

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 57, номер 6, 2021

---

---

|   |     |
|---|-----|
| Изучение механизма формирования пассивирующего слоя при электрохимическом окислении сульфида меди(I)<br><i>О. В. Нечвоглад, С. М. Пикалов</i>   | 323 |
| Многокомпонентные платиносодержащие электрокатализаторы в реакциях восстановления кислорода и окисления метанола<br><i>В. С. Меньщиков, С. В. Беленов, И. Н. Новомлинский, А. Ю. Никулин, В. Е. Гутерман</i>                    | 331 |
| Селективное анодное растворение сплавов Ag–Zn в расплавленной эвтектике хлоридов щелочных металлов при температуре 300°C<br><i>Н. П. Кулик, Н. И. Шуров, Н. К. Ткачев</i>   | 344 |
| Электрохимические и транспортные характеристики мембранных систем при электронанофильтрационном разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия<br><i>С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, Д. Н. Коновалов, П. Луа</i> | 355 |

---

## Некролог

|  |     |
|--|-----|
| Памяти академика Я.П. Страдыня<br><i>В. Глезер, Л. Баумане, Б. Туровска, Я. Огле</i> | 377 |
|--|-----|

---

---



УДК 544.6+549.3

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИДА МЕДИ(I)

© 2021 г. О. В. Нечвоглод<sup>а, \*</sup>, С. М. Пикалов<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: nechvoglodov@mail.ru

\*\*e-mail: s.pikalov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Изучена структура и определены фазовые составляющие синтезированного сульфида меди(I). Показано, что при кристаллизации сульфида меди возможно образование как фазы халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), так и фазы джарлeita ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ), характеризующегося дефицитом меди в кристаллической решетке и отклонением от стехиометрического состава. Формирование джарлeita обусловлено кристаллизацией фазы металлической меди. Рассчитаны параметры кристаллических решеток синтезированных фаз и показано их соответствие с международной рентгеновской базой данных. Проведено электрохимическое окисление образца в растворе серной кислоты. Установлено, что при плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  и концентрации  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  электрохимическое растворение сульфида меди протекает с образованием пассивирующей пленки труднорастворимых продуктов за счет окисления сульфида меди(I) до сульфида меди(II). Так же в ходе окисления образуются промежуточные нестехиометрические сульфиды ( $\text{Cu}_{1.74}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ) в следующей последовательности:  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ )  $\rightarrow$   $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$   $\rightarrow$   $\text{Cu}_{1.74}\text{S}$   $\rightarrow$   $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$   $\rightarrow$   $\text{CuS}$   $\rightarrow$   $\text{S} + \text{Cu}^{2+}$ . Процесс сопровождается переходом катионов меди в раствор. По мере накопления элементной серы и сульфидов меди на реакционной поверхности образца скорость электрохимического окисления снижается вследствие затрудненного отвода продуктов и подвода реагента в зону реакции.

**Ключевые слова:** сульфид меди, медь, сера, анод, электрохимическое окисление, пассивация, пассивирующий слой

DOI: 10.31857/S0424857021060086

### ВВЕДЕНИЕ

Основным сырьем для производства металлической меди являются сульфидные руды, в которых медь находится в сульфидных соединениях. Для извлечения меди и сопутствующих ценных компонентов применяются различные пирометаллургические технологии [1–3], в частности электрохимическое выщелачивание. Электролиз сульфидных материалов, по мнению авторов, является альтернативной технологией, обладающей рядом преимуществ [4]. В связи с чем, авторами [5] разработан способ электролиза гранулированных сульфидно-металлических медно-никелевых анодов с получением катодной меди и образованием серосульфидного шлама, концентрирующего драгоценные металлы. В рамках этой работы изучены закономерности электрохимического окисления сульфида меди(I) [6]. Определе-

но влияние скорости кристаллизации  $\text{Cu}_2\text{S}$  на его структуру и закономерности электрохимического окисления [7]. Показано, что гранулированный сульфид меди имеет более высокую скорость электрохимического окисления, чем медленно охлажденный. Проведены работы по анодному окислению гранулированных медно-никелевых фанштейнов, представляющих собой сульфидно-металлический сплав  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{Cu}-\text{Ni}$ . Возможность ведения такого процесса подтверждена экспериментально, однако, его протекание затруднено пассивацией гранул серосульфидным шламом и элементной серой (до 80% элементной серы в шламе) [4]. Под действием электрического тока в растворе серной кислоты происходит окисление  $\text{Cu}_2\text{S}$  с переходом сульфидной серы ( $\text{S}^{2-}$ ) в элементное состояние ( $\text{S}^0$ ) [8], и одновалентной меди ( $\text{Cu}^+$ ) в двухвалентное

( $\text{Cu}^{2+}$ ). Процесс имеет ступенчатый механизм и сопровождается образованием промежуточных труднорастворимых сульфидов меди [8–10]. Катионы меди переходят в раствор, а на реакционной поверхности образца накапливаются труднорастворимые продукты – сульфиды и элементная сера, образуя серосульфидный слой. Этот слой препятствует отводу продуктов и подводу реагента в зону реакции, вызывая диффузионные ограничения. Снижение скорости отвода катионов меди в объем электролита из зоны анодного окисления ведет к снижению скорости окисления исходного образца. Скорость электрохимического окисления сульфида меди(I) определяется растворением пассивирующего слоя и диффузией через него реагентов и продуктов реакции. Формирование пассивирующего слоя обусловлено фазовыми превращениями  $\text{Cu}_2\text{S}$  под действием электрического тока. В результате электрохимического окисления сульфидной серы образуется  $\text{CuS}$  через ряд превращений сульфидов нестехиометрического состава, о чем свидетельствуют ранее выполненные исследования. В некоторых работах упоминается о более сложном механизме окисления через ряд последовательных превращений с образованием  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  и  $\text{Cu}_{1,74}\text{S}$ , но не найдено сведений о структуре слоя труднорастворимых продуктов и обоснования механизма его образования. Таким образом, для оценки возможности снижения влияния эффекта пассивации и интенсификации процесса электролиза сульфидных медных материалов, необходимы более детальные сведения о механизме формирования и структуре слоя труднорастворимых продуктов электрохимического окисления сульфида меди(I) в растворе серной кислоты.

Цель настоящего исследования – изучение структуры и процесса формирования пассивирующего слоя труднорастворимых продуктов окисления  $\text{Cu}_2\text{S}$ , образующихся на его поверхности в результате электрохимического окисления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований синтезирован образец сульфида меди(I) цилиндрической формы и помещен в изоляционную обойму. Торцы цилиндра, имеющий форму круга площадью  $0,0001 \text{ м}^2$ , служил рабочей поверхностью, на которой проведено формирование пассивирующего слоя. Электролит объемом 30 мл – раствор серной кислоты концентрации  $100 \text{ кг/м}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , обеспечивает высокую электропроводность. Полученный анод из сульфида меди подвергали электрохимическому окислению в течение 15 мин при плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  в режиме стабилизации

по току. После 15 мин эксперимента наблюдался скачок напряжения, что свидетельствовало о пассивации поверхности. Плотность тока подобрана экспериментально:  $1000 \text{ А/м}^2$  соответствует достаточно высокой скорости окисления поверхности анода. Увеличение плотности тока ведет к увеличению потенциала анода и интенсификации процесса газообразования ( $\text{O}_2$ ), а снижение – к снижению скорости формирования слоя. Также при высокой скорости электрохимического окисления можно ожидать в продуктах большего количества промежуточных нестехиометрических сульфидов меди (состав которых и необходимо определить), в то время как при понижении плотности тока будет увеличиваться содержание элементной серы. Продукты электрохимического окисления и исходный образец анализировали различными методами. Методом рентгенографии на дифрактометре XRD-7000C определены фазовые составы исходного образца сульфида меди(I) и слоя продуктов его электрохимического окисления. Методом оптической микроскопии на оптическом микроскопе Olympus GX-51 получены данные о микроструктуре. Количественный состав фаз определен методом микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) на микроскопе JSM-5900LV. Составы образцов определены аналитическими методами.

При потенциале 1000 мВ получена зависимость плотности тока от времени протекания электрохимического окисления [7]. Оценки количества вещества окисленного сульфида меди в установившихся условиях получены путем обработки графических данных. Выбор значения потенциала обусловлен полным протеканием реакции электрохимического окисления  $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$ . Исходя из этого, массу окисленного вещества можно найти интегрированием площади под кривой  $i(\tau)$  от времени начала ( $\tau_1$ ), до окончания ( $\tau_2$ ) реакции. Массу прореагировавшего вещества определили согласно закону Фарадея:

$$m = \frac{M}{nF} \int_{\tau_1}^{\tau_2} i(\tau) d\tau \frac{S}{3600}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса окисленного вещества, г;  $M$  – молярная масса окисляемого элемента, г/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в реакции окисления;  $F$  – постоянная Фарадея, А ч;  $S$  – площадь анода,  $\text{м}^2$ ;  $i$  – плотность тока,  $\text{А/м}^2$ .

Диффузионный поток ( $J$ ) рассчитан по формуле [11]:

$$J^{\text{Cu}} = \frac{D_{\text{Cu}} (c_{\text{Cu}} - c'_{\text{Cu}}) p}{\gamma d}, \quad (2)$$

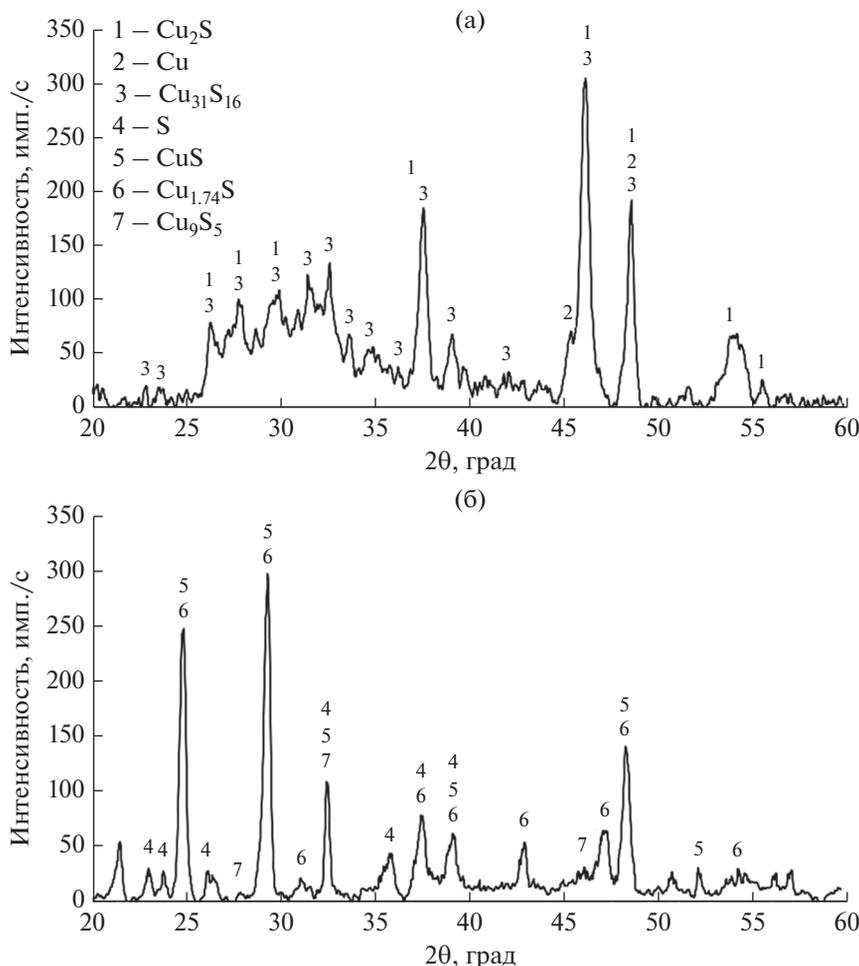


Рис. 1. Рентгенограмма исходного образца сульфида меди (а); рентгенограмма после электрохимического окисления (б).

где  $c_{Cu}$  и  $c'_{Cu}$  (кг/м<sup>3</sup>) – концентрации меди у поверхности анода и в растворе, соответственно;  $\gamma$  – извилистость пор, принятая равной 1.5;  $D_{Cu}$  (м<sup>2</sup>/с) – коэффициент диффузии катионов меди в растворе серной кислоты концентрации 100 кг/м<sup>3</sup>.

Расчет величины  $D_{Cu}$  выполнен по уравнению Стокса–Эйнштейна:  $D_{Cu} = \frac{kT}{4\pi r_{Cu} \eta}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана ( $1.38 \times 10^{-23}$  кг м<sup>2</sup>/(с<sup>2</sup> К)),  $T$  – температура (298 К),  $r_{Cu}$  – радиус катиона меди, равный  $7.3 \times 10^{-11}$  м,  $\eta$  – вязкость раствора серной кислоты (100 кг/м<sup>3</sup>), принятая  $1.6 \times 10^{-3}$  Па с [12]. Подставляя в формулу (2) указанные значения  $k$ ,  $T$ ,  $r_{Cu}$  и  $\eta$ , величина коэффициента диффузии катионов меди в растворе серной кислоты концентрации 100 кг/м<sup>3</sup> составит  $2.8 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

Пористость пленки определена из выражения:

$$p = \left(1 - \frac{\rho'}{\rho}\right) \times 100, \quad (3)$$

где  $\rho'$ ,  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) – насыпная и истинная плотности гранулированного материала.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно химическому анализу, исходный образец сульфида меди(I) содержит (%): 77.4 Cu и 22.6 S. По данным РФА (рис. 1), представляет собой нестехиометрический твердый раствор меди и серы с преимущественной моноклинной структурой  $P21/n$  (14) пространственной группы, близкой по своему составу к сульфиду меди  $Cu_{31}S_{16}$  (джерлеит) [13]. В образце присутствует фаза металлической меди, что подтверждено металлографическим анализом. Кристаллизация металлической фазы ведет к образованию сульфидной фазы с дефицитом меди –  $Cu_{31}S_{16}$ , что объясняет отклонение от стехиометрического состава. Также в образце присутствует фаза стехиометрического  $Cu_2S$ .

Расчитаны параметры кристаллических решеток основных фазовых составляющих исходного образца  $Cu_2S$  и  $Cu_{31}S_{16}$  (табл. 1). Расчетные

**Таблица 1.** Параметры решетки фаз исходного образца и пассивирующего слоя

| Фаза  | Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> | Cu <sub>2</sub> S                   | CuS                                 | Cu <sub>1.74</sub> S       |
|---|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| структура                                     | моноклинная <i>P21/n</i> (14)    | гексагональная <i>P63/mmc</i> (194) | гексагональная <i>P63/mmc</i> (194) | триклинная <i>P</i> – 1(2) |
| <i>a</i> , Å                                  | 26.872                           | 3.949                               | 3.754                               | 13.414                     |
| <i>a</i> <sup>0</sup> , Å                     | 26.897                           | 3.961(4)                            | 3.767(1)                            | 13.387(4)                  |
| <i>b</i> , Å                                  | 15.711                           | –                                   | –                                   | 13.328                     |
| <i>b</i> <sup>0</sup> , Å                     | 15.745                           | –                                   | –                                   | 13.395(6)                  |
| <i>c</i> , Å                                  | 13.586                           | 6.736                               | 16.146                              | 15.478                     |
| <i>c</i> <sup>0</sup> , Å                     | 13.565                           | 6.722(7)                            | 16.19(2)                            | 15.481(9)                  |
| <i>c/a</i>                                    | –                                | 1.706                               | 4.301                               | –                          |
| <i>c</i> <sup>0</sup> / <i>a</i> <sup>0</sup> | –                                | 1.697                               | 4.309                               | 1.156                      |
| $\alpha$ , deg                                | –                                | –                                   | –                                   | 89.46                      |
| $\alpha$ <sup>0</sup> , deg                   | –                                | –                                   | –                                   | 89.80                      |
| $\beta$ , deg                                 | 90.000                           | –                                   | –                                   | 89.90                      |
| $\beta$ <sup>0</sup> , deg                    | 93.000                           | –                                   | –                                   | 89.98                      |
| $\gamma$ , deg                                | –                                | –                                   | –                                   | 89.84                      |
| $\gamma$ <sup>0</sup> , deg                   | –                                | –                                   | –                                   | 90.03                      |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                     | 5735.88                          | 90.953                              | 197.03                              | 2767.05                    |
| <i>V</i> <sup>0</sup> , Å <sup>3</sup>        | 5744.67                          | 91.34                               | 197.91                              | 2777.02                    |
| delta 2 $\theta$                              | 0.050                            | 0.026                               | 0.011                               | 0.019                      |

значения имеют хорошее соответствие с международной базой данных.

