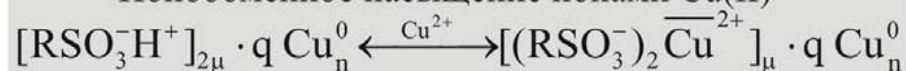
ε_{Cu} - количество меди в ионообменнике $d_{\text{Cu}}^{\text{СЭМ}}$ - размер частиц СЭМ $d_{\text{Cu}}^{\text{РГ}}$ - размер частиц РГ



Формирование первичных зародышей



Ионообменное насыщение ионами Cu(II)

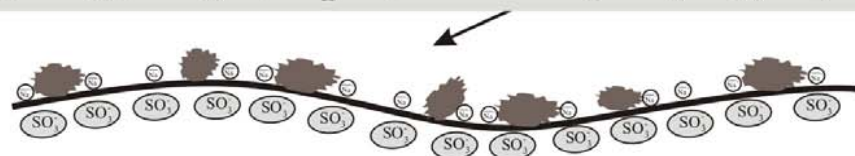
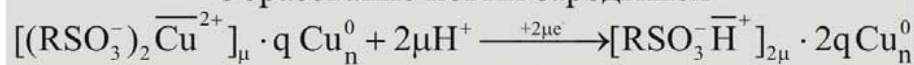


$\mu = n \cdot q$,
где q - количество частиц меди;
 n - число атомов в частице меди.

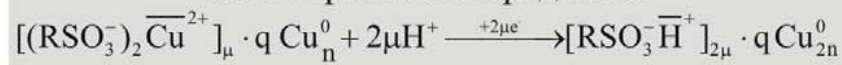
I - диффузия противоионов Cu(II)
к первичным зародышам

II - образование новых
зародышей из противоионов Cu(II)

Образование новых зародышей

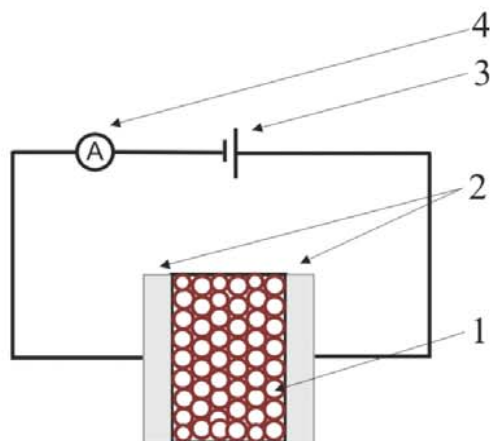


Рост первичных зародышей

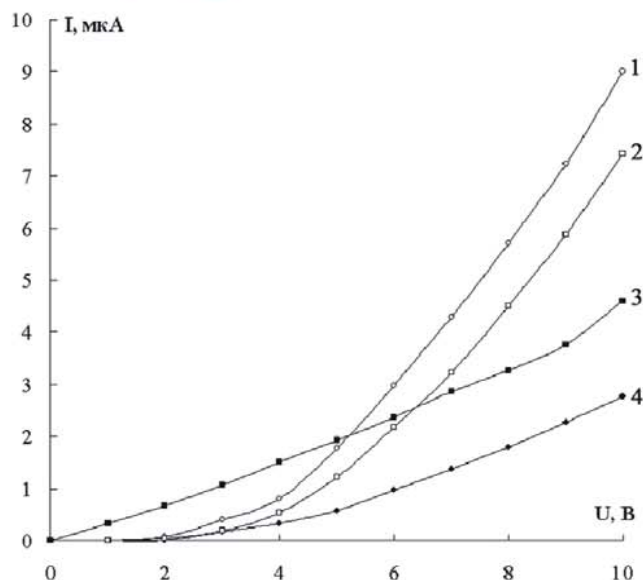


Электронная проводимость нанокompозита медь-ионообменник КУ-23

Измерение электронной проводимости



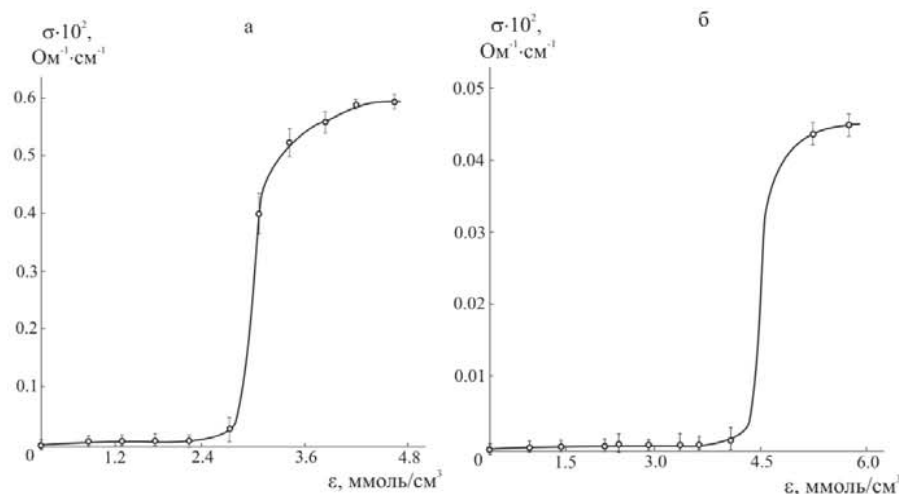
Установка для измерения электронной проводимости нанокompозита медь-ионообменник: 1 – исследуемый образец; 2 – полированные медные диски; 3 – источник тока; 4 – амперметр.



Вольтамперные характеристики композита медь-ионообменник, синтезированного различными восстановителями: 1 – аскорбиновая кислота; 2 – гидразин; 3 – дитионит натрия; 4 – гипофосфит натрия.

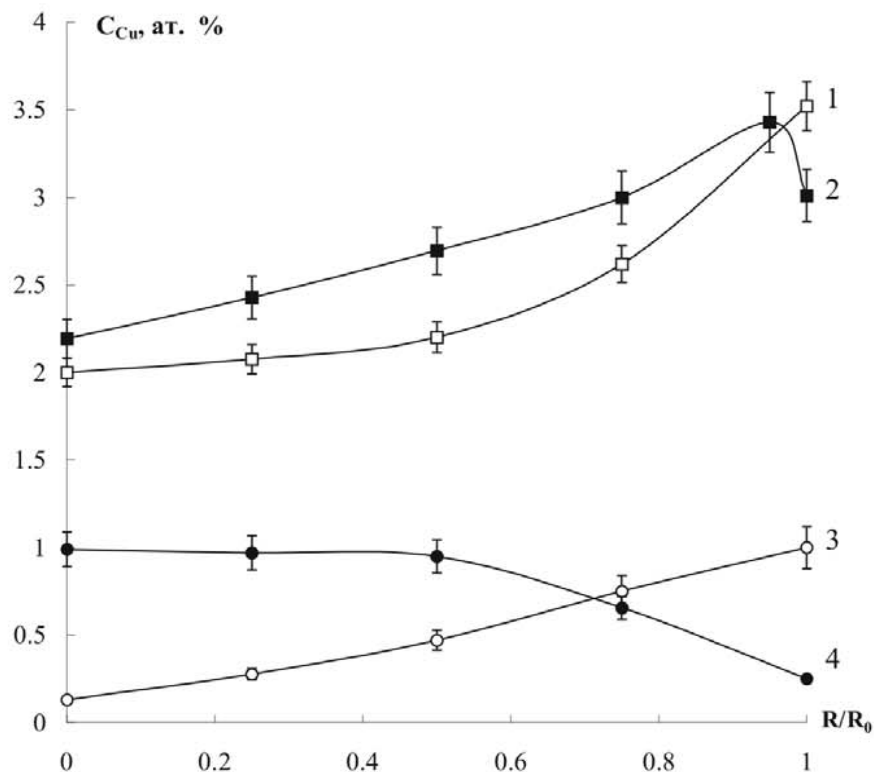
Зависимость удельной проводимости σ нанокompозита медь-ионообменник КУ-23 15/100 от содержания металла.

