

НАНОРАЗМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА¹

© 2023 г. Т. А. Кравченко^а, *, В. А. Крысанов^а, И. А. Головин^а

^аВоронежский государственный университет, Химический факультет,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: krav280937@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.07.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Выявлена роль первичного (размер частиц) и вторичного (содержание частиц в материале) размерных эффектов металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении кислорода. С этой целью получены металл-ионообменные зернистые нанокompозиты с различным размером и содержанием частиц металла (Cu) на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы (Lewatit K 2620) в виде сферических зерен. Рентгенографически установлено, что базовые частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер. Обнаружена особенность, согласно которой при повторяющихся циклах химического осаждения частиц металла в поры ионообменной матрицы возрастают как емкость ϵ , так и радиус r_0 частиц. В связи с этим первичный и вторичный эффекты оказываются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс $f = \epsilon/r_0$. С увеличением емкости он растет до определенного предельного значения, что связано с перколяционным переходом от отдельных кластеров металла к коллективным ассоциатам. Соответственно, удельное количество восстановленного кислорода также достигает постоянной величины. Процесс электровосстановления кислорода выходит на квазистационарный режим.

Ключевые слова: наночастицы металлов, ионообменная матрица, нанокompозит, кислород, электровосстановление, наноразмерные эффекты

DOI: 10.31857/S0424857023030052, **EDN:** HWQUUO

ВВЕДЕНИЕ

Реакции химического и электрохимического восстановления кислорода на наночастицах металлов являются основополагающими в химических источниках электроэнергии, каталитических реакторах и электролизерах для деоксигенации воды и предотвращения коррозии [1–7]. Наночастицы, как правило, термодинамически неустойчивы и могут образовывать агломераты. Чтобы избежать данного процесса, используется наиболее перспективный метод синтеза наночастиц в матрице ионообменного материала, в порах которой частицы изолированы друг от друга. При этом снижается поверхностное натяжение, приводящее к агрегации частиц [8].

Размер и содержание наночастиц металлов обуславливают химическую и электрохимическую активность композиционных материалов на их основе. Размер определяет количество не-

скомпенсированных поверхностных и приповерхностных связей, содержание – коллективные взаимодействия частиц [9, 10]. Размер частиц платины в полиэлектролитных гелях существенно зависит от природы восстановителя (боргидрид натрия, гидразин). Отмечается немонотонная зависимость скорости реакции от числа атомов в частице. Авторами выдвигаются различные причины, обычно связанные с конкретными системами.

Так, известно [11], что в ходе электровосстановления кислорода происходит возрастание на 100 мВ потенциала полуволны и токов обмена в 3 раза на дисперсном золоте, осажденном в полимерную пленку Nafion. Наблюдаемые закономерности авторы связывают с изменением электронной структуры d -подуровня поверхностных атомов. Единая волна восстановления при pH 3–9 обусловлена ускорением восстановления пероксида водорода. В то же время специфическая активность не зависит от содержания палладия, но уменьшается с уменьшением размера палладиевых нанокубов, а массовая активность возрастает

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 27.06.–03.07.2022.

с уменьшением размера [12]. Также отмечается 4-электронный механизм, как и на объемном палладии. Различное поведение частиц разного размера связывается с неодинаковой степенью пассивации лигандами [13], положительный и отрицательный размерный эффект отмечен за счет металлической и неметаллической форм кластеров [14], возрастание количества палладия является причиной роста размера кристаллитов в хитозановых полых волокнах [15].

В ходе изучения каталитической активности медных наночастиц, которые осаждались на ионообменную пленку полимера, был предложен механизм двухстадийного процесса переноса двух электронов на электроде, состоящем из ионообменной матрицы Nafion с осажденными частицами меди и пленочной оболочки из стеклоуглерода (Cu_{nano}/Nf/GC). Такой электрод имеет более высокую стабильность для восстановления кислорода в нейтральном растворе, что, по мнению авторов, может найти применение в топливных элементах [16].

Изучение реакции электрохимического восстановления молекулярного кислорода проводили в [17] на композите, который содержал дисперсный металл (Ag, Cu) – ионообменная мембрана МФ-4СК – активный уголь Norit 30, методом вращающегося дискового электрода. Было выявлено увеличение числа участвующих в реакции электронов при переходе от компактного графитового электрода к электроду, покрытому пленочным металлсодержащим композитом. На основании рассчитанной плотности предельного диффузионного тока в пленке композита сделан вывод о вкладе не только внешней диффузии, но и стадии внутренней диффузии кислорода.

Особое внимание обращено на новые нанокompозиты металл–макропористый ионообменник [18]. Наши исследования электрохимического восстановления кислорода на наночастицах меди в макропористой ионообменной матрице показали четкую зависимость от первичного размерного эффекта – размера частиц металла [19]. Также обнаружен перколяционный эффект электронной проводимости нанокompозитов, и на этой основе определена важная роль вторичного размерного эффекта – коллективного взаимодействия наночастиц. Вторичный размерный эффект открыл новые возможности металл-полимерных нанокompозитов – быть электрохимически активными материалами [20].