В результате электрохимического окисления сульфида меди(I) сформирован слой труднорастворимых продуктов. В условиях анодной поляризации [14–16] окисление сульфида меди протекает через ряд промежуточных сульфидных соединений по суммарным реакциям:



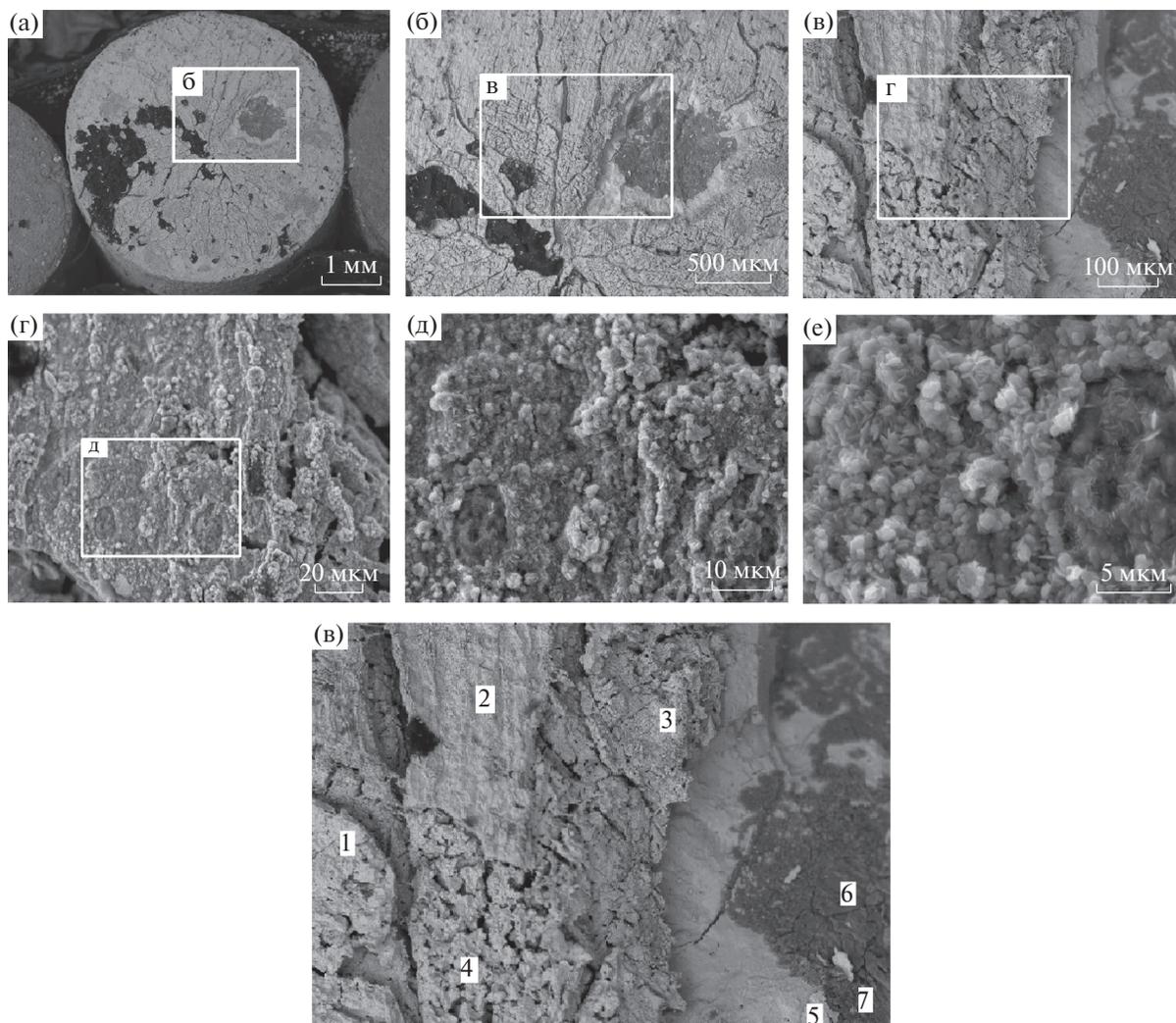
По мнению авторов [12–14], под действием электрического тока сульфид меди(I) может распадаться на медь и сульфид меди(II):



Согласно данным РФА [13] и расчета параметров элементарных ячеек фаз, основными фазовыми составляющими слоя продуктов электрохимического окисления являются CuS (ковеллин),

Cu<sub>1.74</sub>S (роксбиит), в меньшем количестве – Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> (что соответствует Cu<sub>1.8</sub> – дигенит), а также выявлены слабые пики, характерные для элементной серы. Рассчитаны параметры кристаллических решеток CuS и Cu<sub>1.74</sub>S. Расчетные значения имеют хорошее соответствие с международной базой данных. По МРСА (табл. 2, рис. 2), на поверхности образца сформирована фаза Cu<sub>1.6</sub>S (джирит). Элементная сера является рентгеноаморфной, поэтому может быть не выявлена на рентгенограмме.

Слой продуктов реакции имеет плотную однородную структуру, образованную мелкодисперсными частицами сульфидов Cu<sub>x</sub>S<sub>y</sub>, размером 4–6 мкм. По данным РФА, отклики, характерные для элементной серы, идентифицированы, но имеют малую интенсивность, что можно объяснить аморфностью серы, незначительным количеством и дисперсностью частиц. Пленка образована внутренним подслоем, имеющим плотную однородную структуру, и внешним слоем, имеющим



**Рис. 2.** Слой сульфидов меди, образовавшийся на поверхности образца  $\text{Cu}_2\text{S}$  после электрохимического окисления при различном увеличении: а)  $\times 20$ ; б)  $\times 50$ ; в)  $\times 200$ ; г)  $\times 800$ ; д)  $\times 2000$ ; е)  $\times 5000$ .

плотные однородные и рыхлые неоднородные участки. Электрохимическое окисление сульфида меди(I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) в сернокислом электролите протекает на первой стадии с образованием

нестехиометрических  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.74}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  до  $\text{CuS}$ . На второй стадии  $\text{CuS}$  окисляется до S элементной. Процесс сопровождается переводом катионов меди в раствор. При взаимодействии ка-

**Таблица 2.** Химический состав в точках зондирования (по рис. 2в)

| № | Содержание, ат. % |      |      | Фаза                              |
|---|-------------------|------|------|-----------------------------------|
|   | S                 | Cu   | O    |                                   |
| 1 | 37.6              | 61.5 | —    | $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$         |
| 2 | 36.8              | 61.9 | —    | $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$         |
| 3 | 11.7              | 88.1 | —    | $\text{Cu}-\text{CuS}$            |
| 4 | 30.0              | 69.9 | —    | $\text{Cu}-\text{CuS}$            |
| 5 | 38.9              | 60.4 | —    | $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$         |
| 6 | 17.0              | 33.5 | 49.1 | $m\text{CuO}\cdot n\text{CuSO}_4$ |
| 7 | 21.3              | 44.2 | 34.6 | $m\text{CuO}\cdot n\text{CuSO}_4$ |

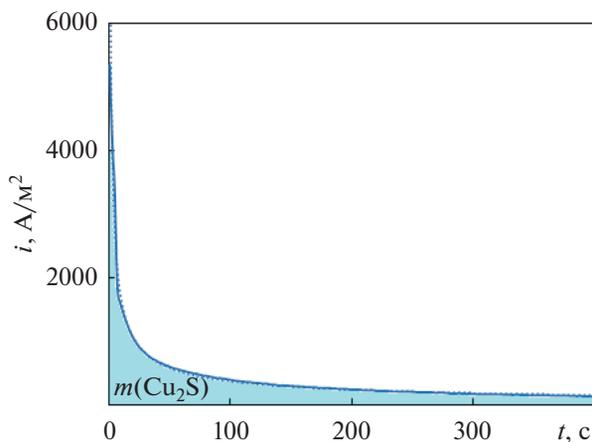


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени при электрохимическом окислении сульфида меди(I).

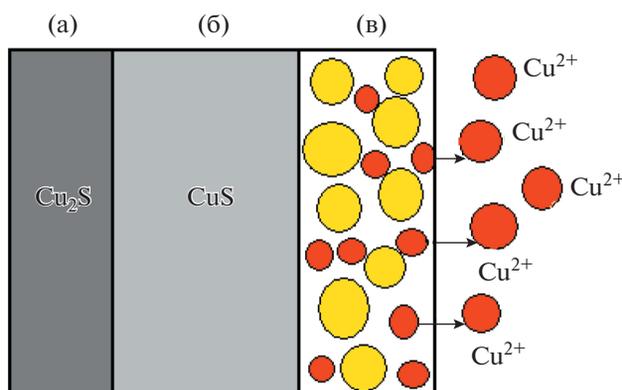
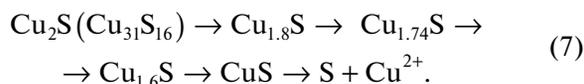


Рис. 4. Гранула до (а), в ходе (б) и после (в) окисления.

тионов меди с сернокислым электролитом в присутствии кислорода, выделяющегося на аноде, возможно образование оксидно-сульфатных включений типа  $m\text{CuO} \cdot n\text{CuSO}_4$ . Последовательность фазовых превращений исследуемого образца сульфида меди(I) может быть представлена в общем виде:



Механизм разложения сульфида меди(I) по реакции (6) объясняет образование участков металлической меди на поверхности электродов.

Для оценки кинетических особенностей процесса была получена зависимость плотности тока от времени в потенциостатическом режиме (рис. 3). По форме кривой видно, что процесс в ходе накопления продуктов реакции из кинетического (в начальный период времени) переходит

в диффузионный режим. Интегрированием уравнения (1) определена масса окисленного сульфида меди (при потенциале электрода 1000 мВ). Масса  $\text{Cu}_2\text{S}$ , вступившего в электрохимическое взаимодействие, составила  $10.3 \times 10^{-6}$  кг.

Для оценки массопереноса рассчитаны диффузионные потоки катионов меди через пассивирующую пленку. Окисление анода  $\text{Cu}_2\text{S}$  с образованием серосульфидной пленки на поверхности (рис. 4) происходит от поверхности внутрь электрода.

Таким образом, состав пассивирующей пленки непрерывно изменяется в соответствии с цепочкой фазовых превращений (7). И, по мере растворения, образуются 2 участка: внутренний слой, представленный промежуточными сульфидами (промежуточные фазы), и внешний — частичками элементарной серы. В установившемся стационарном режиме скорости окисления по-

верхности анода и растворения пленки выравниваются. После того, как катионы меди перешли в раствор, структура пленки становится пористой. И так как поры между частицами серы заполнены электролитом, последующее растворение сульфидных фаз и массоперенос катионов меди в объем электролита происходит в межчастичном пространстве пленки.

Образовавшаяся пассивирующая пленка при этом условно имеет форму полого цилиндра с толщиной стенки  $\delta$  (толщина пленки) и радиусом  $5.6 \times 10^{-3}$  м. Для расчетов сделано допущение, что плотность пленки равна плотности  $\text{CuS}$  ( $4600 \text{ кг/м}^3$ ). Тогда расчетное значение толщины пассивирующей пленки составило  $2.3 \times 10^{-6}$  м. Кажущаяся плотность пассивирующей пленки, образованной частицами серы, рассчитана как отношение массы электрохимически окисленной серы к объему пленки, и составила  $1600 \text{ кг/м}^3$ . По формуле (4) пористость гранул ( $p_{\text{гр}}$ ) после окисления составила 45%. Концентрация меди в растворе после электрохимического окисления равна  $35.4 \times 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ . Подстановкой соответствующих значений в формулу (3), расчетное значение диффузионного потока катионов меди в межзеренном пространстве составило  $2.4 \times 10^{-7} \frac{\text{кг}}{\text{с}} \cdot \text{м}^2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимическое растворение сульфида меди(I) протекает с образованием пленки труднорастворимых продуктов. На основе данных рентгенофазового анализа, расчета параметров элементарных ячеек и данных микрорентгеноспектрального анализа показано, что по мере электрохимического окисления сульфида меди(I) образуются такие соединения, как  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.74}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ . По мере окисления сульфидной серы до элементной и одновалентной меди до двухвалентной, сульфид меди(I) претерпевает следующие превращения:  $\text{Cu}_2\text{S} (\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}) \rightarrow \text{Cu}_{1.8}\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{1.74}\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{1.6}\text{S} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{S} + \text{Cu}^{2+}$ .

Изучена структура пассивирующего слоя. Он имеет пористое строение, что обуславливает протекание электрохимических превращений даже при образовании частиц элементной серы, которая является диэлектриком. Полного блокирования поверхности не происходит, так как диффузия катионов меди и контакт электролита с реакционной поверхностью осуществляется через промежутки между частичками сульфидных фаз и элементной серы. Расчетное значение пористости пленки составило 45%, а диффузионный поток

катионов меди в межзеренном пространстве —  $2.4 \times 10^{-7} \frac{\text{кг}}{\text{с}} \cdot \text{м}^2$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-48-660020.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moskalyk, R.R. and Alfantazi, A.M., Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow, *Minerals Engineering*, 2003, vol. 16, p. 893.
2. Letowski, F., Kolodziej, B., Czernecki, M., Jedrczak, A., and Adamski, Z., A new hydrometallurgical method for the processing of copper concentrates using ferric sulphate, *Hydrometallurgy*, 1979, vol. 4, p. 169.
3. Hyvarinen, O. and Hamalainen, M., HydroCopper — a new technology producing copper directly from concentrate, *Hydrometallurgy*, 2005, vol. 77, p. 61.
4. Селиванов, Е.Н., Нечвоггод, О.В., Удоева, Л.Ю., Чумарев, В.М., Мамяченков, С.В., Лобанов, В.Г. Способ переработки сульфидных медно-никелевых сплавов, Пат. 2434065 (Россия). 2011. [Selivanov, E.N., Nechvoglod, O.V., Udoyeva, L.Ju., Chumarev, V.M., Mamyachenkov, S.V., and Lobanov, V.G., Sposoby pererabotki sul'fidnyh medno-nikelevykh splavov, Pat. 2434065, Russia.]
5. Нечвоггод, О.В., Сергеева, С.В., Пикулин, К.В., Селиванов, Е.Н. Разделение меди и никеля при электролизе гранулированного фэйнштейна, *Изв. вузов. Цветная металлургия*, 2018, № 5. С. 16. [Nechvoglod, O.V., Sergeeva, S.V., Pikulin, K.V., and Selivanov, E.N., Razdelenie medi i nikelia pri electrolyze granulirovannogo fainshteina, *Russ. Metallurgy Nonferrous Metals*, 2018, vol. 5, p. 16.]
6. Селиванов, Е.Н., Нечвоггод, О.В., Удоева, Л.Ю., Лобанов, В.Г., Мамяченков, С.В. Электрохимическое окисление медно-никелевых сульфидно-металлических сплавов. *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2009. № 6. С. 15. [Selivanov, E.N., Nechvoglod, O.V., Udoyeva, L.Yu., Lobanov, V.G., and Mamyachenkov, S.V., Electrochemical Oxidation of Copper–Nickel Metal–Sulfide Alloys, *Metallurgy Nonferrous Metals*, 2009, № 6, p. 577.]
7. Nechvoglod, O.V., Selivanov, E.N., and Mamyachenkov, S.V., Effect of structure on the electrochemical oxidation rate of copper and nickel sulfides, *Defect and Diffusion Forum*, 2012, vol. 326–328, p. 383.
8. Chanturiya, V.A. and Vigdergau, V.E. *Electrochemistry of sulfides. Theory and practice of flotation*. M.: Ore and Metals PH, 2009, 280 p.

9. Deng, T., Lu, Y., Wen, Z., and Liu, D., Oxygenated chloride – assisted leaching of copper residue, *Hydrometallurgy*, 2001, vol. 62, p. 23.
10. Сабаури, Г.Н., Брюквин, В.А., Блохина, Л.И., Левин, А.М. Анодная поляризация сплавов Cu–Fe–S, *Металлы*. 1993. № 6. С. 49. [Sabauri, G.N., Br'ukvin, V.A., Blohina, L.I., and Levin, A.M., Anodnaya polyarizatsiya splavov Cu–Fe–S, *Metally (in Russia)*, 1993, no. 6, p. 49.]
11. Фролов, Ю.Г. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*, М.: Химия, 1989. 465 с. [Frolov, U.G. *Colloidal chemistry course. Surface phenomena and dispersed systems (in Russia)*, Moscow: Khimiya, 1989. 465 p.]
12. Амелин, А.Г. *Производство серной кислоты*, М.: Высшая школа. 1980. 245 с. [Amelin, A.G., *Sulfuric acid production (in Russia)*, Moscow: Vysshaya shkola, 1980, p. 245.]
13. Международная база данных ICDD.
14. Nechvoglod, O.V. and Pikaliv, S.M., Study of the Mechanism for Forming a Passivating Layer under Electrochemical Oxidation of Copper(I) Sulfide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics and IOP Publishing Limited, vol. 969, 012058, 2020.
15. Lu, Z., Tang, J., Mendosa, Maria de Lourdes, Chang, Dingminh, Cai, Lankun, Zhang, Lehua, Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply, *J. Electroanalit. Chem.*, 2015, vol. 745, p. 37.
16. Abd El Haleem, S.M. and Din Abd El Aal E.E., Electrochemical reduction of the corrosion products formed on copper surface in alkaline–sulphide solutions, *J. Alloys and Compounds*, 2007, vol. 432(1), p. 205.