Дитионит натрия				Гидразин			
ε_{Cu} , ммоль/см ³	Массовая доля меди γ_{Cu}	Объемная доля меди α_{Cu}	Удельная проводимость σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	ε_{Cu} , ммоль/см ³	Массовая доля меди γ_{Cu}	Объемная доля меди α_{Cu}	Удельная проводимость σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
0.5	0.71	0.03	$9.21 \cdot 10^{-8}$	0.6	0.75	0.03	$6.01 \cdot 10^{-8}$
1.1	0.85	0.06	$5.52 \cdot 10^{-8}$	1.1	0.85	0.06	$7.38 \cdot 10^{-8}$
1.5	0.88	0.08	$1.83 \cdot 10^{-8}$	1.8	0.90	0.10	$8.70 \cdot 10^{-8}$
1.9	0.90	0.10	$1.90 \cdot 10^{-5}$	2.0	0.91	0.11	$1.16 \cdot 10^{-7}$
2.4	0.92	0.13	$4.01 \cdot 10^{-4}$	2.5	0.93	0.14	$5.82 \cdot 10^{-8}$
3.1	0.94	0.17	$4.56 \cdot 10^{-3}$	3.0	0.94	0.16	$2.22 \cdot 10^{-8}$
3.5	0.95	0.19	$5.41 \cdot 10^{-3}$	3.3	0.94	0.18	$2.70 \cdot 10^{-7}$
3.8	0.95	0.21	$5.73 \cdot 10^{-3}$	3.8	0.95	0.21	$2.52 \cdot 10^{-7}$
4.1	0.95	0.23	$6.16 \cdot 10^{-3}$	5.1	0.96	0.28	$4.12 \cdot 10^{-4}$
4.8	0.96	0.26	$6.54 \cdot 10^{-3}$	5.7	0.97	0.31	$4.20 \cdot 10^{-4}$



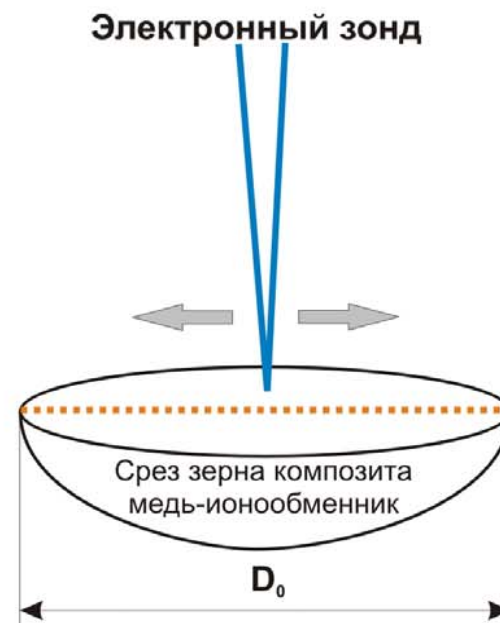
Зависимость электронной проводимости нанокompозита медь-ионообменник от количества осажденного металла: а – восстановитель дитионит натрия; б – восстановитель гидразин.

Распределение меди в зерне ионообменника КУ-23 в зависимости от природы восстановителя

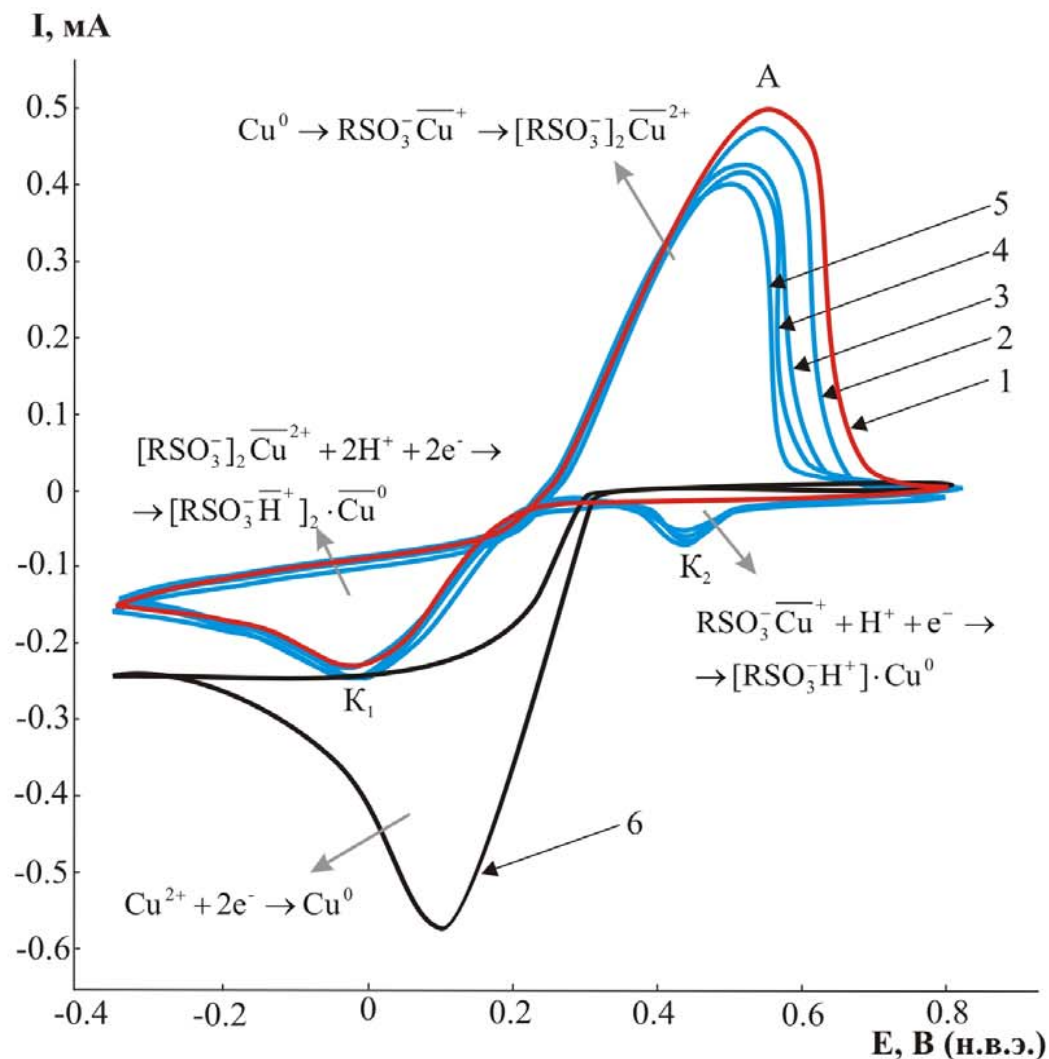


Распределение меди по объему зерна композита медь-ионообменник КУ-23 15/100, синтезированного различными восстановителями: 1 – аскорбиновая кислота; 2 – гипофосфит натрия 3 – дитионит натрия; 4 – гидразин; R_0 – радиус зерна.

Локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА)

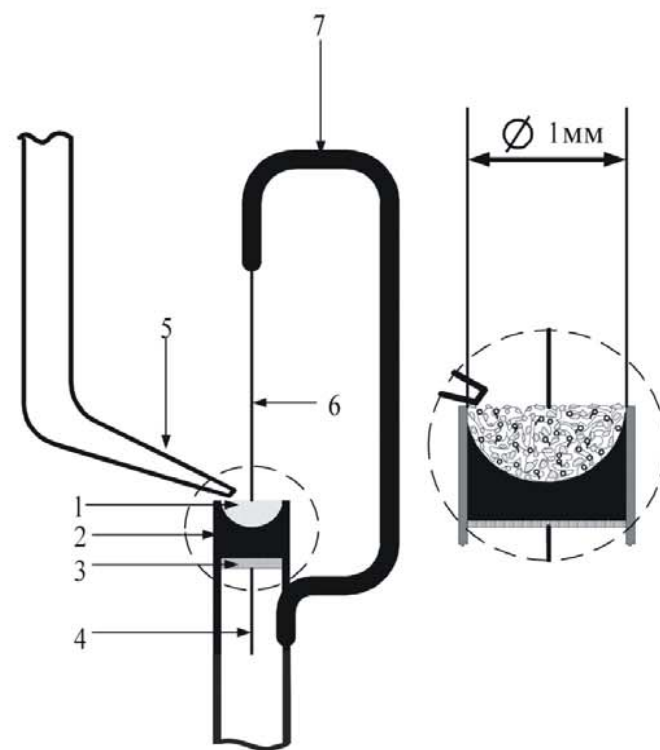


Электроосаждение меди в макропористый сульфокатионообменник КУ-23



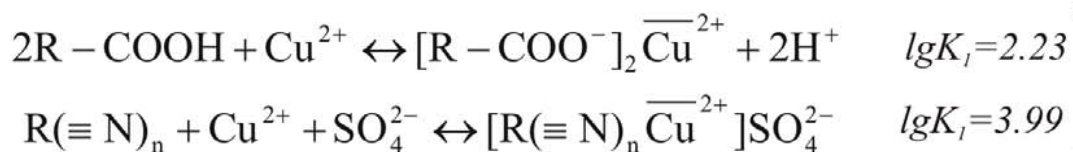
Циклические вольтамперные кривые на сульфокатионообменнике КУ-23 15/100 в Cu^{2+} -форме в растворе 0.1M H_2SO_4 . Кривая 6 соответствует электровосстановлению ионов меди (II) на графитовой подложке в растворе 0.1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M CuSO}_4$.