Цель настоящего исследования состояла в выявлении взаимосвязи первичного (размер частиц) и вторичного (содержание частиц) размерных свойств медь-ионообменных нанокompозитов и воздействия ее на скорость электровосстановления кислорода.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики ионообменника [21]

Марка	Lewatit K 2620
Функциональные группы	R–SO ₃ ⁻ H (сульфоукислота)
Ионообменная емкость, мэкв/дм ³	1.9
Диаметр пор, нм	41
Объем пор, см ³ /г	0.45
Площадь поверхности, м ² /г	33
Структура	Макропористая
Матрица	Сшитый полистирол

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

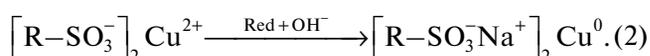
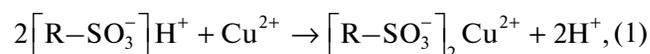
Химическим осаждением металла получены металл-ионообменные зернистые нанокompозиты (НК) с различным содержанием и размером частиц металла (Cu) на основе макропористой сульфокатионообменной матрицы (Lewatit K 2620) в виде сферических зерен.

Ионообменной матрицей для получения металлсодержащих нанокompозитов служил макропористый сильнокислотный сульфокатионообменник Lewatit K 2620 (Германия). Основные характеристики Lewatit K 2620 приведены в табл. 1.

Перед синтезом медьсодержащих нанокompозитов сухая матрица Lewatit K 2620 доводилась до состояния предельного набухания выдерживанием в 2 М растворе NaCl в течение суток. Затем проводили кислотно-основное кондиционирование [22], состоящее в последовательной обработке ионообменника Lewatit K 2620 в динамических условиях растворами с постепенно уменьшаемыми концентрациями HCl и NaOH. После каждого пропускания раствора кислоты/щелочи ионообменник промывался дистиллированной водой до нейтрального значения pH.

Синтез нанокompозита медь–катионообменник Lewatit K 2620 осуществлялся динамическим методом. Для исключения воздействия градиента концентрации восстановителя по высоте колонны применяли небольшие колонки и объем зерен, не превышающий 10 см³, а также низкие скорости пропускания растворов (рис. 1).

Процесс синтеза НК, содержащих дисперсную медь, можно рассматривать как процесс осаждения меди из раствора с последующим ее восстановлением [5]:



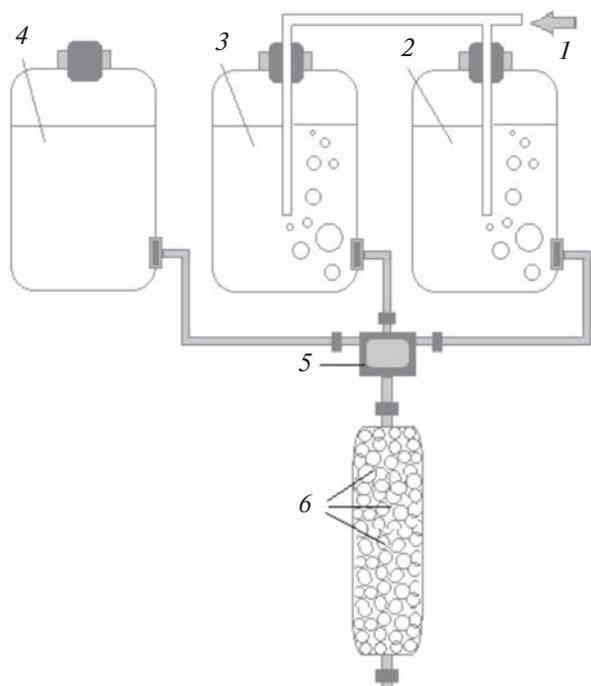


Рис. 1. Схема установки для синтеза нанокompозита медь-сульфокатионообменник: 1 — ток аргона, 2 — дистиллированная вода, 3 — раствор насыщения, 4 — раствор восстановителя, 5 — трехходовый кран, 6 — колонка с зернами подготовленного ионобменника.

Первый этап (1) — насыщение ионобменной смолы ионами металла. Раствор насыщения (0.375 M CuSO_4) пропускали через слой зерен снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч . Количество расходуемого раствора находится в соотношении $5 : 1$ к объему смолы. После каждого цикла насыщения ионобменник отмывали от необменно поглощенного электролита дистиллированной водой сверху вниз со скоростью 10 м/ч .

Второй этап (2) — восстановление ионов металла до металлического состояния. Ионобменник, содержащий противоионы металла, обрабатывали свежеприготовленным раствором восстановителя $0.35 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в щелочной среде (0.63 M NaOH). Раствор пропускали снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч . Соотношение объема раствора восстановителя к объему зерен $8 : 1$. После каждого цикла восстановления ионобменник так же отмывали дистиллированной водой сверху вниз со скоростью 10 м/ч .