УДК 544.65

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2021 г. В. С. Меньшиков<sup>а, \*</sup>, С. В. Беленов<sup>а</sup>, И. Н. Новомлинский<sup>а</sup>,  
А. Ю. Никулин<sup>а</sup>, В. Е. Гутерман<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: men.vlad@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 08.01.2021 г.

Методом жидкофазного синтеза получены катализаторы, содержащие платиновые и биметаллические PtCu-наночастицы, нанесенные на углеродный и композитный SnO<sub>2</sub>/C-носители. Исследованы состав и структура синтезированных материалов, их каталитическая активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления метанола, а также коррозионная стабильность. Установлено, что легирование платины атомами меди и использование композиционного носителя SnO<sub>2</sub>/C улучшает характеристики катализаторов по сравнению с Pt/C в обеих исследуемых реакциях. При этом существенное значение имеют условия, в частности значение или диапазон значений потенциалов, при которых оценивается активность катализаторов. Многокомпонентный PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализатор проявляет наиболее высокие активности в реакции электровосстановления метанола и толерантность к промежуточным продуктам его окисления.

**Ключевые слова:** наночастицы, биметаллические электрокатализаторы, реакция электровосстановления кислорода, реакция электроокисления метанола, стресс-тестирование, PtCu, композиционный носитель

DOI: 10.31857/S0424857021060074

### ВВЕДЕНИЕ

Прямые метанольные топливные элементы (МТЭ) привлекают все больше внимания как альтернативный источник энергии. Малые выбросы [1], простота хранения и транспортировки топлива [2], небольшой размер и высокая плотность тока [3] делают их перспективными для использования в портативных электронных устройствах [4–6]. Широкой коммерциализации МТЭ мешает ряд факторов: высокая стоимость электрокатализаторов, во многом обусловленная использованием драгоценных металлов, и низкая долговечность в условиях эксплуатации (деградация мембраны, отравление поверхности Pt промежуточными продуктами окисления метанола, кроссовер метанола в катодную область и обусловленное этим изменение потенциала катода) [7, 8]. Реакция электроокисления метанола (РОМ) включает стадии его адсорбции, дегидрирования и последующего образования интермедиатов, таких как НСООН, НСОН, СО<sub>адс</sub> и др. [9]. Прочная адсорбция СО значительно снижает активность

Pt-катализатора за счет блокировки активных центров. Ключевым моментом в обеспечении быстрого протекания РОМ является использование электрохимически активного и стабильного анодного катализатора. На сегодняшний день наиболее широко изучены PtRu/C-электрокатализаторы, получившие широкое прикладное применение. Более высокую активность PtRu/C-материалов в реакциях электроокисления органических соединений по сравнению с Pt/C связывают с бифункциональным механизмом катализа: на кластерах рутения гораздо легче, чем на платине, адсорбируются группы ОН, которые облегчают окисление молекул СО, адсорбированных на соседних кластерах платины [10–12]. Последующее более подробное изучение механизма окисления метанола на PtRu-катализаторах показало, что наряду с бифункциональным механизмом катализа позитивный вклад может вносить и эффект электронного взаимодействия металлов [13, 14]. В последние годы многие исследователи работали над получением новых платино-метал-

лических катализаторов, изменяя состав твердого раствора и архитектуру наночастиц. При этом решали задачи совершенствования как анодных, так и катодных катализаторов, электровосстановлению кислорода на которых мешает кроссовер метанола. Были изучены твердые растворы PtCu [15, 16], PtRu [17], PtSn [18], а также синтезированные материалы, содержащие наночастицы со структурой “оболочка–ядро”, где поверхность образована атомами каталитически активного металла (Pt, Pd), а ядро состоит из атомов недрогоценного металла, промотирующего активность платины [19–22].

Другой подход к созданию катализаторов, активных в РОМ и реакции электровосстановления кислорода (РВК), заключается в использовании некоторых оксидных материалов, например  $\text{CeO}_2$  [23, 24],  $\text{TiO}_2$  [24],  $\text{SnO}_2$  [25], в качестве носителей для наночастиц платины. Повышение каталитической активности в этом случае достигается за счет позитивных эффектов электронного взаимодействия носителя с наночастицами платины [26, 27]. Так, например, в работах [28–31] отмечается, что Pt/ $\text{TiO}_2$ -катализаторы проявляют более высокую активность в РВК по сравнению с Pt/C, поскольку для них не характерны коррозия носителя и последующий отрыв наночастиц Pt. Широкое применение оксидных носителей для производства электрокатализаторов ограничивает их низкая электронная проводимость. Поэтому для увеличения электропроводности зачастую используют их композиты с высокодисперсной углеродной сажей. Особый интерес представляют наноструктурные композиты, в которых оксидный компонент содержится в виде наночастиц, нанесенных на поверхность микрочастиц углеродного носителя и находящихся в контакте с наночастицами платины [31–33]. В работах [27, 34–37] было показано, что Pt-катализаторы на углеродном носителе, в составе которого имеется диоксид олова, проявляют большую активность в реакциях электроокисления метанола и этанола, чем аналогичные катализаторы без добавления оксида металла. Авторы [27] отмечают, что наночастицы Pt соприкасаются одновременно с частицами  $\text{SnO}_2$  и углеродом, образуя уникальные наноструктуры Pt/ $\text{SnO}_2$ /C с тройным контактом.

Мы уже отмечали, что кроссовер метанола через полимерную мембрану в катодную область приводит к отравлению поверхности Pt промежуточными продуктами окисления метанола [9] и значительному уменьшению электрохимической активности катализатора в РВК. В связи с этим к катодным катализаторам в МТЭ предъявляют ряд дополнительных требований: они должны сочетать активность в РВК и РОМ с высокой толе-

рантностью к продуктам неполного окисления метанола, устойчивостью к деградации при высоких потенциалах, соответствующих работе кислородного электрода. Результаты проведенных нами ранее исследований и некоторые литературные данные свидетельствуют о том, что замена наночастиц Pt на PtCu [38, 39, 52] так же, как и нанесение наночастиц Pt на некоторые композиционные носители  $\text{MO}_x/\text{C}$  [23–25, 40], повышают активность катализаторов в РВК и РОМ. Возникают вопросы, можно ли соединить в одном катализаторе позитивное влияние двух факторов — легирования платины *d*-металлом и нанесения на поверхность углерода наночастиц  $\text{SnO}_2$ , контактирующих с металлическим наночастицами? В каком качестве — анодного или катодного катализатора модифицированный материал будет иметь явные преимущества по сравнению с Pt/C и, возможно, PtRu/C?

Целью настоящего исследования было получение многокомпонентного PtCu/( $\text{SnO}_2$ /C)-катализатора, содержащего биметаллические наночастицы, нанесенные на поверхность наноструктурного  $\text{SnO}_2$ /C-носителя, и сравнение его поведения в РВК и РОМ с поведением PtCu/C- и Pt/( $\text{SnO}_2$ /C)-электрокатализаторов, близких по содержанию платины, а в определенных условиях — и с коммерческим PtRu/C-электрокатализатором. Для снижения влияния дополнительных факторов, обусловленных методическими особенностями формирования на электроде пористых каталитических слоев, в перечень исследуемых материалов также был включен коммерческий Pt/C-катализатор.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На композитный носитель  $\text{SnO}_2$ /C, содержащий наночастицы олова на поверхности частиц углеродного носителя Vulcan XC72, полученный по методике [40, 41], осаждали наночастицы Pt. Для этого к 0.2 г порошка  $\text{SnO}_2$ /C (30 мас. %  $\text{SnO}_2$ ) добавляли 20 мл этиленгликоля и 25.6 мл 0.01 М водного раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком, затем при постоянном перемешивании последовательно добавляли 1 мл 37%  $\text{HCl}$  и 1 М раствор  $\text{NaOH}$  в смеси вода-этиленгликоль (1 : 1) до достижения pH 11. Суспензию в течение 2 ч выдерживали при 90°C. После 30 мин самопроизвольного остывания полученный Pt/( $\text{SnO}_2$ /C)-катализатор отделяли фильтрованием. Нанесение биметаллических PtCu-наночастиц на углеродный и композитный носители с расчетным атомным соотношением Pt : Cu — 1 : 1 проводили в одну стадию посредством совместного восстановления прекурсоров

платины и меди в водно-этиленгликолевой суспензии при pH 9–10 избытком свежеприготовленного 1 М раствора  $\text{NaBH}_4$ . Расчетная массовая доля металлов в полученных материалах составляла 20 мас. % Pt и 9 мас. % Cu.

Соотношение металлов Pt : Cu в биметаллических катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Россия). Массовую долю металлов в полученных материалах определяли методом термогравиметрии (ТГА), окисляя катализаторы при 800°C. При расчете учитывали фактическое соотношение компонентов, определенное методом РФЛА, считая, что в твердом остатке могут содержаться Pt, CuO, SnO<sub>2</sub>.

Фазовый состав катализаторов определяли методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ARL X'TRA ( $\text{CuK}\alpha$ ), проводя измерения в диапазоне углов  $2\theta$  от 15° до 55°, с шагом 0.02° и скоростью регистрации 2°/мин. Средний размер кристаллитов вычисляли по формуле Шеррера [42]:  $D = K\lambda / (FWHM \cos\theta)$ , где  $K = 0.98$  – постоянная Шеррера,  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения в Å,  $FWHM$  – полная ширина пика на половине высоты (в радианах),  $D$  – средний размер кристаллитов, нм,  $\theta$  – угол отражения в радианах.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде, используя потенциостат VersaStat 3 (AMETEK Scientific Instruments, США). Для этого на торце дискового электрода формировали каталитический слой. К навеске материала 0.006 г добавляли 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Полученную суспензию диспергировали в ультразвуке в течение 15 мин. Затем при постоянном перемешивании с помощью микродозатора отбирали аликвоту объемом 6 мкл и наносили на торец электрода. Полученную каплю сушили при комнатной температуре со скоростью вращения электрода 700 об/мин.

Стандартизацию каталитического слоя проводили методом циклической вольтамперометрии, проводя 100 циклов развертки потенциала со скоростью 200 мВ/с в 0.1 М  $\text{HClO}_4$ , насыщенным Ag. Затем проводили измерение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) по количеству электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию/десорбцию атомарного водорода. Для этого регистрировали две циклические вольтамперограммы (ЦВА) в аналогичном диапазоне потенциалов, но со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Определение значе-

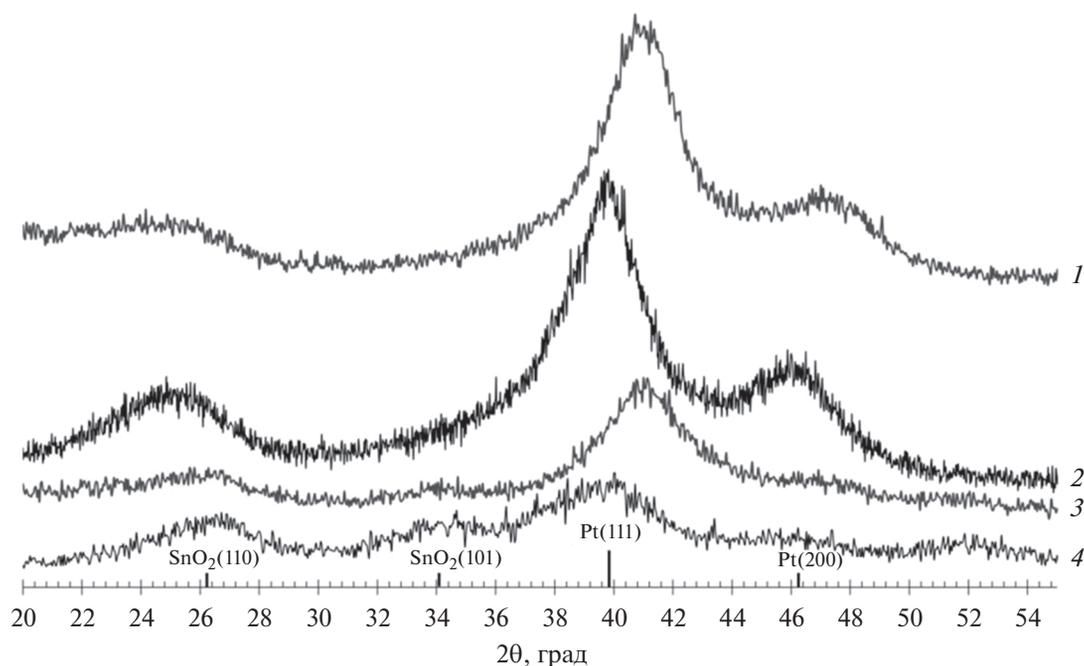
ния ЭХАП также проводили по окислению монослоя хемосорбированного СО. Для этого раствор электролита продували СО в течение 20 мин, выдерживая постоянный потенциал 0.1 В. Затем продували аргоном в течение 40 мин и регистрировали две ЦВА, по которым и проводили расчет. Активность катализаторов в реакции электровосстановления кислорода измеряли в 0.1 М  $\text{HClO}_4$  растворе, насыщенном кислородом в течение 1 ч, на вращающемся дисковом электроде. Линейные вольтамперограммы регистрировали при скоростях вращения дискового электрода 400, 900, 1600 и 2500 об/мин и скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Для оценки активности катализаторов в реакции электроокисления метанола, проводили регистрацию ЦВА в 0.1 М растворе  $\text{HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ . Толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола определяли с помощью хронопотенциограмм в том же электролите при потенциалах 0.60 и 0.87 В.

Ресурсные испытания катализаторов в мембранно-электродных блоках – лучший способ оценки их стабильности [43, 44]. Однако такие исследования достаточно трудоемки. Во многих публикациях отмечается возможность проведения предварительной экспресс-оценки стабильности катализаторов с использованием различных режимов стресс-тестирования в электрохимической ячейке [45–50]. В настоящей работе для оценки стабильности синтезированных катализаторов проводили 1000 вольтамперометрических циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В в 0.1 М растворе  $\text{HClO}_4$ , в атмосфере аргона. Через каждые 200 циклов измеряли ЭХАП, как это описано ранее. Подобный режим стресс-теста был успешно опробован нами в [51]. Степень деградации (СД) катализаторов оценивали по формуле:

$$\text{СД} = 100 - (\text{ЭХАП}_n / \text{ЭХАП}_{100}) \times 100\%,$$

где  $n$  – число проведенных циклов;  $\text{ЭХАП}_{100}$  и  $\text{ЭХАП}_n$  – площади электрохимически активной поверхности катализатора, соответственно, после 100 циклов и после  $n$ -циклов тестирования. После завершения стресс-тестирования в электрохимическую ячейку добавляли раствор  $\text{CH}_3\text{OH}$  до достижения концентрации 0.5 М. После чего определяли остаточную активность катализатора в РОМ и толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола.

Структурные характеристики и электрохимическое поведение синтезированных катализаторов сравнивали со структурой/поведением коммерческого Pt/C-катализатора HiSPEC3000 (Johnson Matthey), содержащего 20 мас. % Pt. Далее он обозначен как JM20. В некоторых случаях, когда электрохимическое поведение синтезиро-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы исследуемых катализаторов: 1 – PtCu/C, 2 – Pt/C, 3 – PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C), 4 – Pt/(SnO<sub>2</sub>/C).

ванных нами материалов изучали в метанольных растворах при относительно низких потенциалах, в качестве образца сравнения был исследован также коммерческий PtRu/C-электрокатализатор (Pt–Ru – 1 : 1, 40 мас. % Pt, 20 мас. % Ru, Alfa Aesar). Дело в том, что использование PtRu/C-катализатора целесообразно только на аноде МТЭ, т.е. при относительно небольших потенциалах [9–11, 13].