Рабочий электрод для поляризации одного зерна ионообменника



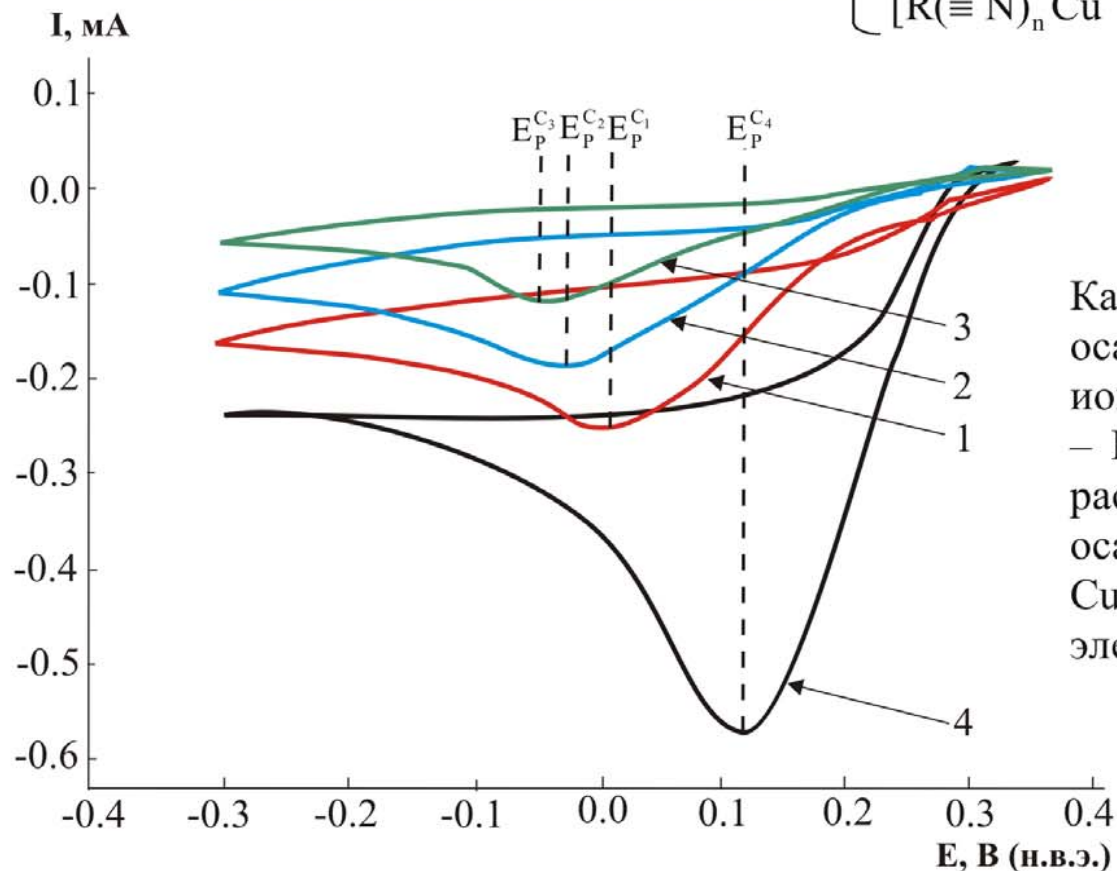
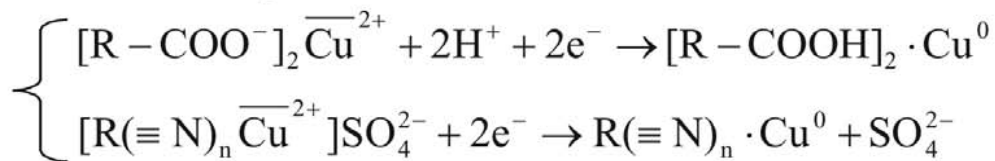
Рабочий электрод с пастовым графитовым токоподводом для поляризации среза зерна ионообменника: 1 – срез зерна ионообменника, 2 – графитовая паста, 3 – платиновый токоподвод, 4 – медная проволока, 5 – капилляр Лuggина, 6 – кварцевая нить, 7 – стеклянная трубка.

Влияние природы ионогенных групп на электроосаждение меди в ионообменник



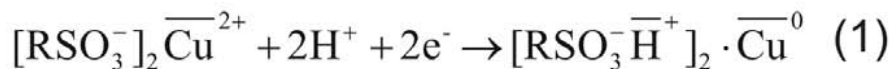
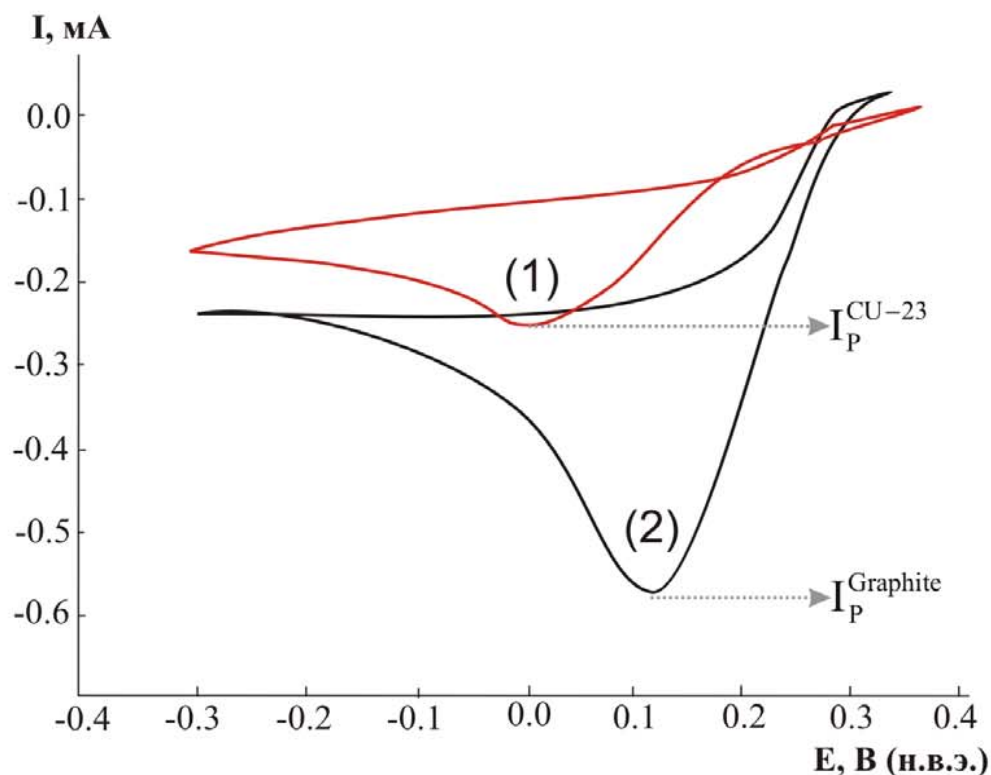
Ионный обмен

Электровосстановление



Катодные вольтамперные кривые осаждения ионов меди (II) в ионообменники: 1 – КУ-23 15/100С, 2 – Fuji PEI-CS-07, 3 – Purolite C-104 в растворе 0.1М H_2SO_4 . 4 – кривая осаждения меди из раствора 0.1М $\text{CuSO}_4 + 0.1\text{М}$ H_2SO_4 на графитовый электрод. $v = 0.01$ В/с.