Числом циклов обработки N регулировалось количество металлической меди в ионобменнике. Вода и растворы кислоты заранее в течение ча-

са и во время пропускания через колонку с материалом обескислороживали в токе аргона (Ar) во избежание окисления нанокompозита (рис. 1).

Емкость по металлу (окислительно-восстановительная емкость) определялась комплексонометрическим титрованием ионов меди, полученных при растворении меди в 1 см^3 нанокompозита в 10% -ной азотной кислоте, в аммиачном буфере с мурексидом в качестве индикатора.

Размер частиц диспергированного металла устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Получение рентгенограмм проводили на дифрактометре Thermo ARL X-TRA (Швейцария) с MoK_α -излучением, в интервале углов $2\theta = 15^\circ - 40^\circ$ методом сканирования по точкам с шагом 0.05° и временем накопления 3 с . В качестве эталона использовали медный порошок. Исследования по радиальному распределению частиц металла в зерне ионобменника проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония).

Данные по синтезу приведены в табл. 2. В зависимости от числа циклов осаждения меди меняется емкость нанокompозита по меди и базовый размер частиц меди.

Рентгенографически выявлено, что базовые частицы осажденного металла имеют наномасштабный размер. В зависимости от числа циклов осаждения размеры частиц осажденного металла изменяются в среднем в пределах $18 - 32 \text{ нм}$ (табл. 1). Микроскопически отмечено образование ассоциатов базовых частиц размером порядка $100 - 200 \text{ нм}$. Радиальное распределение частиц металла в нанокompозите указывает на градиент концентрации. Концентрация частиц повышается от центра к периферии зерна в среднем на 30% . Содержание наночастиц металла (емкость нанокompозита по металлу) находится в зависимости от числа циклов осаждения и составляет примерно $1 - 10 \text{ мэкв/см}^3$ для $1 - 10$ циклов. Размер частиц несколько увеличивается (в $1.5 - 2$ раза) с ростом числа циклов осаждения.

Кинетику и динамику электровосстановления кислорода исследовали на сплошном зернистом слое нанокompозита (рис. 2). Установка состояла из двух анодных отделений с платиновыми анодами и центрального катодного отделения, разделенных мембранами МК-40. Катод представлял собой зернистый слой пористого медь-ионобменного нанокompозита с токоподводом из тонкой медной проволоки. Анодные отделения содержали зернистый ионобменник необходимой ионной формы. Катионообменные мембраны обеспечивали электропроводность и направленный перенос образующихся на анодах ионов водорода из анодных камер в катодную. Высота слоя нанокompозита в деоксигенаторе составляла $L = 6 \times 10^{-2} \text{ м}$, сечение слоя $S = 1.2 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, объем

Таблица 2. Емкость ϵ , размер частиц меди d и количество поглощенного кислорода Q нанокomпозитом $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K 2620}(\text{Na}^+)$ из воды. Условия эксперимента: сила поляризующего тока 7.5 мА, время $t = 5$ ч

Количество циклов осаждения меди N	Емкость по меди ϵ , мЭкв/см ³	Размер частиц меди d , нм	$f \times 10^{-7}$, мЭкв/см ⁴	Q , ммоль/см ³ НК [19]
1	1.04 ± 0.06	18 ± 6	0.116	0.097
3	3.50 ± 0.05	21 ± 8	0.333	0.099
5	5.40 ± 0.07	21 ± 7	0.514	0.110
6	6.68 ± 0.07	23 ± 8	0.581	–
7	7.81 ± 0.06	25 ± 8	0.625	0.111
10	9.38 ± 0.08	32 ± 9	0.586	0.114

Обозначения: r_0 – радиус частиц меди, f – наноразмерный комплекс.

загрузки $V = 7.2 \times 10^{-6}$ м³. Вода, насыщенная кислородом воздуха, пропусклась через электролизер снизу вверх с линейной скоростью $u = 0.32 \times 10^{-2}$ м/с.

Поляризацию проводили от источника питания Б5-47 (Россия) постоянным током I . Концентрацию окислителя фиксировали анализатором кислорода АКПМ-01 (Россия). Концентрация кислорода в дистиллированной воде поддержива-

лась постоянной в течение всего опыта путем непрерывного аэрирования воды атмосферным воздухом.

Для выбора значения поляризующего тока использовали подход, изложенный нами ранее [4]. В его основу положены представления о внешне-диффузионном переносе кислорода и плотности предельного диффузионного тока по кислороду.