Все значения потенциалов в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ), в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве противоэлектрода – платиновую проволоку.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На порошковых дифрактограммах PtCu/C-, PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-, Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)- и Pt/C-материалов присутствуют отражения, соответствующие фазам платины, углерода ( $2\theta \sim 25^\circ$ ) и диоксида олова (рис. 1), что подтверждает эффективное осаждение металлической компоненты как на углеродный, так и на композитный носитель. Уширение максимумов обусловлено малым размером наночастиц. При этом для платиномедных материалов максимумы отражений металлической фазы сдвинуты в область больших углов по сравнению с фазой платины. Рассчитанная величина параметра кристаллической решетки для биметаллических наночастиц меньше, чем для поликристаллической платины. Такой результат обусловлен присутствием атомов меди в их составе. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составил 1.8 нм для наночастиц платины в Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) и около 2.6 нм для PtCu-наночастиц (табл. 1). Средний размер кристаллитов платины в коммерческом Pt/C-катализаторе – 2.4 нм. Отметим, что на рентгенограммах биметаллических катализаторов отсутствуют отражения, соответствующие фазам оксидов меди, что не исключает возможность присутствия их небольших количеств в рентгеноаморфном состоянии.

По результатам гравиметрии все полученные материалы содержат от 19 до 20% Pt. Оба платиномедных катализатора характеризуются атомным соотношением Pt : Cu – 1 : 0.7 (табл. 1). Такое соотношение металлов несколько отличается от соотношения взятых для синтеза прекурсоров, что может быть обусловлено неполным восстановлением и/или потерей небольшого количества меди в процессе синтеза, как это отмечалось в [52].

По результатам гравиметрии все полученные материалы содержат от 19 до 20% Pt. Оба платиномедных катализатора характеризуются атомным соотношением Pt : Cu – 1 : 0.7 (табл. 1). Такое соотношение металлов несколько отличается от соотношения взятых для синтеза прекурсоров, что может быть обусловлено неполным восстановлением и/или потерей небольшого количества меди в процессе синтеза, как это отмечалось в [52].

В процессе стандартизации катализаторов происходит очистка и развитие поверхности металлических наночастиц. Известно, что на ЦВА платиномедных материалов могут наблюдаться пики анодного растворения меди из собственной фазы и/или твердого раствора в диапазонах по-

**Таблица 1.** Состав и структурные характеристики полученных катализаторов и коммерческого Pt/C-материала JM20

| Образец                    | Состав металлической фазы (РФЛА)  |                                   | Массовая доля Pt, % | Средний размер кристаллитов (РФА), нм | Параметр кристаллической решетки $a$ , Å |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|--|
|                            | исходный                          | после активации                   |                     |                                       |  |
| Pt/C                       | Pt                                | Pt                                | $20.0 \pm 0.2$      | $2.4 \pm 0.2$                         | 3.94                                     |
| PtCu/C                     | Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.7</sub> | Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.3</sub> | $19.5 \pm 0.2$      | $2.8 \pm 0.3$                         | 3.82                                     |
| PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) | Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.7</sub> | Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.3</sub> | $20.0 \pm 0.2$      | $2.5 \pm 0.2$                         | 3.81                                     |
| Pt/(SnO <sub>2</sub> /C)   | Pt                                | Pt                                | $19.0 \pm 0.2$      | $1.8 \pm 0.2$                         | 3.94                                     |

**Таблица 2.** Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РВК\*

| Образец                    | ЭХАП Н <sub>ад/дес</sub> , м <sup>2</sup> /г (Pt) | ЭХАП СО <sub>ад</sub> , м <sup>2</sup> /г (Pt) | Кинетические токи, $I_k$ ( $E = 0.90$ В) |                       | $n, e$ | $E^{1/2}$ , В (1600 об/мин) |
|----------------------------|---|--|--|-----------------------|--------|-----------------------------|
|                            |   |  | А/г (Pt)                                 | А/м <sup>2</sup> (Pt) |        |                             |
| Pt/C                       | $78 \pm 8$  | $78 \pm 8$                                     | $182 \pm 9$                              | $2.3 \pm 0.1$         | 3.8    | 0.91                        |
| PtCu/C                     | $39 \pm 4$  | $38 \pm 4$                                     | $225 \pm 11$                             | $5.8 \pm 0.1$         | 4.0    | 0.91                        |
| Pt/(SnO <sub>2</sub> /C)   | $73 \pm 7$  | $70 \pm 7$                                     | $125 \pm 6$                              | $1.7 \pm 0.1$         | 4.1    | 0.92                        |
| PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) | $37 \pm 4$  | $32 \pm 3$                                     | $206 \pm 10$                             | $6.0 \pm 0.1$         | 4.0    | 0.92                        |

\* Отметим, что значения ЭХАП и кинетических токов РВК, измеренные для катализаторов в рамках настоящего исследования, несколько отличаются от таковых, приведенных нами ранее [52, 53] для близких по составу катализаторов. Причиной является изменение настроек потенциостата при работе в условиях линейной развертки потенциала. Линейная развертка потенциала на самом деле представляет совокупность маленьких ступеней. Ранее потенциостат измерял силу тока на начальном этапе каждой микроступеньки. При выполнении настоящего исследования настройки прибора изменены: измерение отклика (силы тока) происходит в конце каждой ступеньки. Это привело, в частности, к снижению токов на ЦВА и снижению расчетных значений ЭХАП для одних и тех же катализаторов.

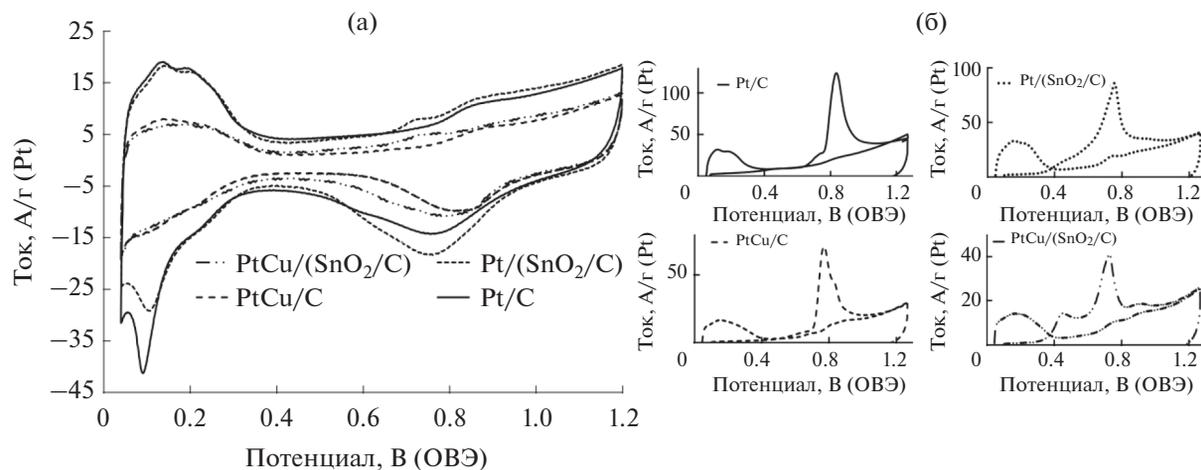
тенциалов 0.25–0.45 и 0.7–0.8 В, соответственно [53, 54]. Для PtCu/C- и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторов подобных максимумов не наблюдалось. Однако, по данным РФЛА, после электрохимической стандартизации содержание меди в этих катализаторах уменьшается (табл. 1), что обусловлено селективным растворением атомов легирующего компонента из наночастиц и, возможно, химическим растворением оксидов меди. Для того, чтобы исключить влияние перешедших в раствор ионов Cu<sup>2+</sup> на поведение исследуемого электрода, после завершения стандартизации проводили замену электролита и его повторное насыщение аргоном в течение 20 мин.

По количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода при регистрации циклических вольтамперо-

грамм, были рассчитаны значения ЭХАП катализаторов (рис. 2а, табл. 2). Полученные значения хорошо коррелируют с величинами ЭХАП, рассчитанными по окислению монослоя хемосорбированного СО (рис. 2б, табл. 2). По окислению монослоя СО также была рассчитана ЭХАП PtRu/C-катализатора, которая составила 68 м<sup>2</sup>/г (PtRu)<sup>1</sup>.

В результате установлено, что в ряду катализаторов Pt/C > Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) ≫ PtCu/C ≥ PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) происходит снижение значений ЭХАП от 78 до 32–37 м<sup>2</sup>/г (Pt). Наибольшие значения ЭХАП Pt/C- и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторов в целом согласуются с малым размером кристаллитов платины в данных материалах (табл. 1), хотя наблю-

<sup>1</sup> В случае PtRu/C-катализатора хемосорбция СО происходит как на платине, так и на рутении.



**Рис. 2.** (а) Циклические вольтамперограммы стандартизированных электрокатализаторов в атмосфере аргона; (б) после пропускания  $\text{CO}$ . Электролит  $0.1 \text{ M}$  раствор  $\text{HClO}_4$  в атмосфере аргона.

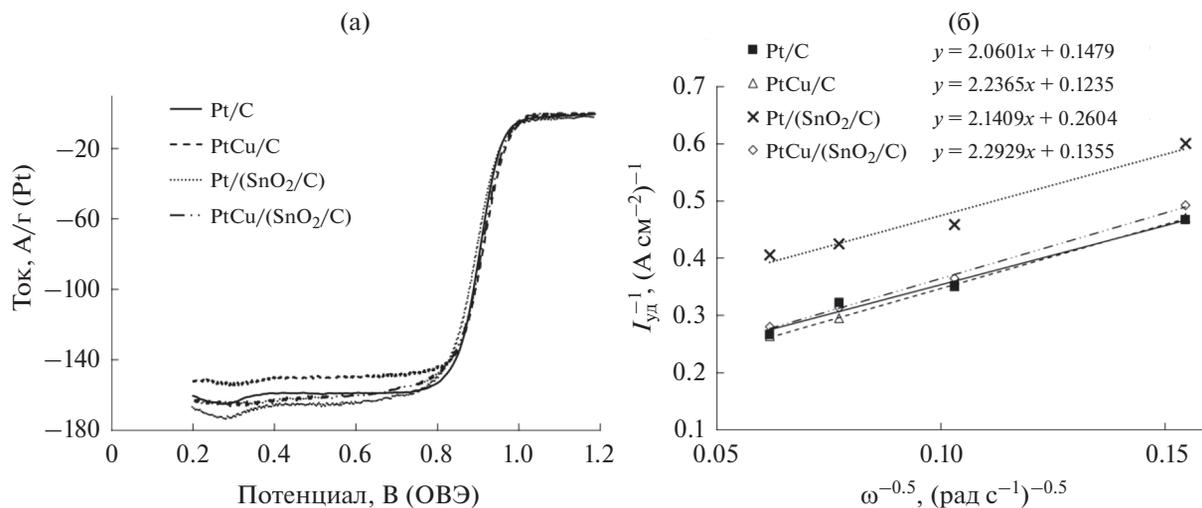
даемая разница в размерах кристаллитов не должна приводить к столь существенным различиям в ЭХАП. Возможно, существенное уменьшение значений ЭХАП при переходе от платиновых к платиномедным катализаторам  $\text{PtCu}/\text{C}$  и  $\text{PtCu}/(\text{SnO}_2/\text{C})$  связано с большей степенью агломерации  $\text{PtCu}$ -наночастиц [55]. Отметим, что на катализаторах, содержащих  $\text{SnO}_2$ , окисление  $\text{CO}$  начинается при меньших потенциалах, максимум тока окисления  $\text{CO}$  на ЦВА также смещен в сторону меньших потенциалов (рис. 2б). При этом на вольтамперограмме  $\text{PtCu}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ -катализатора даже наблюдается двойной пик окисления  $\text{CO}$  с максимумами в области  $0.4$  и  $0.7 \text{ V}$  (рис. 2б). Наличие двух пиков окисления  $\text{CO}$  может быть обусловлено разными причинами: неоднородностью состава или размерного распределения металлических наночастиц, их агломерацией, особенностями поведения  $\text{PtCu}$ -наночастиц, находящихся в контакте с частицами  $\text{SnO}_2$ , или особенностями адсорбции  $\text{CO}$  на различных гранях наночастиц [56–60]. Учитывая определенное сходство в поведении двух катализаторов, содержащих наночастицы  $\text{SnO}_2$ , по отношению к окислению  $\text{CO}$  (рис. 2б), можно связать обнаруженные эффекты именно с присутствием диоксида олова.

Для оценки активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода применяли метод вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (рис. 3а). В качестве дескриптора каталитической активности использовали значения кинетического тока при потенциале  $0.90 \text{ V}$ , нормированного на массу платины или ЭХАП катализатора (табл. 2). Значение кинетических токов и количества электронов были рассчитаны по

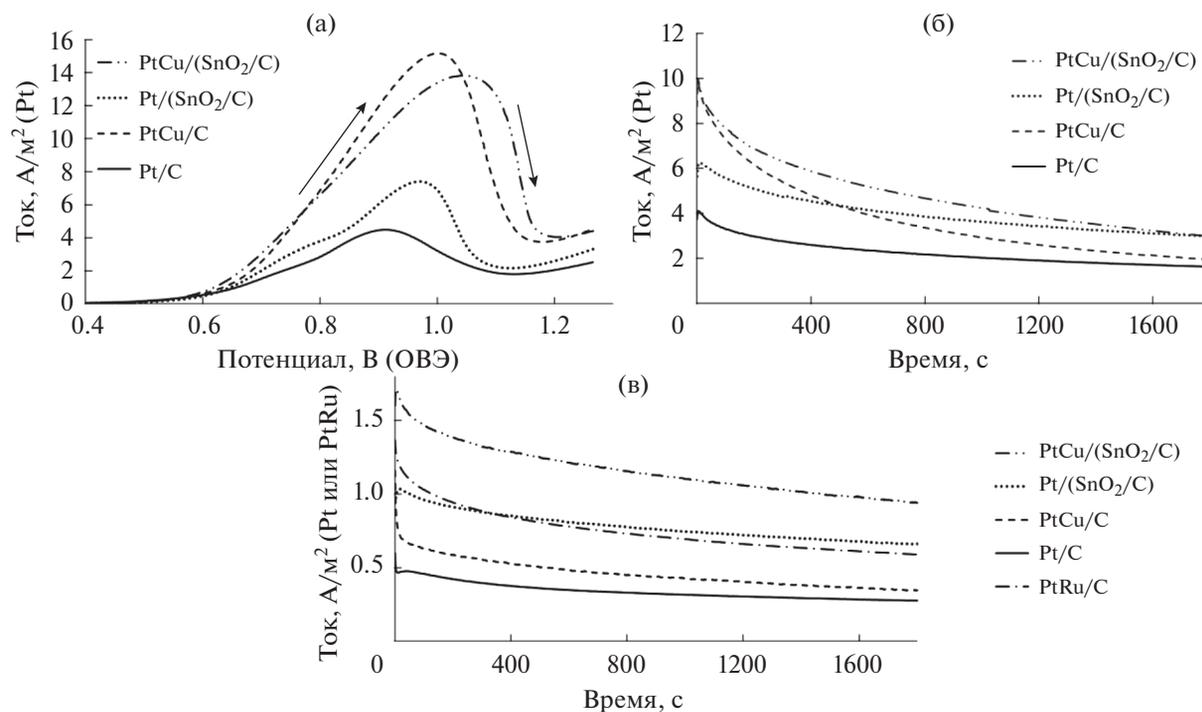
уравнению Коутецкого–Левича (рис. 3б). Видно, что при нормировании кинетического тока на массу платины  $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ -катализатор демонстрирует наименьшую активность РВК, а при нормировании на величину ЭХАП активность  $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ - и  $\text{Pt}/\text{C}$ -катализаторов близка. Несмотря на меньшие значения ЭХАП платиномедных катализаторов, они продемонстрировали большую активность в РВК в расчете как на массу платины, так и на величину ЭХАП, по сравнению с  $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$  и коммерческим  $\text{Pt}/\text{C}$ -катализатором (табл. 2). Для всех исследованных электродов характерно протекание РВК по  $4\text{x}$ -электронному механизму (табл. 2).

Поведение катализаторов в РОМ было исследовано методами циклической вольтамперометрии (рис. 4а) и хроноамперометрии (рис. 4б, 4в). Для РОМ форма ЦВА исследуемых катализаторов характеризуется двумя ярко выраженными пиками окисления при прямом и обратном ходе развертки потенциала. В рамках вольтамперометрического исследования в качестве показателей активности катализаторов в РОМ обычно используют удельные значения максимальных токов на прямом ходе развертки потенциала ЦВА [60, 61], величину потенциала начала окисления метанола [61] и количество электричества  $Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$  (табл. 3), затраченное на электроокисление метанола при прямом ходе развертки потенциала ЦВА [38]. Судя по значениям тока в максимуме и  $Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , удельная активность катализаторов в РОМ возрастает в ряду  $\text{Pt}/\text{C} < \text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C}) \ll \text{PtCu}/\text{C} \leq \text{PtCu}/(\text{SnO}_2/\text{C})$  (рис. 4).