Определение коэффициента диффузии меди в ионообменнике



Определение αz_a для необратимого процесса

$$E_{\text{П/2}} - E_{\text{П}} = 1,857 \frac{RT}{\alpha z_a F}$$

$$E_{\text{П}} = E^0 + \frac{RT}{\alpha z_a F} 0.78 + \frac{2.3RT}{\alpha z_a F} \lg K_a^0 - \frac{2.3RT}{\alpha z_a F} \lg \left(D \frac{\alpha z_a F}{RT} v \right)$$

Определение коэффициента диффузии

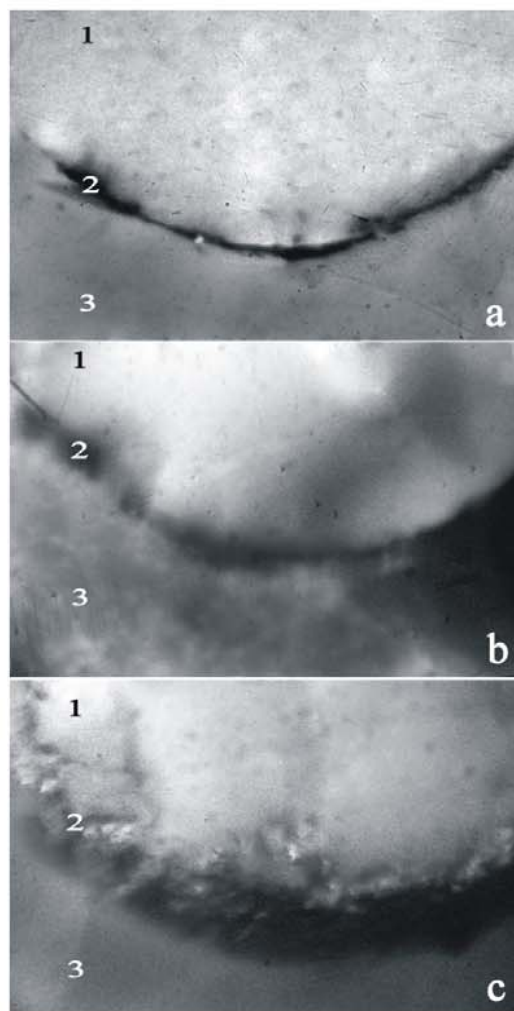
$$I_{\text{П}} = 3 \cdot 10^5 z (\alpha z_a)^{1/2} D^{1/2} S C_{\text{Ox}}^0 v^{1/2}$$

Значения коэффициента диффузии D ионов Cu^{2+} для процессов электровосстановления ионов меди на графитовой подложке и электроосаждения ионов Cu^{2+} в сульфокатионообменник КУ-23.

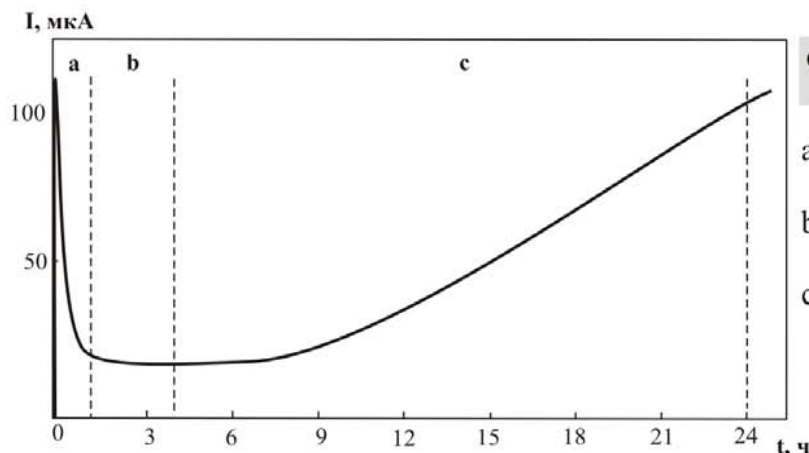
Материал для осаждения	$I_P^C \cdot 10^3, A$	$D_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^{10}, \text{m}^2/\text{s}$	$D_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 10^{10}, \text{m}^2/\text{s}$
Графитовая подложка	0.56	9.7 ± 0.6	7.5*
Катионообменник КУ-23	0.22	0.09 ± 0.01	0.15*

* данные из литературы

Потенциостатическое осаждение меди в катионообменник КУ-23



Микрофотографии среза зерна катионообменника КУ-23 15/100 при различном времени электроосаждения меди: а – 1 час; б – 4 часа; с – 24 часа из раствора $0.1\text{M CuSO}_4 + 0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E = -0.01\text{В}$.



Токовый транзистент электроосаждения меди в зерно катионообменника КУ-23 15/100. Раствор $0.1\text{M CuSO}_4 + 0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Потенциал осаждения $E = -0.01\text{В}$.

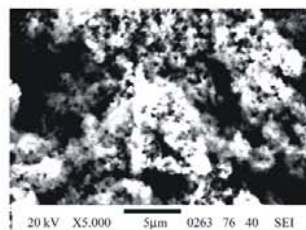
Стадии процесса электроосаждения меди в ионообменник КУ-23

- а - формирование зародышей на графитовой подложке;
- б - заполнение нанопор ионообменника медью;
- с - заполнение поверхности зерна ионообменника медью.

Импульсное осаждение меди в катионообменник КУ-23



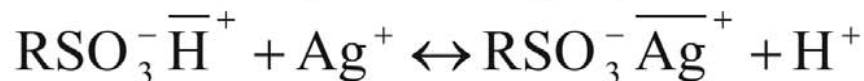
Микрофотографии среза зерна КУ-23 осажденной меди при различном потенциале импульса: а - $E_{\text{и}} = -0.37\text{В}$, б - $E_{\text{и}} = -0.73\text{В}$, в - $E_{\text{и}} = -1.77\text{В}$ (н.в.э.).



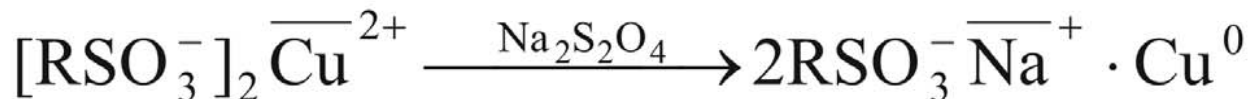
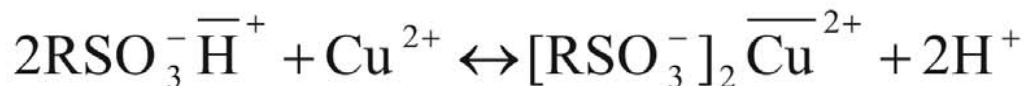
Микрофотография электроосажденной меди дендритной структуры в зерне ионообменника.

Допирование катионообменника КУ-23 металлами (Ag^0 , Cu^0)
для создания достаточной электропроводности