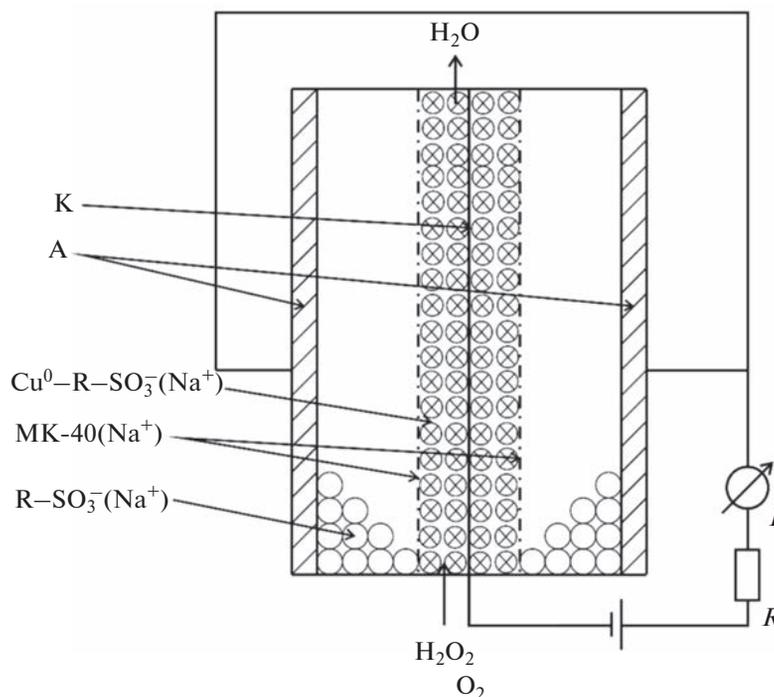


Рис. 2. Схема сорбционно-мембранного электролизера с насадкой нанокomпозита в катодной камере для электровосстановления кислорода, растворенного в воде: К – проволочный медный катод, $\text{Cu}^0\text{-R-SO}_3^-(\text{Na}^+)$ – насыпной слой нанокomпозита; А – платиновые аноды, $\text{R-SO}_3^-(\text{Na}^+)$ – насыпные слои сульфокатионообменника; МК-40 – катионообменная мембрана, I – амперметр, R – переменное сопротивление.

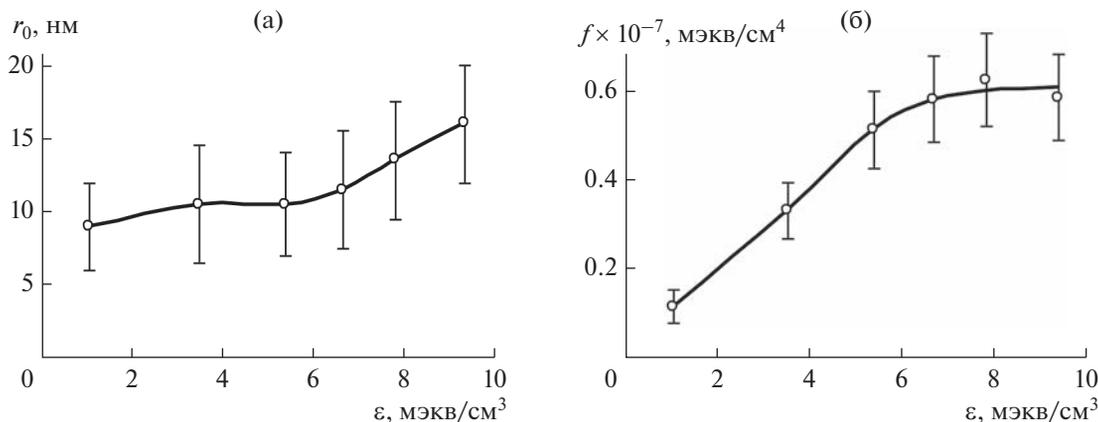


Рис. 3. Зависимость размера частиц r_0 (а) и размерного комплекса f (б) от емкости ϵ меди в нанокompозите $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$.

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

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

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

$$I_{\text{com}} = nFSuc_0, \quad (4)$$

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

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

где χ — коэффициент наполнения колонки зернами; $i_{\text{lim}}(0)$ — плотность предельного диффузионного тока по кислороду на входе в зернистый слой; R_0 — радиус зерна НК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из экспериментальных данных по емкости и размерам наночастиц меди в полученных медь-ионообменных нанокompозитах (табл. 2) просматривается определенная закономерность: с ростом числа циклов ионообменного насыщения—химического осаждения возрастает емкость, а также одновременно растет и размер частиц меди. Значения размеров частиц меди в зависимости от ее емкости в нанокompозитах приведены на рис. 3а. Выявлено, что с повышением емкости ϵ возрастает радиус частиц r_0 . В связи с этим первичный и вторичный размерные эффекты оказы-

ваются взаимосвязанными в общий наноразмерный комплекс $f = \epsilon/r_0$. С увеличением числа циклов осаждения растет комплекс (рис. 3б). Однако такая закономерность свойственна композитам до определенного предельного значения комплекса, свыше которого достигается практически постоянный уровень, что связано с переходом от отдельных кластеров металла к коллективным ассоциатам. Предельное значение наноразмерного комплекса соответствует перколяционному переходу к электронной проводимости всего материала [5].