Сложнее обстоит вопрос, связанный со сравнительной оценкой активности катализаторов в



**Рис. 3.** (а) Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на разных катализаторах при скорости вращения дискового электрода 1600 об/мин; (б) зависимости в координатах  $1/I_{уд} - 1/\omega^{0.5}$  при  $E = 0.90$  В, построенные по результатам вольтамперометрии. Электролит 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>, насыщенный O<sub>2</sub> при атмосферном давлении.



**Рис. 4.** (а) Циклические вольтамперограммы прямого хода при электроокислении метанола. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с; (б), (в) хроноамперограммы электроокисления метанола при потенциалах 0.87 и 0.60 В, соответственно. Электролит 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>. Атмосфера аргона.

РОМ и толерантности к промежуточным продуктам окисления метанола, проведенной по результатам хроноамперометрии (рис. 4б, 4в). При потенци-

але 0.87 В, близком к потенциалу катода МТЭ, наибольшее значение удельного тока в начальный момент времени продемонстрировали медьсодер-

**Таблица 3.** Параметры, характеризующие электрохимическое поведение полученных катализаторов в РОМ

| Образец                    | Результаты циклической вольтамперометрии |   |  | Начальные и конечные токи на хроноамперограмме, А/м <sup>2</sup> (Pt) |            |                  |            |
|----------------------------|--|---|--|---|------------|------------------|------------|
|                            | $I_{\max}$ , А/м <sup>2</sup> (Pt)       | потенциал начала окисления метанола, $E_{\text{нач}}$ , В | количество электричества, затраченное на окисление метанола, $Q_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ , Кл/м <sup>2</sup> (Pt) | при $E = 0.87$ В  |            | при $E = 0.60$ В |            |
|                            |  |   |  | $I_0$   | $I_{1800}$ | $I_0$            | $I_{1800}$ |
| Pt/C                       | 4.5 ± 0.2                                | 0.61  | 56 ± 3   | 4.1 ± 0.2   | 1.7 ± 0.1  | 0.6 ± 0.1        | 0.3 ± 0.1  |
| PtCu/C                     | 15.2 ± 0.7                               | 0.60  | 224 ± 11   | 9.8 ± 0.5   | 2.0 ± 0.1  | 1.2 ± 0.1        | 0.4 ± 0.1  |
| Pt/(SnO <sub>2</sub> /C)   | 7.4 ± 0.3                                | 0.61  | 95 ± 5   | 6.3 ± 0.3   | 3.0 ± 0.1  | 1.0 ± 0.1        | 0.7 ± 0.1  |
| PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) | 14.4 ± 0.7                               | 0.59  | 234 ± 12   | 10.0 ± 0.5  | 3.0 ± 0.1  | 1.7 ± 0.1        | 0.9 ± 0.1  |
| PtRu/C                     | —  | —   | —  | —   | —          | 1.3 ± 0.1        | 0.6 ± 0.1  |

жащие катализаторы, однако спад тока окисления метанола на этих электродах происходил быстрее, чем на Pt/C и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) (рис. 4б). Более высокая чувствительность PtCu/C- и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторов к промежуточным продуктам окисления метанола может быть обусловлена в том числе и более высокой концентрацией интермедиатов в приэлектродном слое. В то же время спад тока на PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторе происходит медленнее, чем на PtCu/C. Более медленный спад тока, характерный для Pt/C- и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-электродов, наблюдается при заметно более высокой скорости окисления метанола на Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) по сравнению с Pt/C. Таким образом присутствие наночастиц SnO<sub>2</sub> на поверхности Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)- и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторов повышает их толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола при высоких потенциалах.

Хроноамперограммы окисления метанола при потенциале 0.60 В (рис. 4в) измеряли также и на коммерческом PtRu/C-катализаторе, поскольку именно платинорутениевые катализаторы известны высокой активностью и толерантностью к окислению метанола на аноде МТЭ. Оказалось, что в этих условиях наиболее высокие значения анодного тока зафиксированы на PtRu/C- и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторах. Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализатор продемонстрировал среднюю скорость окисления метанола и высокую стабильность тока во времени. Значительно ниже оказались значения силы тока на Pt/C- и PtCu/C-катализаторах.

По всей видимости, позитивное влияние легирующего металла (меди), проявляющееся при вы-

соких потенциалах, и оксидной компоненты катализатора (SnO<sub>2</sub>) на скорость электроокисления метанола обусловлено различными механизмами. При высоких потенциалах в начальный момент времени, когда количество молекул СО (наиболее устойчивого промежуточного продукта электроокисления метанола), адсорбированных на активной поверхности катализаторов, невелико, наибольшее влияние на процесс окисления СН<sub>3</sub>ОН оказывает добавка меди. С течением времени количество адсорбированных молекул СО увеличивается, что приводит к блокировке активной поверхности платины и снижению скорости электроокисления. Наличие наночастиц SnO<sub>2</sub>, контактирующих с наночастицами Pt или PtCu, способствует реализации бифункционального механизма катализа при окислении СО в широком диапазоне потенциалов, что обуславливает более высокую толерантность катализатора. Подобный механизм влияния наночастиц SnO<sub>2</sub> подтверждается также смещением потенциала начала окисления СО в область меньших значений на соответствующих вольтамперограммах (рис. 2б). В условиях окисления метанола при потенциале 0.60 В многокомпонентный PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализатор практически не уступает коммерческому PtRu/C-катализатору (рис. 4б, табл. 3).

В целом, платиномедные катализаторы продемонстрировали высокую активность в РВК и в РОМ при высоких потенциалах, а катализаторы, содержащие наночастицы диоксида олова, проявили более высокую активность в РОМ при низких потенциалах и толерантность к промежуточ-

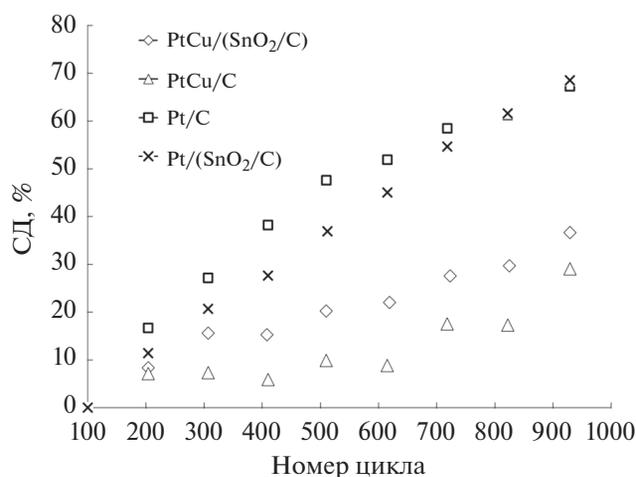
**Таблица 4.** Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОМ до и после стресс-тестирования

| Материал                   | ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt) |             | Q <sub>СН<sub>3</sub>ОН</sub> , Кл/м <sup>2</sup> (Pt) |                    |
|----------------------------|------------------------------|-------------|--|--------------------|
|                            | 100-й цикл                   | 1000-й цикл | до стресс-теста  | после стресс-теста |
| Pt/C                       | 70 ± 7                       | 28 ± 3      | 56 ± 3   | 32 ± 2             |
| PtCu/C                     | 43 ± 4                       | 28 ± 3      | 224 ± 11   | 192 ± 10           |
| Pt/(SnO <sub>2</sub> /C)   | 70 ± 7                       | 22 ± 2      | 95 ± 5   | 86 ± 4             |
| PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) | 45 ± 5                       | 25 ± 3      | 234 ± 11   | 182 ± 9            |

ным продуктам окисления метанола в широком диапазоне потенциалов. По-видимому, опираясь на результаты циклической вольтамперометрии, можно говорить об интегральной активности катализаторов в РОМ, сравнивая при этом максимальные токи и количество электричества, затраченное на окисление метанола в широком диапазоне потенциалов. Вывод об активности разных катализаторов в потенциостатических условиях зависит от значения потенциала (узкого диапазона потенциалов), при котором производится их сравнение.

При проведении стресс-тестирования в растворе, не содержащем метанола, для Pt/C и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) характерно быстрое снижение ЭХАП по сравнению с PtCu/C- и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторами: для платиновых катализаторов степень деградации составляет около 75%, в то время как для биметаллических – около 25–30% (рис. 5). Таким образом, по увеличению стабильности в условиях “жесткого” режима стресс-те-

стирования исследуемые катализаторы располагаются в ряд Pt/C ≤ Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) ≪ PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) ≤ PtCu/C. Следует отметить, что в течение первых 100 циклов для биметаллических катализаторов наблюдается рост ЭХАП, а затем – ее уменьшение. Полученные данные свидетельствуют о более высокой коррозионной стабильности биметаллических катализаторов, что хорошо согласуется с полученными нами ранее результатами и результатами других авторов [50–52]. Нельзя исключить, что большая стабильность PtCu-катализаторов обусловлена не только составом, но и большим размером наночастиц, обуславливающим меньшую величину ЭХАП этих материалов. Наличие соответствующих корреляций было продемонстрировано в [44]. Судя по результатам циклической вольтамперометрии, после завершения стресс-теста катализаторы PtCu/C и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) по-прежнему характеризуются значительно более высокой интегральной каталитической активностью в РОМ по сравнению с платиновыми катализаторами (табл. 4).

**Рис. 5.** Зависимость степени деградации катализаторов от числа циклов в ходе вольтамперометрического стресс-тестирования электродов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом жидкофазного боргидридного синтеза получены платиносодержащие электрокатализаторы, в которых Pt- или PtCu-наночастицы нанесены на поверхность углеродного или наноструктурированного композиционного носителя SnO<sub>2</sub>/C. Композиционный носитель представляет собой углеродный материал, на поверхность которого нанесены наночастицы SnO<sub>2</sub>. Массовая доля Pt в катализаторах составляет около 20%, размер металлических наночастиц (кристаллитов) увеличивается в ряду Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) < Pt/C ≈ PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) < PtCu/C от 1.8 до 2.8 нм. ЭХАП катализаторов существенно уменьшается при переходе от платиновых (70–78 м<sup>2</sup>/г (Pt)) катализаторов к платиномедным (32–39 м<sup>2</sup>/г (Pt)).

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что биметаллические катализаторы PtCu/C и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) проявляют более высокую активность в РВК, а также более высокую коррозионную стабильность в вольтамперометрических стресс-тестах (1000-кратное циклирование потенциала в диапазоне 0.6–1.4 В) по сравнению с платиновыми аналогами – Pt/C и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C).

Оценка, сделанная на основании сравнения максимальных токов и значений количества электричества, затраченного на окисление метанола, также позволяет сделать заключение о более высокой активности биметаллических катализаторов в РОМ. В то же время поведение катализаторов в потенциостатических условиях во многом зависит от значения потенциала, при котором производится измерение, и свидетельствует о важной роли наночастиц диоксида олова, закрепленных на поверхности частиц углерода. При потенциале 0.87 В платиномедный и платиновый катализаторы на основе композиционного носителя SnO<sub>2</sub>/C проявляют более высокую толерантность по сравнению с аналогами, не содержащими диоксида олова. Окисление метанола при потенциале 0.60 В протекает более активно на катализаторах, содержащих SnO<sub>2</sub>/C, причем PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C)-материал демонстрирует удельную активность и толерантность, практически не уступающие коммерческому PtRu/C-катализатору.

Положительное влияние меди на активность платины может быть обусловлено уменьшением величины параметра кристаллической решетки твердого раствора и понижением энергии *d*-орбиталей атомов платины, приводящим к облегчению диссоциативной адсорбции молекул кислорода на поверхности наночастиц. Наличие на поверхности углеродного носителя наночастиц SnO<sub>2</sub>, часть которых находится в контакте с ме-

таллическими наночастицами, повышает толерантность как платиномедного, так и платинового катализатора к промежуточным продуктам окисления метанола, предположительно – к СО.

На наш взгляд, поиск эффективных многокомпонентных платиносодержащих катализаторов электровосстановления кислорода и электроокисления метанола должен быть продолжен. При этом важно добиться повышения площади электрохимически активной поверхности таких материалов, что позволит существенно повысить их масс-активность.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90140.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wee, J.-H., A feasibility study on direct methanol fuel cells for laptop computers based on a cost comparison with lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, p. 424.
2. Brouzgou, A., Podias, A., and Tsiakaras P., PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review, *J. Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 43, p. 119.
3. Burhan, H., Cellat, K., Yilmaz, G., and Sen, F., *Chapter 3 – Direct methanol fuel cells (DMFCs), Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future*, 2021, p. 71.
4. Тарасевич, М.Р., Кузов, А.В. Топливные элементы прямого окисления спиртов. *Альтернат. энергетика и экология*. 2010. № 7(87). С. 86. [Tarasevich, M.R. and Kuzov, A.V., Direct alcohol fuel cells, *Al'ternat. Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2010, no. 7(87), p. 86.]
5. Meital, G., Menkin, S., and Peled, E., High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 3138.
6. Pinto, A.M.F.R., Oliveira, V.S., and Falcao, D.S.C., *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications: Fundamentals, Engineering and Advances 1st Edition*, 2018, p. 287.
7. Kaur, B., Srivastava, R., and Satpati, B., Highly efficient CeO<sub>2</sub> decorated nano-ZSM-5 catalyst for electrochemical oxidation of methanol, *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, p. 2654.
8. Liu, Y., Li, D., Stamenkovic, V.R., Soled, S., Henaio, J.D., and Sun, S., Synthesis of Pt3Sn alloy nanoparticles and

- their catalysis for electro-oxidation of CO and methanol, *ACS Catal.*, 2011, vol. 1, p. 1719.
9. Hamnett, A., Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Cat. Today*, 1997, vol. 38, p. 445.
  10. Watanabe, M. and Motoo, S., Electrocatalysis by adatoms. Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 60, p. 267.
  11. Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., and Cairns, E.J., Methanol electrooxidation on well-characterized Pt–Ru alloys, *J. Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, p. 12029.
  12. Markovic, N., Gasteiger, H.A., Ross, P.N., Jiang, X., Villegas, I., and Weaver, M.J., Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt–Ru alloy surfaces, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 91.
  13. Tong, Y.Y., Kim, H.S., Babu, P.K., Waszczuk, P., Wieckowski, A., and Oldfield, E., An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, p. 468.
  14. Pinheiro, A.L.N., Zei, M.S., and Ertl, G., Electro-oxidation of carbon-monoxide and methanol on bare and Pt-modified Ru (1010) electrodes, *PhysChem – ChemPhys.*, 2005, vol. 7, p. 1300.
  15. Yang, H., Dai, L., Xu, D., Fang, J., and Zou, S., Electrooxidation of methanol and formic acid on PtCu nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 8000.
  16. Li, X., Zhou, Y., Du, Y., Xu, J., Wang, W., Chen, Z., and Cao, J., PtCu nanoframes as ultra-high performance electrocatalysts for methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, p. 18050.
  17. Santasalo-Aarnio, A., Borghei, M., Anoshkin, I.V., Nasibulin, A.G., Kauppinen, E.I., Ruiz, V., and Kallio, T., Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 3415.
  18. Çögenli, M.S. and Yurtcan, A.B., Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 10698.
  19. Stamenković, V., Schmidt, T.J., Ross, P.N., and Marković, N.M., Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt<sub>3</sub>Ni alloy surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 554–555, p. 191.
  20. Guofeng, W., van Hove, M.A., Ross, P.N., and Baskes, M.I., Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt–M alloy nanoparticles (M = Ni, Re, Mo), *Prog. Surf. Science*, 2005, vol. 79, p. 28.
  21. Noel, K. and Xin, W., Pt-shell–Au-core/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions, *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, p. 12.
  22. Hua, L.M. and Shan, D.J., Kinetics of oxygen reduction reaction on Co rich core–Pt rich shell/C electrocatalysts, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, p. 353.
  23. Chen, L.-N., Hou, K.-P., Liu, Y.-S., Qi, Z., Zheng, Q., Lu, Y.-H., Chen, J.-Y., Chen, J.-L., Pao, C.-W., Wang, S.-B., Li, Y.-B., Xie, S.-H., Liu, F.-D., Prendergast, D., Klebanoff, L.E., Stavila, V., Allendorf, M.D., Guo, J., Zheng, L.-S., Su, J., and Somorjai, G.A., Efficient Hydrogen Production from Methanol Using a Single-Site Pt1/CeO<sub>2</sub> Catalyst, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, p. 17995.
  24. Papavasiliou, J., Paxinou, A., Słowik, G., Neophytides, S., and Avgouropoulos, G., Steam Reforming of Methanol over Nanostructured Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Fuel Cell Applications, *Catalysts*, 2018, vol. 8, p. 544.
  25. Kuriganova, A., Chernysheva, D., Faddeev, N., Leontyev, I., Smirnova, N., and Dobrovolskii, Y., PAC Synthesis and Comparison of Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells, *Processes*, 2020, vol. 8, p. 712.
  26. Zhang, K., Feng, C., He, B., Dong, H., Dai, W., Lu, H., and Zhang, X., An advanced electrocatalyst of Pt decorated SnO<sub>2</sub>/C nanofibers for oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 781, p. 198.
  27. Zhang, N., Zhang, S., Du, C., Wang, Z., Shao, Y., Kong, F., Lin, Y., and Yin, G., Pt/Tin Oxide/Carbon Nanocomposites as Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst with Improved Stability and Activity, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 117, p. 413.
  28. Huang, S.-Y., Ganesan, P., and Popov, B.N., Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2011, vol. 102, p. 74.
  29. Akalework, N.G., Pan, C.-J., Su, W.-N., Rick, J., Tsai, M.-C., Lee, J.-F., Lin, J.-M., Tsai, L.-D., and Hwang, B.-J., Ultrathin TiO<sub>2</sub>-coated MWCNTs with excellent conductivity and SMSI nature as Pt catalyst support for oxygen reduction reaction in PEMFCs, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 20977.
  30. Esfahani, R.A.M., Videla, A.H.M., Vankova, S., and Specchia, S., Stable and methanol tolerant Pt/TiO<sub>x</sub>-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, p. 14529.
  31. Ando, F., Tanabe, T., Gunji, T., Tsuda, T., Kaneko, S., Takeda, T., Ohsaka, T., and Matsumoto, F., Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on TiO<sub>2</sub>/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 232, p. 404.
  32. Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatullin, A.I., and Smirnova, N.V., Electrochemically synthesized Pt/TiO<sub>2</sub>-C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Communications*, 2017, vol. 27, p. 67.
  33. Wang, J., Xu, M., Zhao, J., Fang, H., Huang, Q., Xiao, W., Li, T., and Wang, D., Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO<sub>2</sub>-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2018, vol. 237, p. 228.