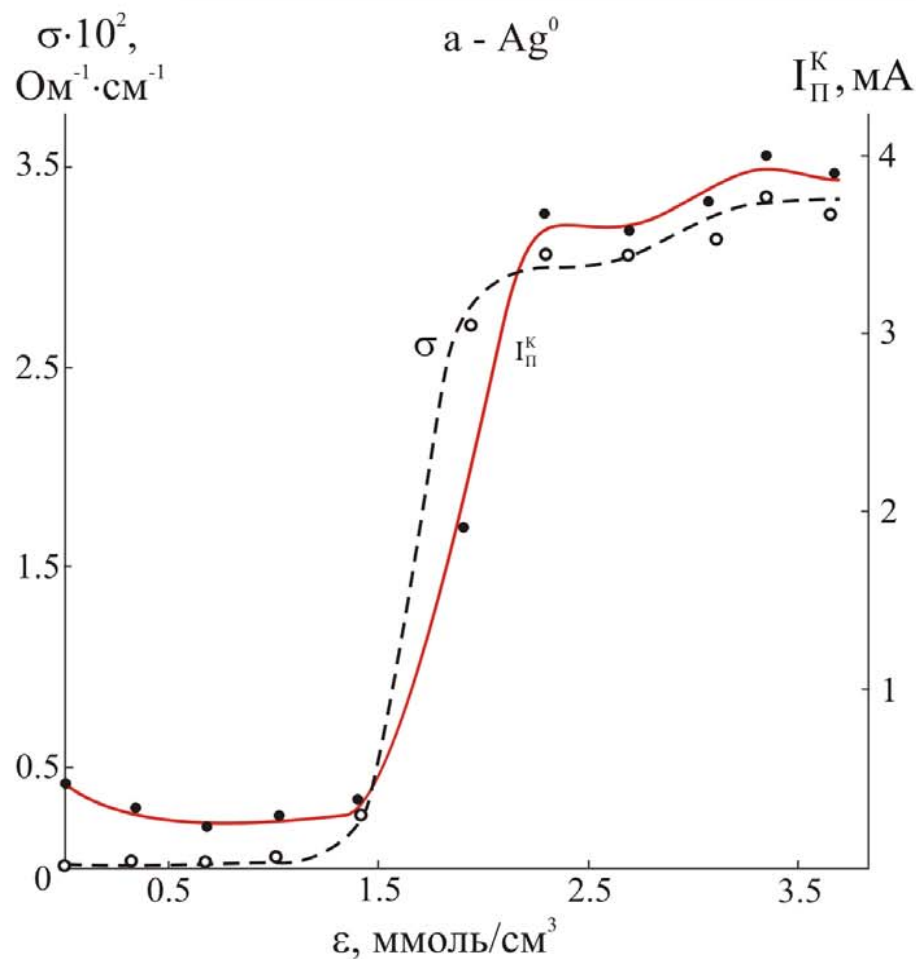
Допирование серебром



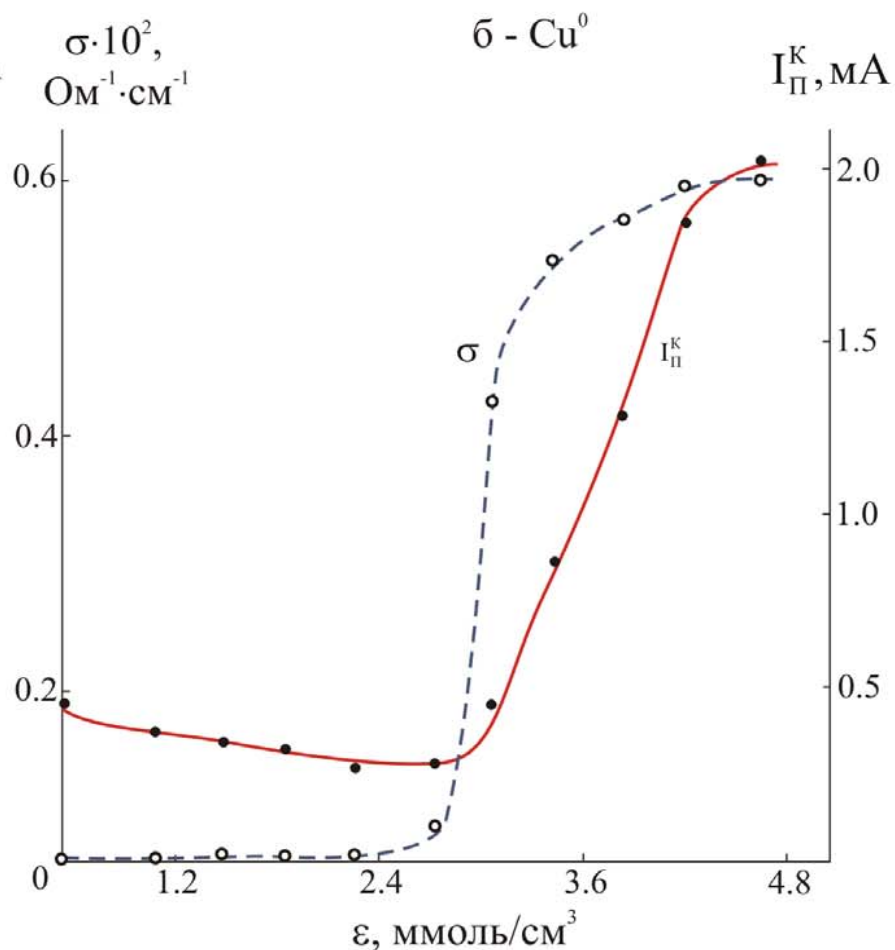
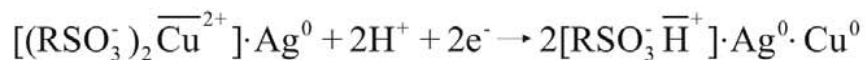
Допирование медью



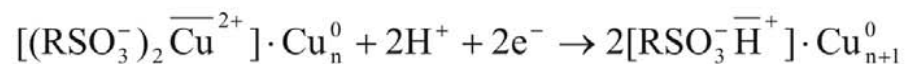
Электроосаждение меди в допированный металлами (Ag^0 , Cu^0) катионообменник КУ-23

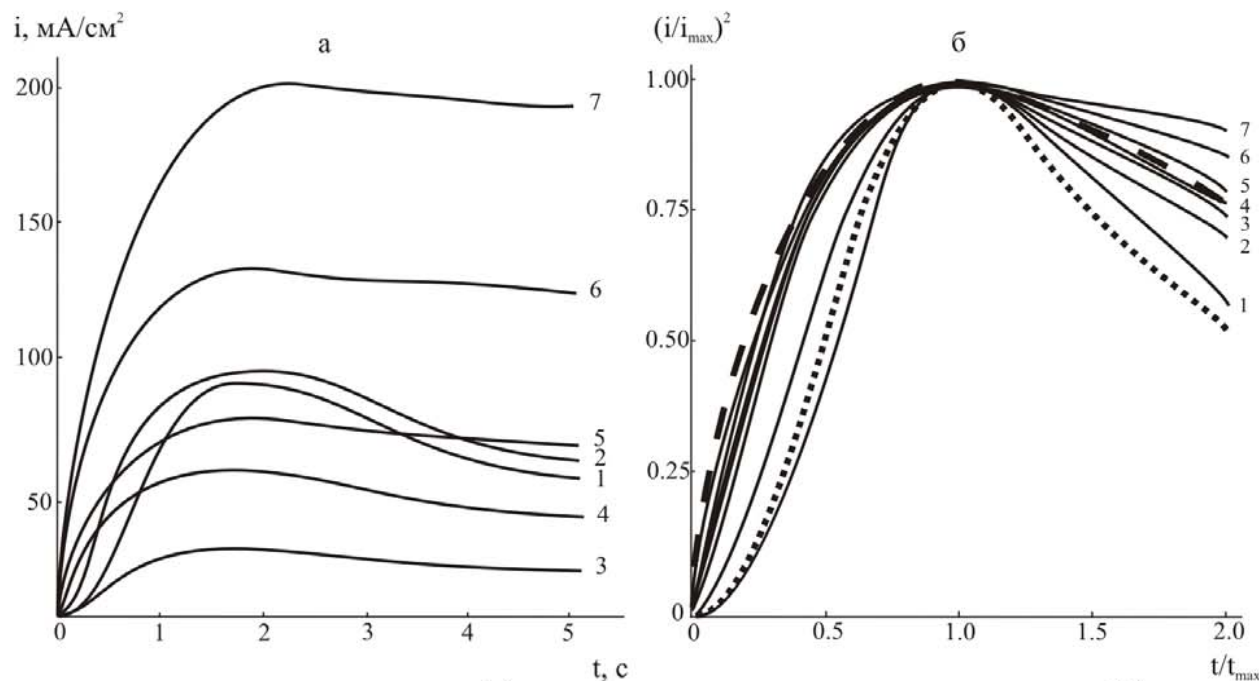


Исследуемая реакция



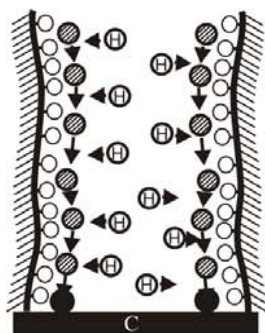
Исследуемая реакция





Начальные участки токовых транзиев (а) и нормализованные токовые транзисты (б) осаждения меди: 1 – на графитовую подложку; 2 – в сульфокатионообменник КУ-23 15/100С; 3-7 – в КУ-23 15/100С, допированный серебром (ммоль/мл) 0.20; 0.65; 1.14; 1.47; 1.87, соответственно. Теоретические кривые для мгновенного (— —) и прогрессирующего (.....) зародышеобразования. Раствор 0.1 М Na₂SO₄.