Далее рассмотрим экспериментальные данные по поглощению композитами растворенного в воде кислорода (табл. 2) с учетом наноразмерного комплекса. Данные получены при поляризации постоянным током, составляющим от предельного внешнедиффузионного по кислороду значения $I/I_{\text{lim}} = 0.45$. Предельным считается внешнедиффузионный по кислороду ток в части зернистого слоя на выходе из колонки, где концентрация кислорода была наименьшей. Параллельно росту наноразмерного комплекса f наблюдается повышение количества Q поглощенного кислорода, после чего изменения обоих факторов становятся малы (рис. 4). Нормирование Q на величину f , включающую одновременно емкость и размер частиц металла, четко определяет перколяционную область значений емкости, начиная с которой удельное количество поглощенного кислорода остается практически постоянным.

Следовательно, в случае электрохимической поляризации целесообразным является выбор размерных свойств металлического компонента в нанокompозите на уровне перколяционного значения. В конкретно исследованной системе медь—ионообменный нанокompозит ему соответствуют размер частиц 23 ± 8 нм и емкость 6 ± 1 мкВ/см³. Далее нанокompозит с емкостью $\epsilon =$

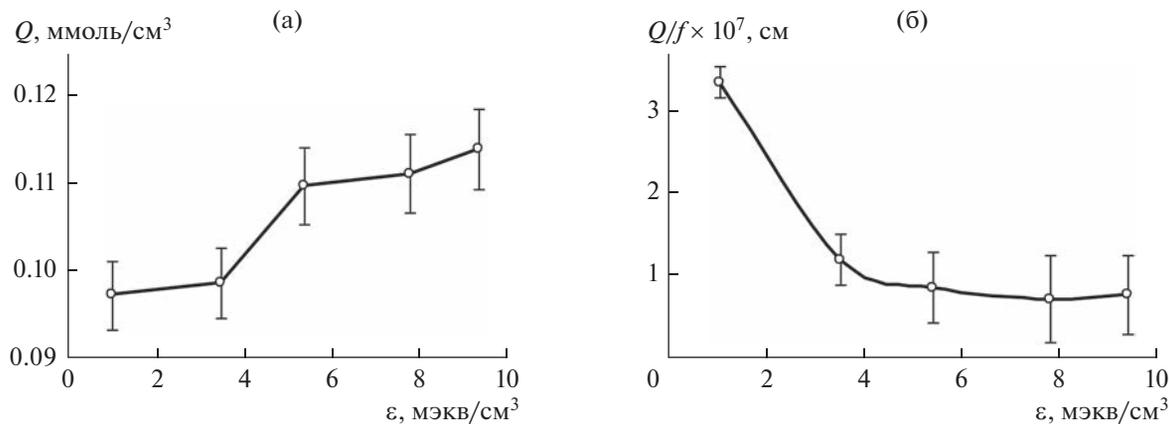


Рис. 4. Количество поглощенного кислорода Q , нормированное на объем композита (а) и на наноразмерный комплекс f (б), в зависимости от емкости ϵ по меди для $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$.

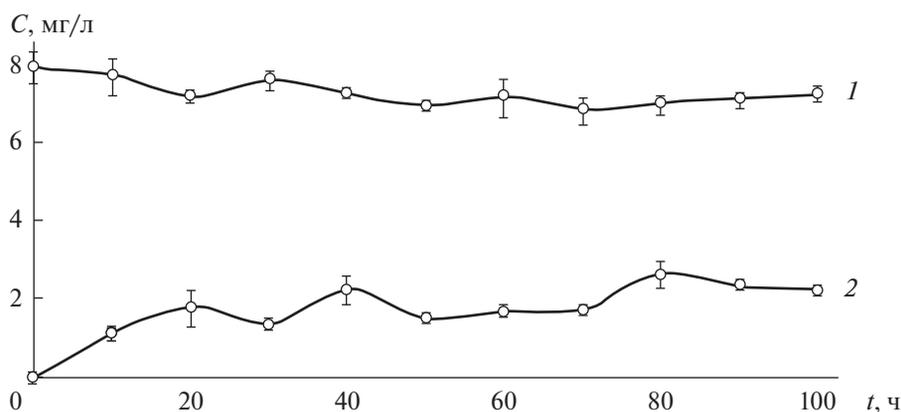


Рис. 5. Кинетические зависимости концентрации растворенного в воде кислорода на входе C_0 (1) и на выходе C (2) из катодно поляризуемого зернистого слоя нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$. Условия эксперимента: $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.68 \text{ мЭкВ/см}^3$, $I = 21 \text{ мА}$, $I_{\text{lim}} = 21 \text{ мА}$.