34. De Oliveira, M.B., Profeti, L.P.R., and Olivi, P., Electrooxidation of methanol on PtMyOx (M = Sn, Mo, Os or W) electrodes, *Electrochem. Communications*, 2005, vol. 7, p. 703.
35. Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C., and Léger, J.-M., Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 18.
36. Cui, X., Cui, F., He, Q., Guo, L., Ruan, M., and Shi, J., Graphitized mesoporous carbon supported Pt-SnO<sub>2</sub> nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation, *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 372.
37. Wang, X., Hu, X., Huang, J., Zhang, W., Ji, W., Hui, Y., and Yao, X., Electrospinning synthesis of porous carbon fiber supported Pt-SnO<sub>2</sub> anode catalyst for direct ethanol fuel cell, *Solid State Science*, 2019, vol. 94, p. 64.
38. Menshchikov, V.S., Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Nechitaïlov, A., Glebova, N.B., Tomasov, A.A., Spiridonova, O.A., Belenov, S.V., Zelenina, N.K., and Safronenko, O.I., Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, p. 742.
39. Guterman, V.E., Lastovina, T.A., Belenov, S.V., Tabachkova, N.Yu., Vlasenko, V.G., Khodos, I.I., and Balakshina, E.N., PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 18, p. 1307.
40. Новомлинский, И.Н., Гутерман, В.Е., Даниленко, М.В., Волочаев, В.А. Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 885. [Novomlinskiy, I.N., Guterman, V.E., Danilenko, M.V., and Volochaev, V.A., Platinum Electrocatalysts Deposited Onto Composite Carbon Black – Metal Oxide Support, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 690.]
41. Гутерман, В.Е., Новомлинский, И.Н., Скибина, Л.М., Мауэр, Д.К. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе, *Пат.* 2656914 (Россия). 2017. [Guterman, V.E., Novomlinskiy, I.N., Skibina, L.M., and Mauer, D.K., Method for obtaining nanostructural material of tin oxide on basis of carbon, *Pat.* 2656914 (Russia), 2017.]
42. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Applied Crystallography*, 1978, vol. 11, p. 102.
43. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Yu.S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., and Wood, D., More scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 3904.
44. Pavlov, V.I., Gerasimova, E.V., Zolotukhina, E.V., Dobrovolsky, Y.A., Don, G.M., and Yaroslavtsev, A.B., Degradation of Pt/C electrocatalysts having different morphology in low-temperature PEM fuel cells, *Nanotech. in Russ.*, 2016, vol. 11, p. 743.
45. Zhang, Y., Chen, S., Wang, Y., Ding, W., Wu, R., Li, L., Qi, X., and Wei, Z., Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test, *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, p. 62.
46. Ohma, A., Shinohara, K., Iiyama, A., Yoshida, T., and Daimaru, A., Fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG membrane and catalyst performance targets for automotive, *ECS Trans.*, 2011, vol. 41, p. 775.
47. Capelo, A., Esteves, M.A., Sa, A.I., Silva, R.A., Canguero, L., Almeida, A., Vilar, R., and Rangel, C.M., Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 12962.
48. Hasche, F., Oezaslan, M., and Strasser, P., Activity, stability, and degradation mechanisms of dealloyed PtCu<sub>3</sub> and PtCo<sub>3</sub> nanoparticle fuel cell catalysts, *Chem-CatChem.*, 2011, vol. 3, p. 1805.
49. Park, Yu.-Ch., Kakinuma, K., Uchida, M., Uchida, H., and Watanabe, M., Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 123, p. 84.
50. Riese, A., Banham, D., Ye, S., and Sun, X., Accelerated stress testing by rotating disk electrode for carbon corrosion in fuel cell catalyst supports, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F783.
51. Могучих, Е.А., Алексеенко, А.А., Гутерман, В.Е., Новиковский, Н.М., Табачкова, Н.Ю., Меньщиков, В.С. Влияние состава и структуры PtCu/C электрокатализаторов на их стабильность при различных условиях стресс-тестирования // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 976. [Moguchikh, E.A., Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Novikovskiy, N.M., Tabachkova, N.Yu., and Menshchikov, V.S., Effect of the composition and structure of Pt(Cu)/C electrocatalysts on their stability under different stress test conditions, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 979.]
52. Alekseenko, A.A., Moguchikh, E.A., Safronenko, O.I., and Guterman, V.E., Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 22885.
53. Oezaslan, M. and Strasser, P., Activity of dealloyed PtCo and PtCu nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 5240.
54. Oezaslan, M., Hasche, F., and Strasser, P., PtCu<sub>3</sub>, PtCu and Pt<sub>3</sub>Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. 444.
55. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Alekseenko, A.A., Rui, Lin, Tabachkova, N.Yu., and Safronenko, O.I., Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts, *Electrocatalysis*, 2018, vol. 9, p. 550.
56. Van der Vliet, Dr. D.F., Wang, D.F., Li, C., Paulikas, D., Greeley, A.P., Rankin, J.R.B., Strmcnik, D., Tripkovic, D., Markovic, N.M., and Stamenkovic, V.R.,

- Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces, *Angewandte Chemie Intern. Edition*, 2012, vol. 51, p. 3139.
57. Rudi, S., Cui, C., Gan, L., and Strasser, P., Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry, *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, p. 408.
58. Ghavidel, Z.M.R., Monteverde Videla, A.H.A., Specchia, S., and Easton, E.B., The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt–Cu/C alloy catalysts, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 58.
59. Maillard, F., Schreier, S., Hanzlik, M., Savinova, E.R., Weinkauf, S., and Stimming, U., Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation, *Phys. Chem. Chemical Physics*, 2005, vol. 7, p. 385.
60. Liu, C., Zhang, L., Sun, L., Wang, W., and Chen, Z., Enhanced electrocatalytic activity of PtCu bimetallic nanoparticles on CeO<sub>2</sub>/carbon nanotubes for methanol electro-oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 8558.
61. Wang, X., Wang, W., Qi, Z., Zhao, C., Ji, H., and Zhang, Z., Fabrication, microstructure and electrocatalytic property of novel nanoporous palladium composites, *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 508, p. 463.

УДК 544.653.22:669.225:544.227

## СЕЛЕКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ Ag–Zn В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 300°C

© 2021 г. Н. П. Кулик<sup>a, \*</sup>, Н. И. Шуров<sup>a</sup>, Н. К. Ткачев<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: n.p.kulik@gmail.com

\*\*e-mail: n.k.tkachev@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Изучены особенности электрохимического деаллоинга двух гомогенных сплавов Ag–Zn в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$ . Содержание цинка в исходных образцах составляло 67 и 46 мол. %, что соответствовало фазам  $\epsilon$  и  $\beta$  на фазовой диаграмме при 300°C. Сняты поляризационные кривые и определены потенциалы коррозии:  $-0.78$  и  $-0.55$  В, соответственно, относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Полное удаление цинка с поверхности сплавов достигнуто в результате деаллоинга в гальваностатическом режиме при плотности тока около 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  в случае  $\epsilon$ -фазы и 7  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для  $\beta$ -фазы. На поверхности сплава  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  образовались характерные однородные пористые структуры с примерно одинаковыми размерами пор и лигаментов, лежащими в диапазоне 0.5–5 мкм. Для сплава  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  получены дендритные структуры с размерами частиц серебра порядка 0.5–4 и 5–20 мкм.

**Ключевые слова:** деаллоинг, расплавленные соли, пористое серебро

**DOI:** 10.31857/S042485702105008X

### ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется большое количество публикаций, представленных в обзорных работах [1, 2], которые посвящены получению нано- и микропористых металлов, в том числе серебра, с помощью электрохимического деаллоинга – селективного анодного растворения сплавов в водных средах. Интерес к нанопористому серебру обусловлен возможностью его применения в качестве селективного катализатора при гидрогенизации непредельных углеводородов [3], электрохимическом восстановлении углекислого газа [4], электрохимическом окислении альдегидов [5]. Оно может служить анодом в топливных элементах [6–8], работающих на этаноле, этиленгликоле, боразане, и перспективно как субстрат для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии [9]. Немногим уступая по своему каталитическому действию золоту и металлам платиновой группы, более дешевое нанопористое серебро является кандидатом для их замены в окислительно-восстановительных процессах [10, 11]. Для перспективных медицинских приложений важны антибактериальные свойства

этого материала, а для электро- и фототехники – чувствительность к УФ-излучению.

К настоящему времени в водных растворах определены условия и установлены некоторые основные закономерности протекания перколяционного деаллоинга, т.е. селективного растворения сплавов с образованием бинепрерывной структуры пор и лигаментов. Содержание активного компонента в сплаве должно быть, как правило, не меньше 40–60 мол. %, а прикладываемый потенциал или пропускаемый ток – обеспечивать такой режим электролиза, при котором скорость отвода ионов электроактивного металла вглубь электролита превышает скорость диффузии более благородного металла на поверхности остающейся металлической фазы [2, 12, 13]. В качестве активных компонентов сплавов с серебром чаще всего используют цинк [14–19] и алюминий [20, 21]; встречаются и более сложные композиции, например,  $\text{Se-Cu-Ag}$  [22],  $\text{Y-Mg-Ag}$  [23]. В качестве электролита применяют водные растворы кислот: серной [14–17], соляной [18] или азотной [16], реже нейтральные растворы [18]. В рабо-

те [23] проводили селективное растворение сплавов Y–Mg–M (M = Ni, Cu, Pd, Ag, Au) в водных растворах органических кислот, которые выполняли роль не только окислителей, но и поверхностно-активных веществ, замедляющих поверхностную диффузию металла.

Единичные исследования деаллоинга в низкотемпературных ионных жидкостях [24] лишь открывают возможности, связанные с применением неводных сред, стабильных при повышенных температурах. К числу их преимуществ по сравнению с водными растворами могут быть отнесены интенсификация процесса, отсутствие источников водорода и кислорода *in situ nascendi* и возможность управления формированием пористых структур посредством выбора температурного режима.

Основной идеей данного исследования является использование расплавленных солей в качестве электролитов для выяснения вопросов об особенностях высокотемпературного деаллоинга. Недавно нами были осуществлены первые шаги по исследованию такого специфического анодного растворения на примере сплавов Al–Au, Cu–Au, сортовой латуни в хлоридных и карбонатных расплавах [25, 26]. Было найдено, что деаллоинг указанных сплавов в расплавленных солевых смесях происходит ускоренно по сравнению с деаллоингом в водных растворах и может приводить к образованию микропористых структур (с размерами пор от 0.1 до десятков мкм). Совершенно очевидно проявилось влияние природы сплава и температуры процесса на форму и размер пор. Однако важные вопросы о роли фазового состава исходных сплавов, вариации температуры и параметров электролиза на морфологию получающегося пористого металла все еще ждут освещения.

В качестве объектов деаллоинга в настоящей работе выбраны два гомогенных сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ , а в качестве электролита – эвтектика  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ , имеющая температуру плавления  $260^{\circ}C$ . Разность стандартных электродных потенциалов Zn и Ag в расплавах их хлоридов, вычисленная на основе термодинамических данных [27], составляет 0.74 В при температуре  $300^{\circ}C$ . Эта величина достаточно велика, чтобы обеспечить возможность селективного растворения цинка из сплава. Конкретной целью предлагаемой работы является изучение влияния различных условий электрохимического деаллоинга на форму и размеры пор в поверхностных слоях изучаемых сплавов в режиме перколяции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

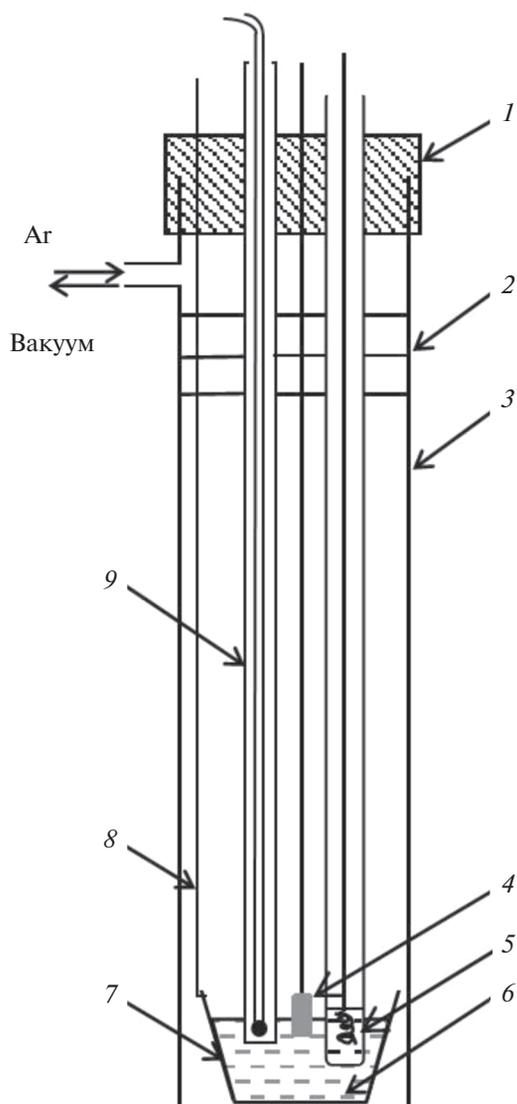
Сплавы Ag–Zn получали растворением кусочков серебряной проволоки (99.9 мас. % степени

чистоты) в расплавленном цинке марки “ч. д. а.” в кварцевой пробирке в атмосфере аргона под флюсом эвтектики  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при температуре  $680^{\circ}C$ . После гомогенизации металл зажимали в кварцевую трубочку с внутренним диаметром 3 мм. Изготовленные таким образом стержни разрезали на цилиндры высотой 25–30 мм, один из торцов которых шлифовали до зеркального блеска на металлографическом комплексе Struers (Struers ApS, Дания). Аттестацию сплавов проводили с помощью рентгеновского аппарата Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Электролит готовили из солей марки “х. ч.”. Хлорид лития осушали, вымораживая влагу при температуре жидкого азота, хлорировали, а затем подвергали трехкратной зонной плавке для удаления кислородсодержащих примесей. Все дальнейшие манипуляции с хлоридом лития осуществляли в сухом боксе. Хлориды калия и цезия переплавляли на воздухе. Около 50 граммов солей в необходимых соотношениях сплавляли в инертной атмосфере и гомогенизировали при  $800^{\circ}C$  перед каждым экспериментом.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке (рис. 1) в атмосфере сухого очищенного аргона. Контейнером для расплава и вспомогательным электродом для поляризации служил тигель из стеклоуглерода SU-1200. Хлоридсеребряный электрод сравнения Ag|эвтектика  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} + 3 \text{ мол. \% } AgCl$  находился в алундовом чехле, микроотверстия в стенках которого обеспечивали контакт с рабочим электролитом. Величины всех потенциалов в работе приводятся относительно этого электрода.