Схема процесса электроосаждения

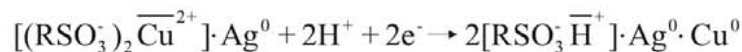


В недопированный
ионообменник



В допированный
ионообменник

Исследуемая реакция



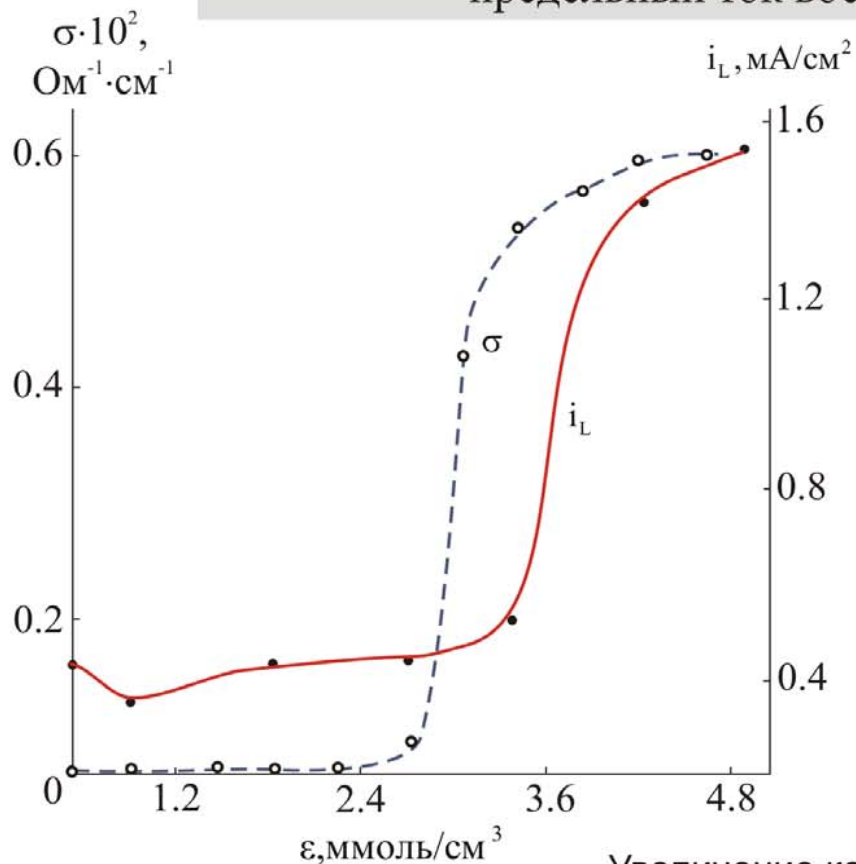
Мгновенное зародышеобразование

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2$$

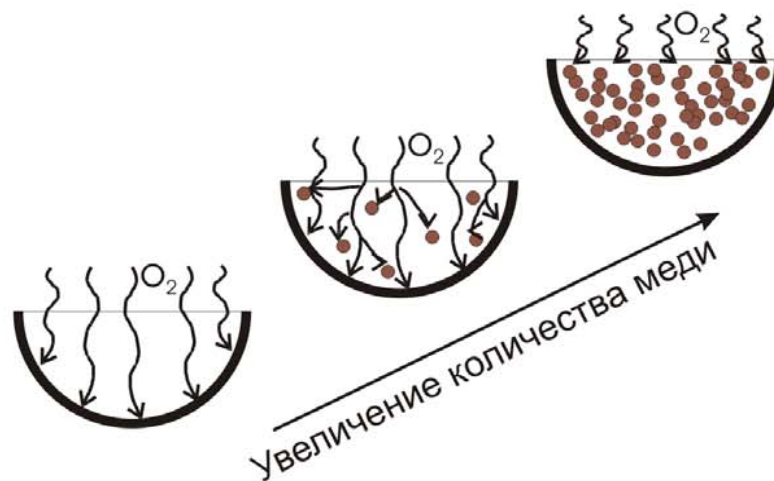
Прогрессирующее зародышеобразование

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2$$

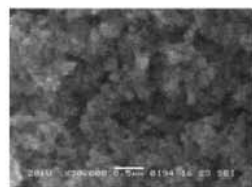
Электронная проводимость композита медь-ионообменник и предельный ток восстановления кислорода



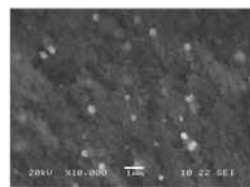
Зависимость предельного тока по кислороду и электронной проводимости допированного сульфокатионообменника КУ-23 15/100С от количества химически введенной меди.



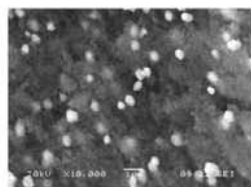
Увеличение количества меди



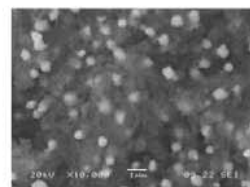
0 ммоль/см³



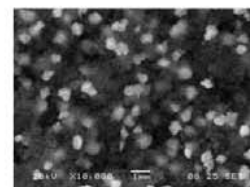
0.47 ммоль/см³



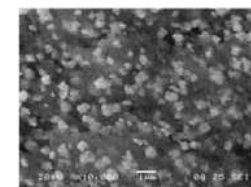
1.49 ммоль/см³



2.41 ммоль/см³

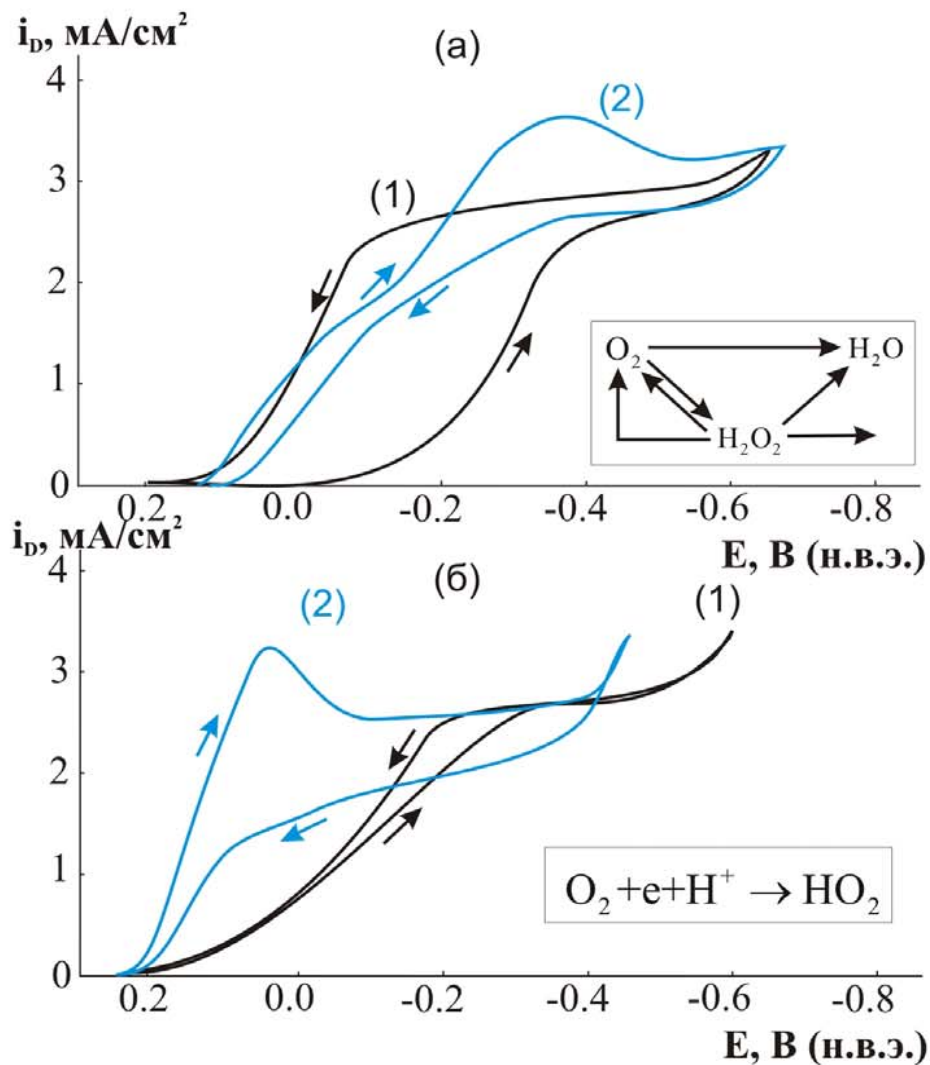


3.48 ммоль/см³



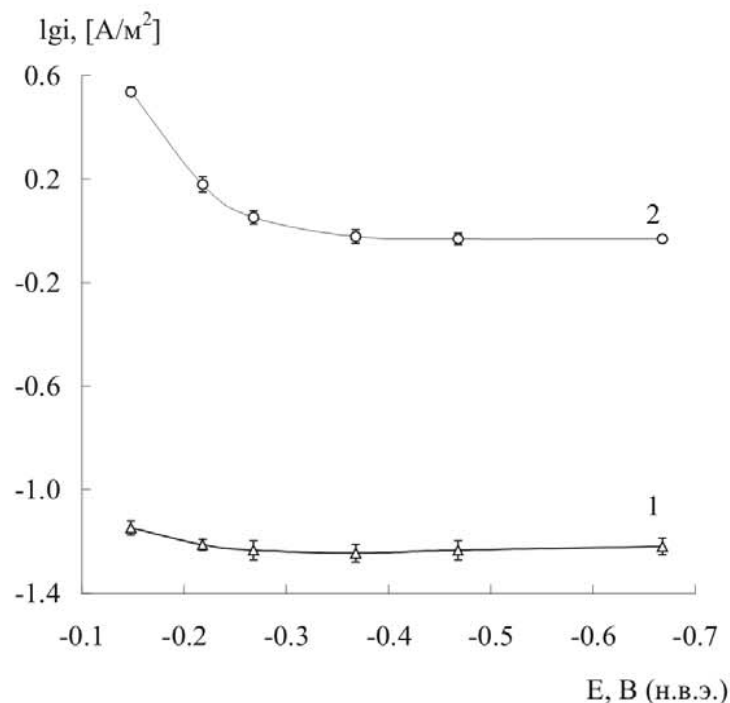
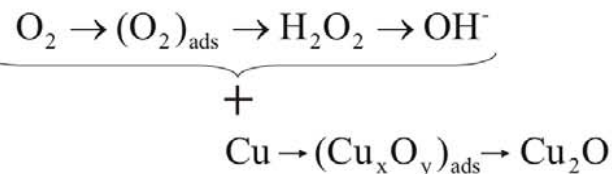
4.75 ммоль/см³