6.68 мЭкВ/см³ поляризовали предельным внешне-диффузионным по кислороду током, чтобы максимально использовать возможности внешнего тока ($I/I_{\text{lim}} = 1$). На рис. 5 представлены зависимости от времени концентрации кислорода C на входе и выходе из зернистого слоя нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K 2620}(\text{Na}^+)$. Первоначально отмечается существенное снижение концентрации на выходе. В последующем она несколько возрастает и постепенно достигает практически постоянного значения.

По данным о концентрации кислорода построены кинетические зависимости количества Q поглощенного кислорода из воды зернистым слоем нанокompозита. Превышение фактической скорости процесса над фарадеевской составляющей свидетельствует о протекании параллельных маршрутов восстановления кислорода (рис. 6). Из приведенных данных следует, что поглощение кислорода происходит как за счет электровосста-

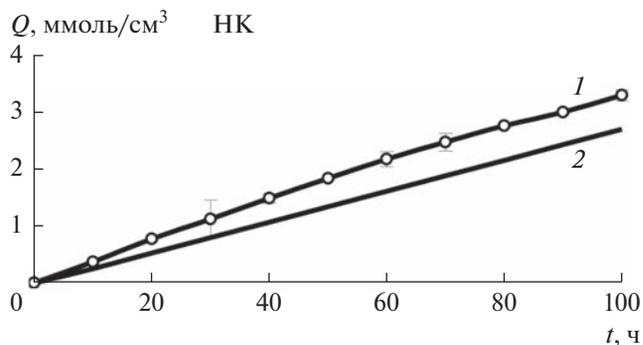


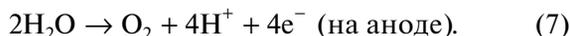
Рис. 6. Кинетическая зависимость количества поглощенного кислорода Q из воды зернистым слоем нанокompозита $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$. Условия эксперимента: $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 6.68 \text{ мЭкВ/см}^3$, $I = 21 \text{ мА}$, $I_{\text{lim}} = 21 \text{ мА}$. Кривая 1 – общее количество поглощенного кислорода; 2 – количество кислорода, восстановленного током.

Таблица 3. Экспериментальные данные по поглощению растворенного в воде кислорода зернистым слоем нанокompозита Cu⁰-Lewatit K 2620. Условия эксперимента: высота зернистого слоя $L = 6$ см, сечение $S = 1.2$ см², скорость протока воды $u = 0.33$ см/с, $I = 21$ мА. Время эксперимента 100 ч

Емкость НК по меди ϵ , мэкв/см ³	Размер частиц меди d , нм	Предельный ток I_{lim} , мА	Количество поглощенного O ₂ Q , ммоль	Количество восстановленного O ₂ по закону Фарадея Q , ммоль	Концентрация O ₂ C/C_0 при $t = 100$ ч
6.68 ± 0.07	23 ± 1	21	23.7 ± 3.0	19.4	0.32 ± 0.02

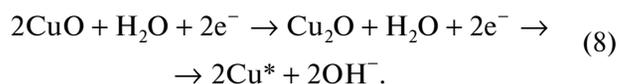
новления кислорода, так и за счет его химического восстановления наночастицами меди, которое составляет довольно значительную долю, несмотря на предельные условия поляризации, соответствующие концентрации кислорода в воде на выходе из зернистого слоя.

Процесс электровосстановления кислорода происходит в катодной камере с насыпным зернистым слоем нанокompозита (рис. 2). Часть кислорода восстанавливается электрохимически за счет тока, взаимодействуя с ионами водорода, которые поступают из анодной камеры через катионообменную мембрану:



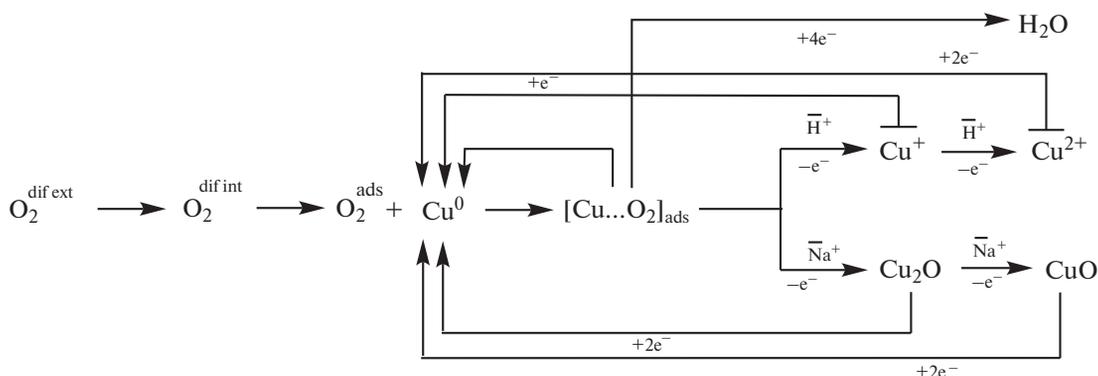
Химическое восстановление кислорода из воды происходит за счет окисления наночастиц меди. Также возможно последующее электровосстановление оксидов меди до металлической меди с дальнейшим повторением цикла восстановления кислорода [18], о чем свидетельствуют нарушенные

пространственные границы химических реакций окисления меди на срезах зерен нанокompозита. При катодной поляризации образовавшиеся оксиды меди наряду с кислородом могут принимать участие в катодном процессе, восстанавливаясь за счет тока до наночастиц свежеевостановленной химически активной меди Cu*,



Таким образом, в режиме предельного диффузионного тока основной вклад вносит стадия электрохимического восстановления кислорода на поверхности зерен нанокompозита (табл. 3). Оставшийся кислород довосстанавливается за счет окисления наночастиц меди до оксида меди(I).