При температуре  $300^{\circ}C$  рабочий электрод опускали в расплав на глубину 2–8 мм и производили измерения с использованием комплекса Autolab 302N (Metrohm, Швейцария). Деаллоинг проводили в потенциостатическом и гальваностатическом режимах, варьируя прикладываемый потенциал или силу тока, а также длительность электролиза. По окончании эксперимента электрод отмывали от соли дистиллированной водой и спиртом и визуально определяли границу контакта электрода с расплавом. Кажущуюся плотность тока вычисляли по формуле  $i = I/S_{\text{геом}}$ , где  $I$  – сила тока,  $S_{\text{геом}}$  – геометрическая площадь контакта электрода с расплавом. Микрорентгеновский анализ торцевой поверхности проводили на электронных микроскопах JSM-5900LV (Jeol, Япония) и TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).



**Рис. 1.** Ячейка для электрохимических измерений: 1 – резиновая пробка, 2 – теплоотражающие экраны, 3 – кварцевая пробирка, 4 – сплав Ag–Zn, 5 – хлоридсеребряный электрод сравнения в алундовом чехле, 6 – солевой расплав, 7 – стеклоглеродный тигель, 8 – токоподвод (Mo), 9 – термопара.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного химического анализа, составы полученных сплавов отвечают формулам  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  и  $Zn_{0,46}Ag_{0,54}$ . Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 2. На дифрактограмме сплава  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  все имеющиеся пики совпадают с линиями спектра  $\epsilon$ -фазы системы Ag–Zn (PDF#25-1325). Пики на дифрактограмме сплава  $Zn_{0,46}Ag_{0,54}$  соответствуют гексагональной  $\zeta$ -фазе и нестабильной кубической  $\beta$ -фазе (PDF#29-1156 и PDF#29-1155 соответственно). При температуре выше  $274^\circ\text{C}$  обе эти модификации превращаются в  $\beta$ -фазу [28].

На рис. 3–4 представлены анодные потенциодинамические кривые исследованных образцов сплавов, а также чистых металлов, полученные при скорости развертки потенциала  $1\text{ мВ/с}$ . При увеличении анодного потенциала сплава  $Zn_{0,67}Ag_{0,33}$  (рис. 3а) плотность тока растет и достигает максимума при величине порядка  $-0,67\text{ В}$ , после чего уменьшается примерно в 4 раза. Причиной этого, по-видимому, является обеднение поверхности металла цинком и диффузионные затруднения при доставке его из объема сплава. На графике зависимости  $i(E)$  образца наблюдается плато в области потенциалов от  $-0,6\text{ В}$  вплоть до потенциала растворения серебра (около  $-0,25\text{ В}$ ).

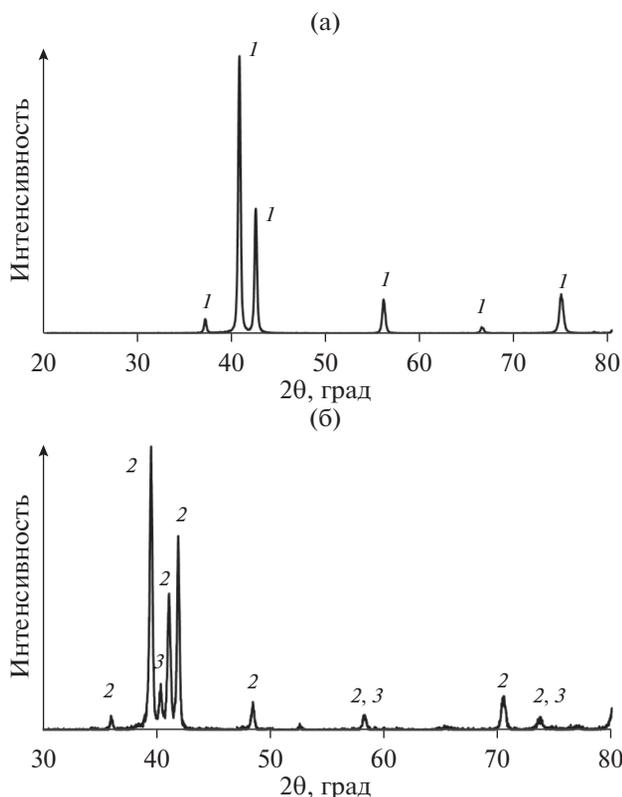


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub> (а) и Zn<sub>0.46</sub>Ag<sub>0.54</sub> (б): линии спектра фаз ε (1) – ζ (2), β' (3).

На поляризационной кривой сплава Zn<sub>0.46</sub>Ag<sub>0.54</sub> (рис. 3б) положение пика растворения цинка смещено на 0.3 В в анодную сторону, и плотность тока в максимуме меньше по сравнению с кривой для образца Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub>. Растворение серебра начинается вблизи потенциала 0.1 В.

Потенциалы коррозии,  $E_{кор}$ , вычисленные для всех исследованных образцов на основании циклических вольт-амперных кривых, показаны на рис. 5.

Потенциалы, при которых плотность тока равна 1 мА/см<sup>2</sup>, обычно принимают за критический потенциал деаллоинга  $E_{кр}$  [29]. Найденные нами величины  $E_{кор}$  и  $E_{кр}$  приведены в табл. 1.

В потенциостатическом режиме электролиз проводили при потенциалах на 100–400 мВ положительнее критического потенциала деаллоинга. На рис. 6 представлены характерные хроноамперограммы исследованных сплавов: образец Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub> растворяли при потенциале –0.60 В (на 0.17 В положительнее критического потенциала деаллоинга для этого сплава), образец Zn<sub>0.46</sub>Ag<sub>0.54</sub> – при –0.18 В (на 0.34 В положительнее  $E_{кр}$ ). В обоих случаях в первые минуты наблю-

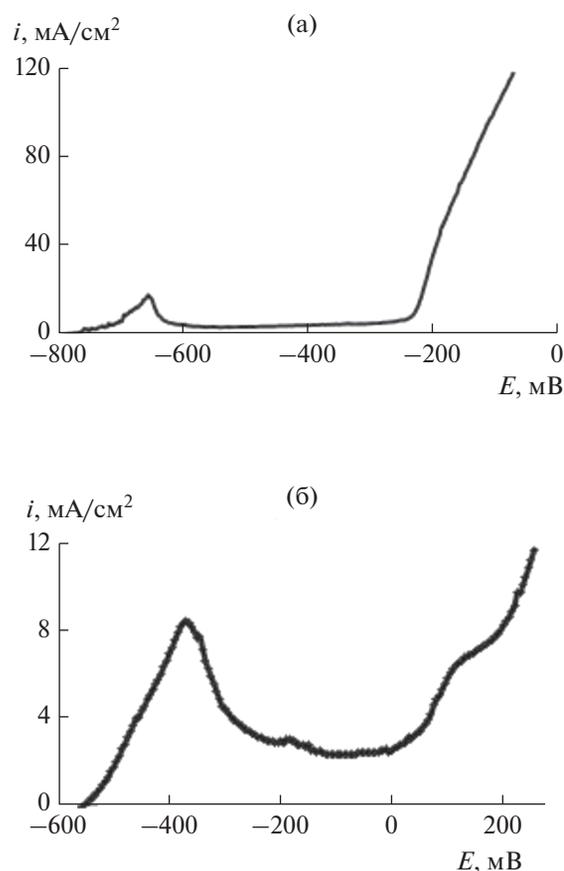
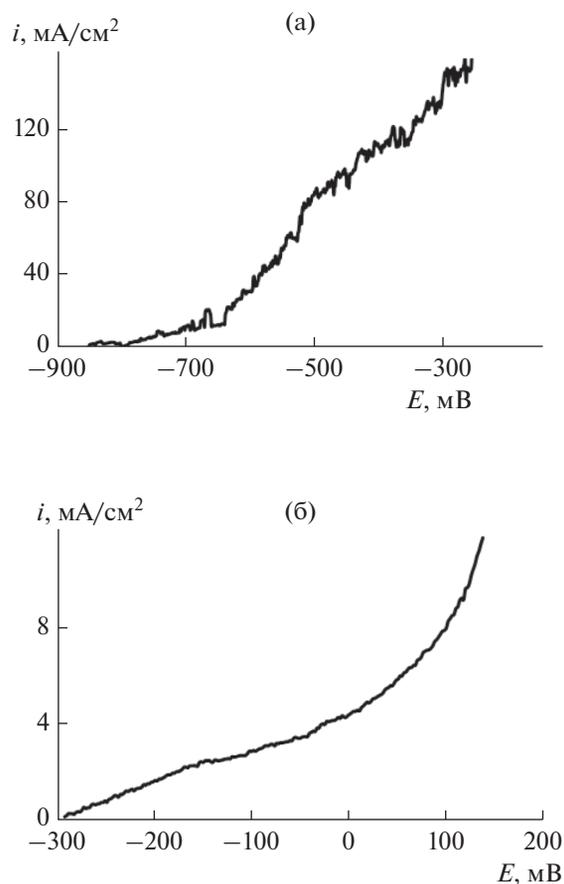


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые сплавов Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub> (а) и Zn<sub>0.46</sub>Ag<sub>0.54</sub> (б) в расплаве LiCl<sub>0.57</sub>CsCl<sub>0.26</sub>KCl<sub>0.17</sub> при температуре 300°С.

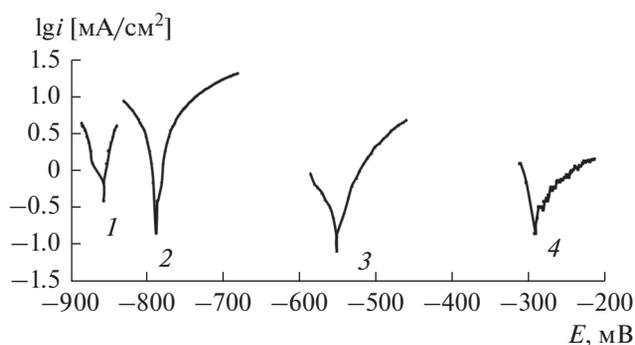
далось падение плотности тока на порядок, обусловленное интенсивным образованием пор.

На рис. 7 показаны микрофотографии поверхности образцов после деаллоинга в течение 30 мин, которые позволяют видеть начальный этап образования пор. Состав поверхности двух сплавов к этому моменту времени оказался существенно различным: содержание цинка в образце Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub> уменьшилось лишь на несколько процентов, тогда как на поверхности сплава Zn<sub>0.46</sub>Ag<sub>0.54</sub> осталось не более 1–3 мол. % Zn. Причиной этого, помимо более благородного исходного состава, может быть и то, что электролиз в этом случае протекал при потенциале, значительно более положительном относительно критического потенциала деаллоинга.

В гальваностатическом режиме плотность тока задавали в интервале 20–50 мА/см<sup>2</sup>. На рис. 8 представлены хронопотенциограммы изученных сплавов. При пропускании тока плотностью 20 и 35 мА/см<sup>2</sup> (рис. 8а, 8б) на сплаве Zn<sub>0.67</sub>Ag<sub>0.33</sub> устанавливался потенциал порядка –0.06 В, отвечаю-



**Рис. 4.** Анодные потенциодинамические кривые Zn (а) и Ag (б) в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

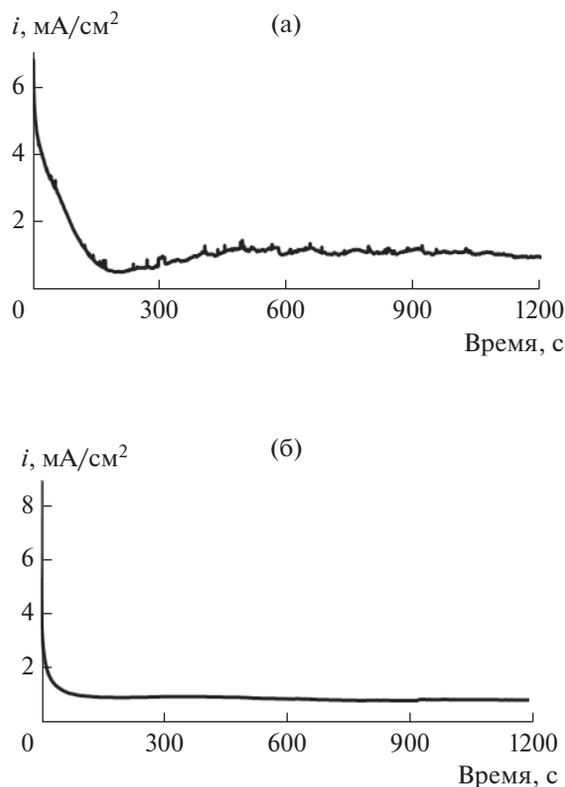


**Рис. 5.** Потенциалы коррозии Zn (1),  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  (2),  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  (3), Ag (4) в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

ший серебряной поверхности. Увеличение плотности тока до  $50 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 8в) сдвигало потенциал поверхности в начальный момент времени в отрицательную сторону. Этот эффект, вероятно, обусловлен быстрым образованием глубоких пор

и (или) растворением серебра совместно с цинком. После этого поверхность приобретала все более положительный потенциал.

При гальваностатическом электролизе сплава  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$  даже при небольшой плотности тока



**Рис. 6.** Хроноамперограммы сплавов в расплаве  $\text{LiCl}_{0.57}\text{CsCl}_{0.26}\text{KCl}_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$ :  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$ ,  $E = -600$  мВ (а);  $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$ ,  $E = -170$  мВ (б).

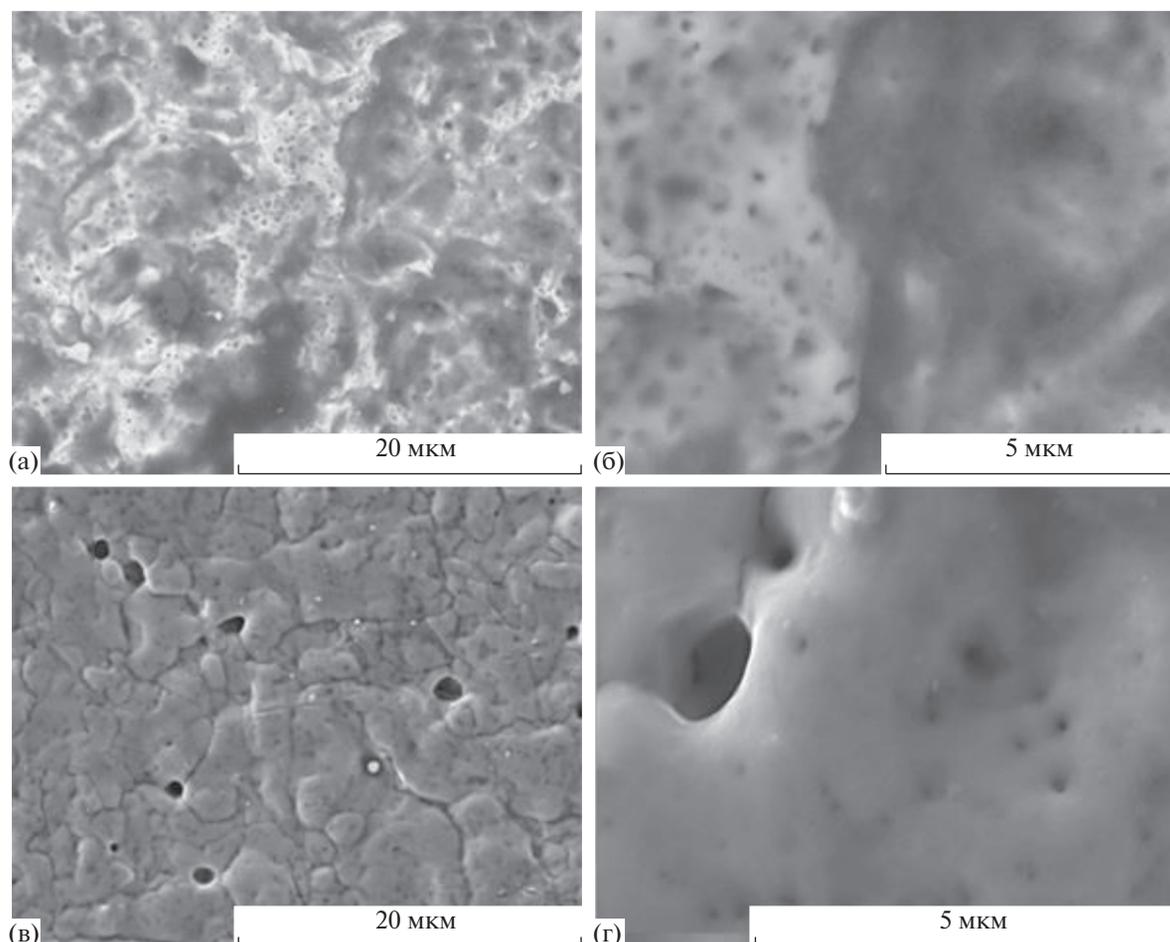
$7 \text{ mA/cm}^2$  поверхность металла очень быстро приобретала высокий положительный потенциал (рис. 8г) – становилась “серебряной”.