Электровосстановление молекулярного кислорода на компактной меди и нанокompозите медь-ионообменник КУ-23



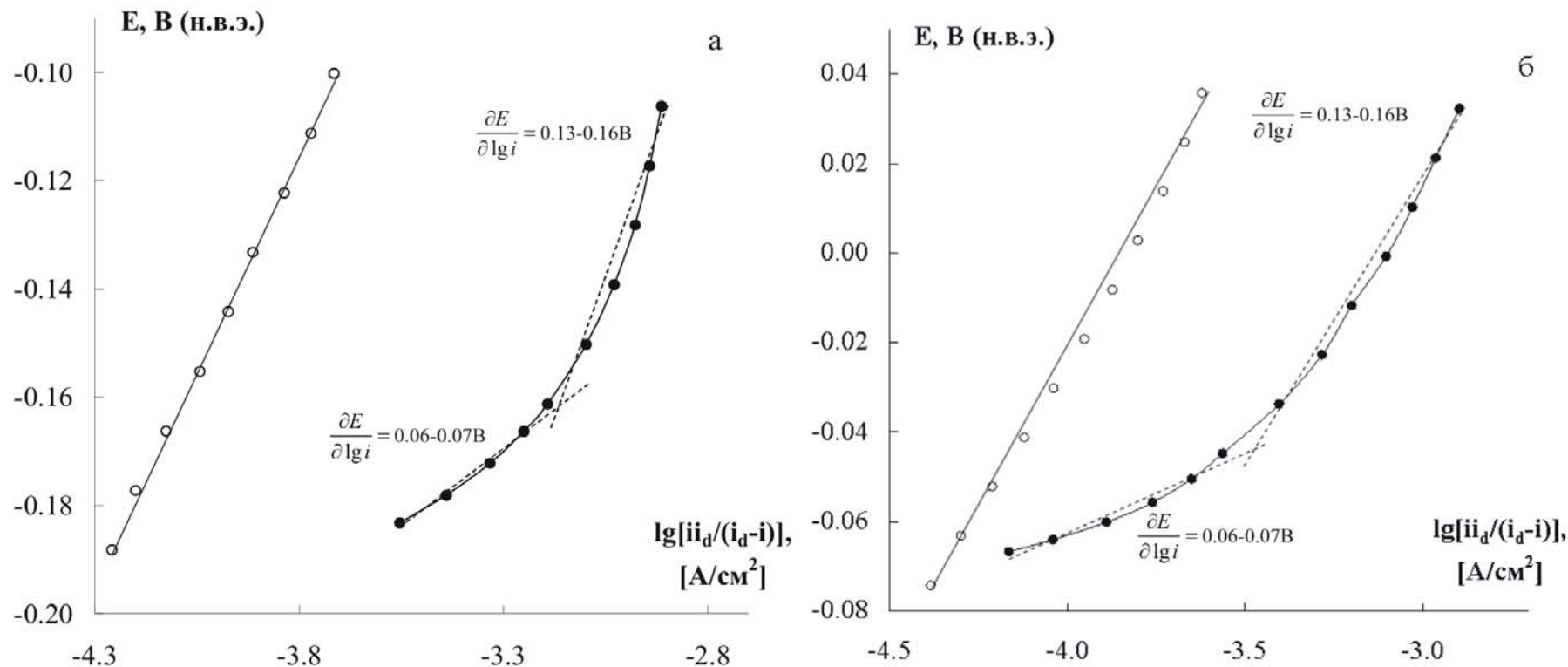
Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на медном электроде (1) и зерне композита медь-ионообменник (2) при 0.002В/с. 600 об/мин. а - 0.1М Na₂SO₄; б - 0.1М H₂SO₄

Скорость саморастворения композита наноструктурная медь- ионообменник



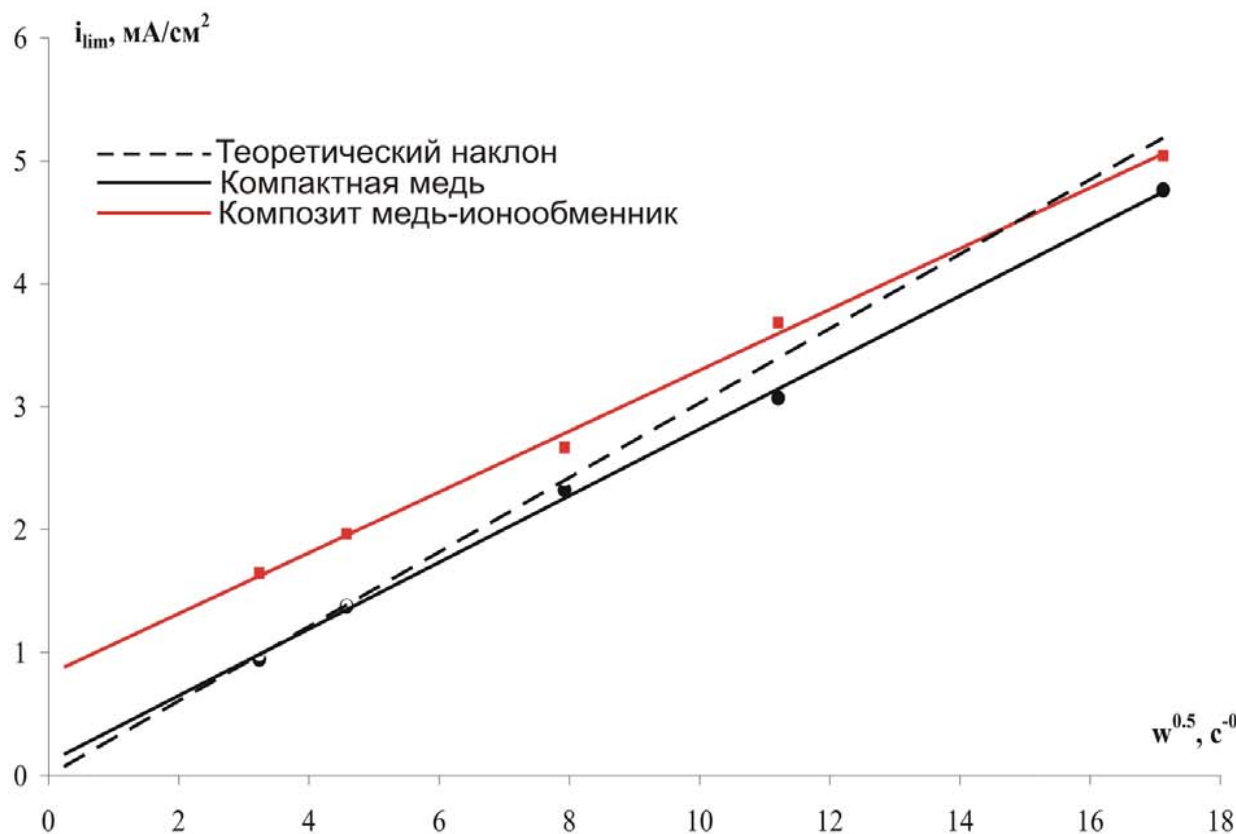
Скорость растворения компактного медного электрода (1) и нанокompозита медь-ионообменник в насыщенном кислороде 0.1М NaOH. $\omega=600$ об/мин.

Электровосстановление молекулярного кислорода на компактной меди и нанокompозите медь-ионообменник КУ-23



Табелевские зависимости для токов восстановления кислорода в растворах 0.1M H₂SO₄ (а) и 0.1M Na₂SO₄ (б): 1 – компактный медный электрод; 2 - композит Cu⁰·КУ-23 в H⁺- и Na⁺-формах соответственно раствору.