Помимо внешней и внутренней диффузии кислорода, образования хемосорбционного комплекса и его окисления в отсутствие поляризации, учитываются электрохимические стадии восстановления адсорбированного кислорода и окисленных медных центров:



Учитывая высокую химическую активность наночастиц меди, можно допустить ее участие в автокаталитическом химическом восстановлении кислорода, в котором окисленные частицы

меди непрерывно катодно регенерируются с образованием свежеевостановленных активных центров. В основной период скорость окисления наночастиц соизмерима со скоростью их элект-

тросвосстановления, за счет чего устанавливается автокаталитический квазистационарный режим поглощения кислорода в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате многократных циклов ионообменного насыщения и химического восстановления меди одновременно с увеличением емкости происходит укрупнение частиц. Для совокупной характеристики размерных факторов металлического компонента целесообразно введение нового наноразмерного комплекса $f = \varepsilon/r_0$ композитов, учитывающего одновременно первичный и вторичный размерные эффекты.

2. Установлено, что с увеличением количества циклов химического осаждения металла в ионообменную матрицу наноразмерный комплекс f достигает предельного значения, свыше которого практически вклад его в скорость электровосстановления не меняется. На этом основании целесообразным является выбор размерных свойств металлического компонента в нанокompозите на уровне перколяционного значения, обусловленного скачкообразным изменением электронной проводимости при переходе от отдельных кластеров металла к взаимосвязанным их ассоциатам.

3. В основе наблюдаемых явлений лежат сопряженные процессы ионного переноса, сорбции, электрохимического и химического восстановления кислорода, химического окисления и электрохимического восстановления наночастиц меди. Часть кислорода поглощается за счет реакции электровосстановления на частицах меди, в основном на поверхности зерен нанокompозита, а часть — за счет автокаталитической химической реакции кислорода с электрорегенерируемыми наночастицами металла в объеме зерен нанокompозита. За счет постоянной электрогенерации ионов водорода и наночастиц меди, необходимых для восстановления кислорода, устанавливается квазистационарный режим сорбции кислорода из воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 20-08-00404а) за поддержку.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farzad, E., *Nanocomposites: new trends and developments*, Books on Demand, 2016. 503 p.

2. Shahinpoor, M., *Ionic Polymer Metal Composites (IPMCs). Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles*, Royal Society of Chemistry, 2016. 429 p.

3. Хорольская, С.В., Полянский, Л.Н., Кравченко, Т.А., Конев, Д.В. Кооперативные взаимодействия наночастиц металла в ионообменной матрице с растворенным в воде кислородом. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 6. С.1002. [Khorolskaya, S.V., Polyanskiy, L.N., Kravchenko, T.A., and Konev, D.V., Cooperative interactions of metal nanoparticles in the ion-exchange matrix with oxygen dissolved in water, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2014, vol. 88, no. 6, p.1000.]

4. Кравченко, Т.А., Золотухина, Е.В., Чайка, М.Ю., Ярославцев, А.Б. *Электрохимия нанокompозитов металл–ионообменник*, М.: Наука, 2013. 361 с. [Kravchenko, T.A., Zolotukhina, E.V., Chaika, M.Yu., and Yaroslavtsev, A.B. *Electrochemistry of nanocomposites metal–ion exchanger* (in Russian), Moscow: Nauka, 2013. 361 p.]

5. Кравченко, Т.А., Полянский, Л.Н., Калинин, А.И., Конев, Д.В. *Нанокompозиты металл–ионообменник*, М.: Наука, 2009. 391 с. [Kravchenko, T.A., Polyanskiy, L.N., Kalinichev, A.I., and Konev, D.V. *Nanocomposites metal–ion exchanger* (in Russian), Moscow: Nauka, 2009. 391 p.]

6. Kravchenko, T.A., Khorolskaya, S.V., Polyanskiy, L.N., and Kipriyanova, E.S., *Investigation of the mass transfer process in metal – ion exchanger*, In book *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application*, Ed. Wang, X. N.Y.: Nova Science Publishers, 2013. p. 329–348.