Зависимость предельного тока электровосстановления кислорода на зерне нанокompозита от скорости вращения электрода



$$i_{lim} = 0.62nFD^{2/3}u^{-1/6}cw^{1/2}$$

$$n = 4$$

$$D = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{c}$$

$$u = 1.01 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{c}$$

$$c = 0.78 \text{ ммоль / л}$$

Теоретический наклон

$$0.302 \text{ mA c}^{1/2} \text{ рад}^{-1/2} \text{ см}^{-2}$$

Компактная медь

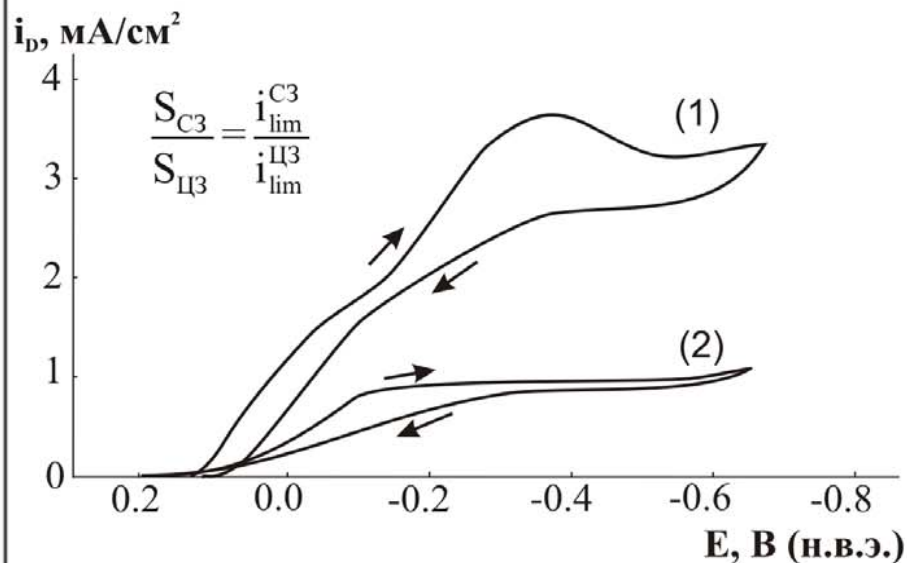
$$0.271 \text{ mA c}^{1/2} \text{ рад}^{-1/2} \text{ см}^{-2}$$

Композит Си-ионообменник

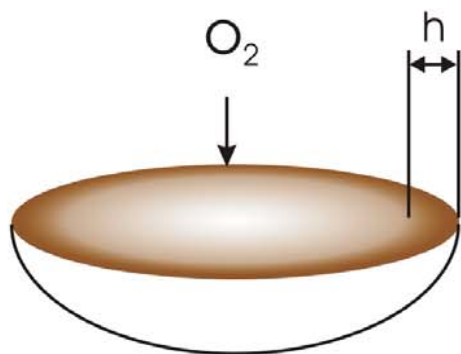
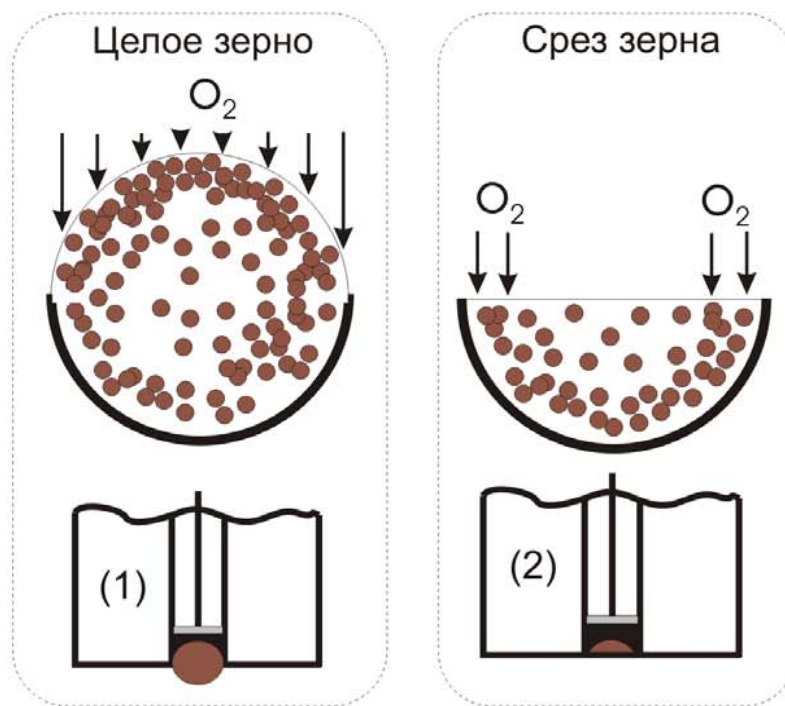
$$0.247 \text{ mA c}^{1/2} \text{ рад}^{-1/2} \text{ см}^{-2}$$

Зависимость предельного диффузионного тока электровосстановления молекулярного кислорода ($E = -0.498 \text{ В}$) от скорости вращения дискового электрода. Раствор $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

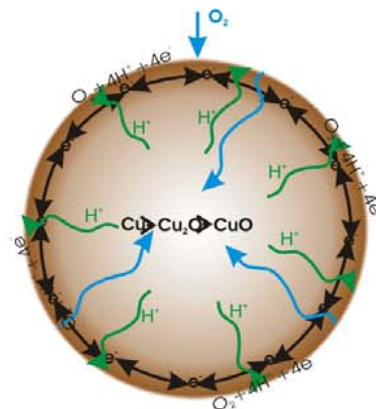
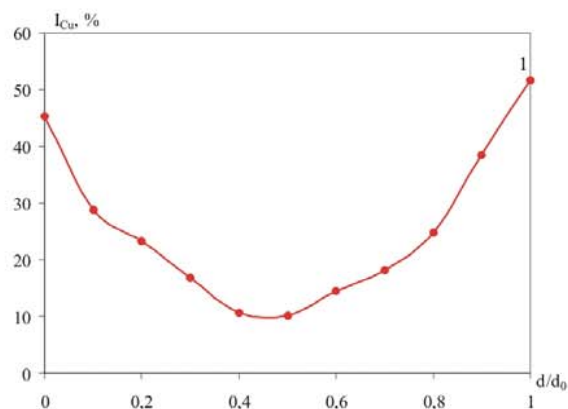
Зона электрохимической активности нанокompозита медь-ионообменник КУ-23



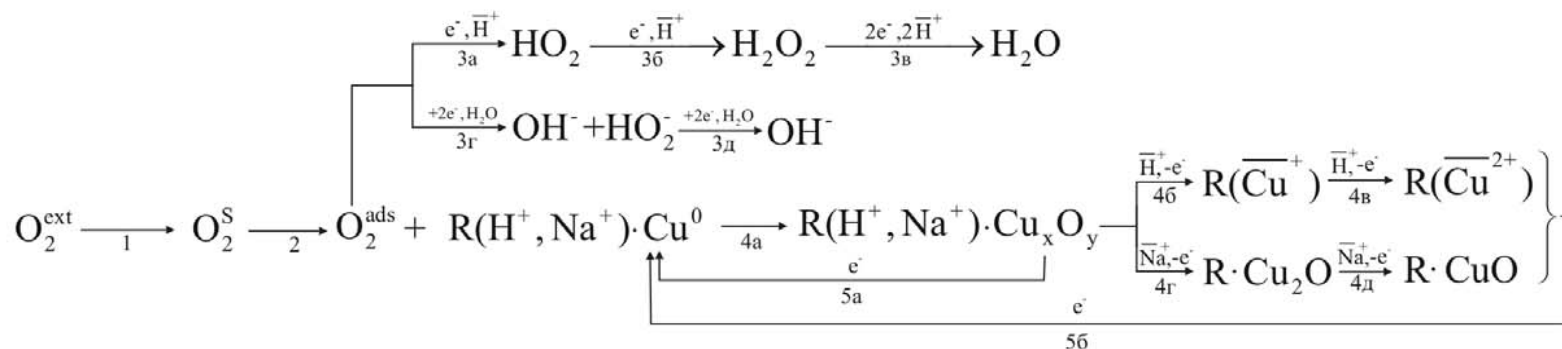
Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на целом зерне (1) и срезе зерна (2) композита медь-ионообменник в 0.1M Na₂SO₄ при 0.002В/с. 600 об/мин.



$h=0.13\text{мм}$ (20%)



Электровосстановление молекулярного кислорода на нанокompозите медь-ионообменник КУ-23



где O_2^{ext} - кислород в объеме раствора; O_2^{S} - кислород в приэлектродном слое; O_2^{ads} - адсорбированные молекулы кислорода; Cu^0 - частицы наноструктурной меди; R – ионообменная матрица; $\bar{\text{H}}^+$, $\bar{\text{Na}}^+$, $\bar{\text{Cu}}^+$, $\bar{\text{Cu}}^{2+}$ - противоионы.

Перспективы работы

1. Возможность регулирования размера частиц металла в ионообменной матрице позволит исследовать размерные эффекты в электрохимическом отклике нанокompозитной электродной системы.

2. Выявленные эффекты перколяции электронной проводимости и электрохимической активности позволяют прогнозировать переход из каталитически активного состояния в электрокаталитически активное.

2. Высокорастворимая поверхность нанокompозита медь-ионообменник определяет перспективы использования данного материала в электрокаталитических реакциях (окисление глюкозы, восстановление нитратов и нитробензола).