7. Volkov, V.V, Kravchenko, T.A, and Roldughin, V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 5, p. 465.

8. Новикова, С.А., Ярославцев, А.Б. Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 6. С. 887. [Novikova, S.A. and Yaroslavtsev, A.B., Synthesis and transport properties of membrane materials with metal particles of copper and silver, *Sorption and chromatographic processes*, 2008, vol. 8, no. 6, p. 887.]

9. Сергеев, Г.Б. *Нанохимия*. М.: МГУ, 2007. 336 с. [Sergeev, G.B., *Nanochemistry*(in Russian), Moscow: MSU, 2007. 336 p.]

10. Ростовщикова, Т.Н., Смирнов, В.В., Кожевин, В.М., Явсин, Д.А., Гуревич, С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами. *Рос. нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47. [Rostovshchikova, T.N., Smirnov, V.V., Kozhevina, V.M., Yavsin, D.A., and Gurevich, S.A., Intercluster interactions in catalysis by nanoscale particles, *Russ. nanotechnology* (in Russian), 2007, vol. 2, nos. 1–2, p. 47.]

11. Трипачев, О.В., Тарасевич, М.Р. Размерный эффект в электровосстановлении кислорода на золоте в широком диапазоне pH. *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. С. 835. [Tripachev, O.V. and Tarasevich, M.R., Dimensional effect in electroconduction of oxygen on gold in a wide pH range, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2013, vol. 87, p. 820.]

12. Erikson, H., Lusi, M., Sarapuu, A., Tammeveski, K., Solla-Gullon, J., and Feliu, J.M., Oxygen electroreduction on carbon-supported Pd nanotubts in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 188, p.301.
13. Lu, Y. and Chen, W., Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction, *J. Power Sources*, 2012, vol. 107, p. 107.
14. Cuenya, B.R. and Behafarid, F., Nanocatalysis: size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity, *Surface Sci. Reports*, 2015, vol. 70, p. 135.
15. Sarkar, S., Guibal, E., Quignard, F., and Sen Gupta, A.K., Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.*, 2012, vol. 14, p. 715.
16. Selvaraju, T. and Ramaraj, R., Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction, *J. Phys.*, 2005, vol. 65, no. 4, p. 713.
17. Горшков, В.С., Захаров, П.Н., Полянский, Л.Н., Чайка, М.Ю., Кравченко, Т.А., Крысанов В.А. Композиты ионообменной мембраны МФ-4СК с наночастицами металлов и активным углем Norit 30 в реакции электровосстановления кислорода. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 4. С. 601. [Gorshkov, V.S., Zakharov, P.N., Polyansky, L.N., Chaika, M.Yu., Kravchenko, T.A., and Krysanov, V.A., Composites of the MF-4SK ion exchange membrane with metal nanoparticles and Norit 30 activated carbon in the reaction of oxygen electroconduction, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2014, vol. 14, no. 4, p. 601.]
18. Фертикова, Т.Е., Фертиков, С.В., Исаева, Е.М., Крысанов, В.А. Кравченко, Т.А. Новые нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021. Т. 23. № 43. С. 614. [Fertikova, T.E., Fertikov, S.V., Isaeva, E.M., Krysanov, V.A., and Kravchenko, T.A., New nanocomposites for deep deoxygenation of water, *Condensed Matter and Interphases* (in Russian), 2021, vol.23, no. 43. p. 614.]
19. Кравченко, Т.А., Шевцова, Е.А., Крысанов, В.А. Наноразмерные эффекты металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении растворенного в воде кислорода. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 5. С.630. [Kravchenko, T.A., Shevtsova, E.A., and Krysanov, V.A., Nanoscale effects of metal-ion-exchange composites in electrochemical reduction of oxygen dissolved in water, *Sorption and chromatographic processes*, 2021, vol. 21, no. 5, p. 630.]
20. Кравченко, Т.А., Вахнин, Д.Д., Придорогина, В.Е., Шафрова, М.Ф. Электрохимическая активность металл-ионообменных нанокompозитов. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С.1524. [Kravchenko, T.A., Vakhnin, D.D., Pridorogina, V.E., and Shafrova, M.F., Electrochemical Activity of Metal-Ion Exchanger Nanocomposites, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1251.]
21. Информация о продукте Lewatit K 2620. Режим доступа: http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf (дата обращения: 10.07.2022). [Product Information Lewatit K 2620. Access mode: http://filtroxrus.ru/uploads/files/smoly_LEWATIT/K%202620-RUS.pdf (accessed: 10.07.2022)].
22. Селеменов, В.Ф., Славинская, Г.В., Хохлов, В.Ю., Иванов, В.А., Горшков, В.И., Тимофеевская, В.Д. *Практикум по ионному обмену*. Учеб. пособие. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. 160 с. [Selemenev, V.F., Slavinskaya, G.V., Khokhlov, V.Yu., Ivanov, V.A., Gorshkov, V.I., and Timofeevskaya, V.D. *Workshop on ion exchange* (in Russian). Study guide. Voronezh: Voron. State Univer. Publ. House, 2004. 160 p.]