Микрофотографии поверхности сплава  $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$  после гальваностатического электролиза представлены на рис. 9. В результате деаллоинга при плотности тока  $35 \text{ mA/cm}^2$  в течение 1800 с (рис. 9д, 9е) сформировались пористые

структуры с сопоставимыми размерами пор и лигандов от 0.5 до нескольких микрон. Остаточное содержание цинка было около 10 мол. %. Увеличение времени электролиза при немного меньшей плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 9а–9г) делало поверхность более ажурной за счет уменьшения размеров связок, тогда как диаметр пор оставался прежним. При этом поверхностный слой практически на 100% состоял из се-

**Таблица 1.** Потенциалы коррозии и критические потенциалы деаллоинга

| Образец                            | Температура, $^\circ\text{C}$ | $E$ , В            |                                  |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------------------|
|                                    |                               | потенциал коррозии | критический потенциал деаллоинга |
| $\text{Zn}_{0.67}\text{Ag}_{0.33}$ | 300                           | -0.79              | -0.77                            |
| $\text{Zn}_{0.46}\text{Ag}_{0.54}$ | 300                           | -0.55              | -0.52                            |
| Ag                                 | 300                           | -0.29              |                                  |
| Zn                                 | 300                           | -0.86              |                                  |



**Рис. 7.** Микрофотографии поверхности сплавов после dealлоинга в течение 1800 с: а, б –  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ ,  $E = -600$  мВ; в, г –  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ ,  $E = -170$  мВ.

ребра. Похожие структуры были получены и при пропускании тока плотностью  $50 \text{ мА/см}^2$  в течение 1800 с (рис. 9ж, 9з), но они содержали много неудаленного цинка – до 20 мол. %.

Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  после гальваностатического электролиза представлены на рис. 10.

В результате dealлоинга при плотности тока  $7 \text{ мА/см}^2$  в течение 3600 с получена иерархическая структура, состоящая из лигаментов размером от 0.5 до 2 мкм и пор до 4 мкм, образующих сродки протяженностью 5–20 мкм с порами между ними до 10 мкм. Содержание цинка в этом поверхностном слое было близко к нулю. Морфология полученной таким способом фазы металлического серебра заметно отличается от более однородной структуры пор и лигаментов в случае больших значений силы тока. Скорее она напоминает сетку разветвленных дендритов, но с заметной связностью. Представляется поэтому ин-

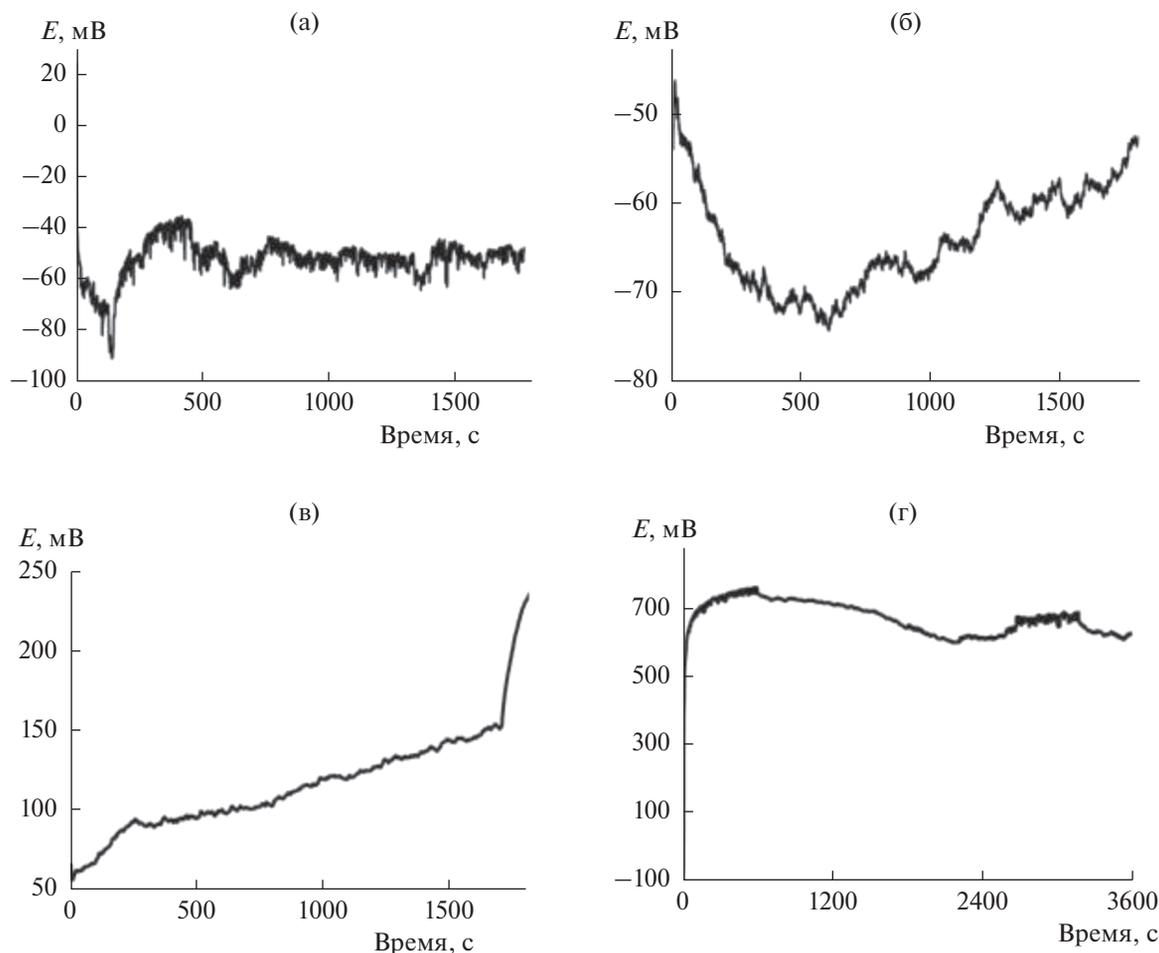
тересным исследовать в будущем и некоторые функциональные свойства полученных материалов, а именно: механические и электрокаталитические.

В табл. 2 обобщены условия и результаты проведенных экспериментов.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность перколяционного dealлоинга однофазных сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  в эвтектике  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при температуре  $300^\circ\text{C}$  с получением ультрапористых металлов различающейся морфологии.

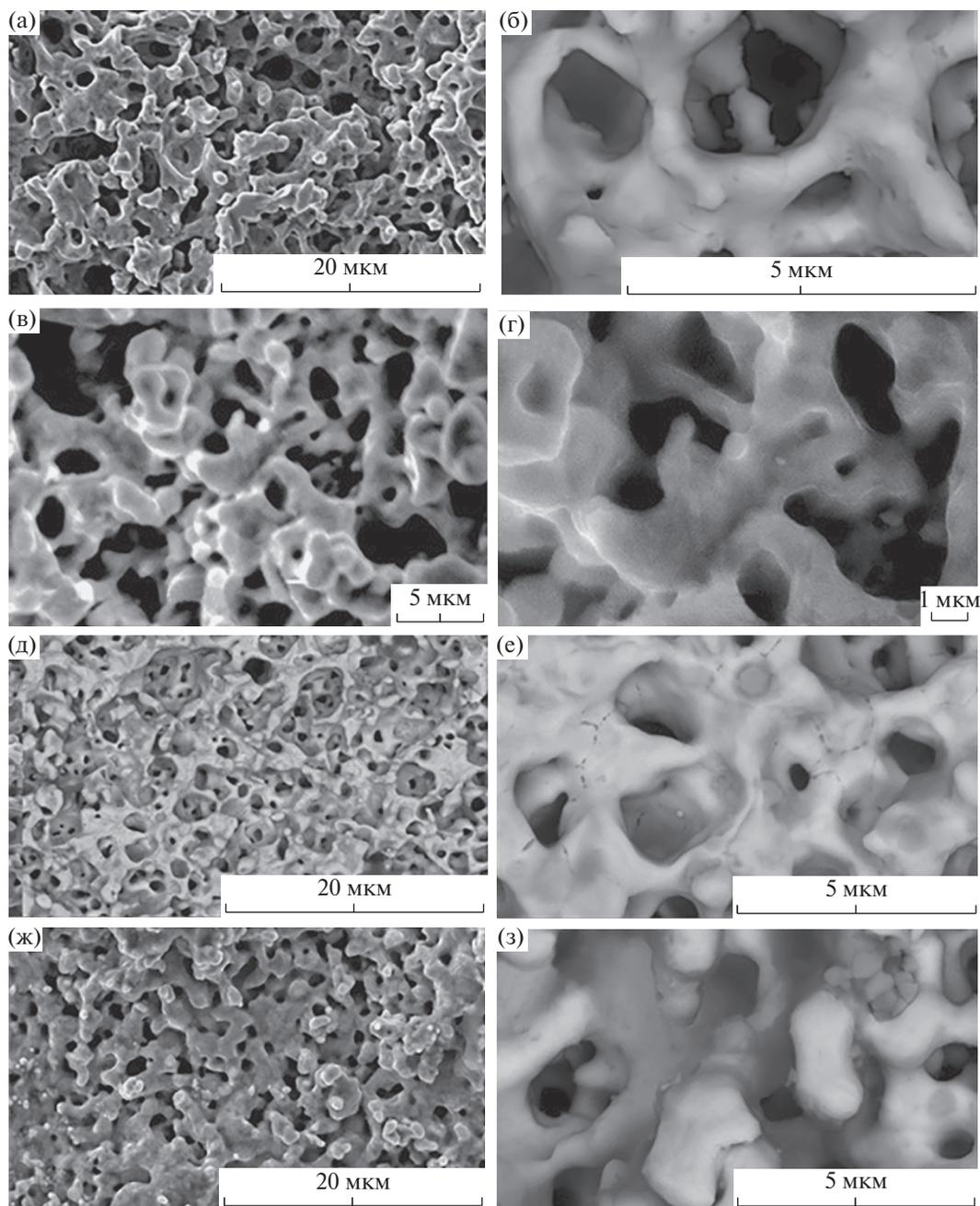
2. Установлено, что практически полное удаление цинка с поверхности достигается при dealлоинге в гальваностатическом режиме при плотности тока порядка 20 в случае  $\epsilon$ -фазы и  $7 \text{ мА/см}^2$  для  $\beta$ -фазы сплава Ag–Zn. Селективность растворения сплава уменьшается с увеличением плотности тока.



**Рис. 8.** Хронопотенциограммы сплавов  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  (а–в) и  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  (г) в расплаве  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при плотности тока,  $mA/cm^2$ : 20 (а), 35 (б), 50 (в), 7 (г).

**Таблица 2.** Условия и результаты электрохимического деаллоинга

| Сплав                | Потенциал деаллоинга, В | Плотность тока, $mA/cm^2$ | Время деаллоинга, с | Размер пор, мкм                | Остаточное содержание Zn, мол. % |    |
|----------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|----|
| $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ | -0.60                   | 20                        | 1800                | Редкие поры и углубления 0.1–1 | 63                               |    |
|                      | -0.55                   |                           | 2430                | 0.5–2                          | 10                               |    |
|                      |                         |                           | 2340                | 0.5–2                          | ≈0                               |    |
|                      | -0.55                   |                           | 12600               | 1–5                            | 10                               |    |
|                      |                         |                           | 35                  | 1800                           | 0.5–1                            | 10 |
|                      |                         |                           | 50                  | 1800                           | 1–3                              | 20 |
| $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ | -0.18                   | 7                         | 1800                | Редкие поры и углубления 0.1–1 | 1–3                              |    |
|                      |                         |                           | 3600                | 0.5–4; 5–20                    | ≈0                               |    |



**Рис. 9.** Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  после деаллоинга в расплаве  $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$  при плотности тока,  $mA/cm^2$ : 20 (а–г), 35 (е–д) и 50 (ж, з). Время электролиза, с: 2300 (а, б), 12600 (в, г) и 1800 (д–з).

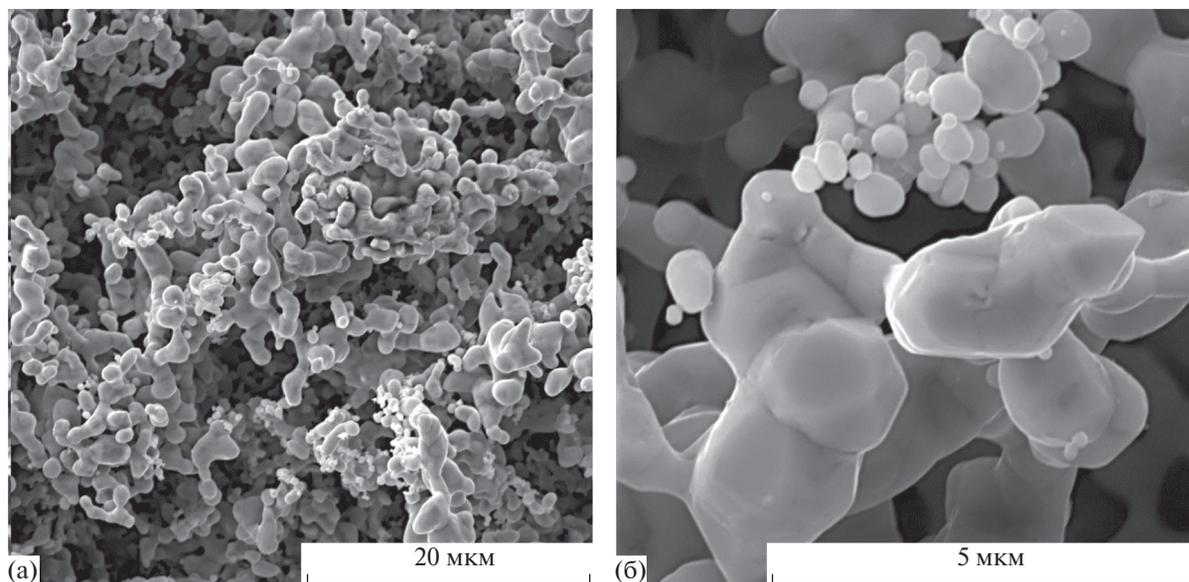
3. В результате гальваностатического деаллоинга сплава  $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$  образуются характерные пористые однородные структуры с примерно одинаковыми размерами пор и лигаментов, лежащими в диапазоне 0.5–5 мкм.

4. При гальваностатическом деаллоинге сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  получены дендритные структуры, образованные ветвящимися кораллитами с ха-

рактерными размерами агломератов порядка 0.5–4 и 5–20 мкм.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят А.А. Пан-



**Рис. 10.** Микрофотографии поверхности сплава  $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$  после деаллоинга при плотности тока  $7 \text{ mA/cm}^2$  в течение 3600 с.

кратова, В.Б. Малкова, Б.Д. Антонова, Н.И. Москаленко за проведенные анализы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, J. and Li, Ch.M., Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 7016.
- Weissmüller, J. and Sieradzki, K., Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior, *MRS Bulletin*, 2018, vol. 43, p. 14.
- Delgado, J., Benkirane, A., Claver, C., Curulla-Ferre, D., and Godard, C., Advanced in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches, *Dalton Transaction*, 2017, vol. 46, p. 12381.
- Yang, W., Ma, W., Zhang, Zh., and Zhao, Ch., Ligands size-dependent electrocatalytic activity of nanoporous Ag network for  $CO_2$  reduction, *Faraday Discuss.*, 2018, vol. 210, p. 289.
- Li, Zh., Lu, X., Li, B., Lu B., and Wang, Q., Research on Electrochemical Oxidation of Formaldehyde on the Nanoporous Silver Electrode in Alkaline Solution, *ECS Electrochem. Letters*, 2015, vol. 4, p. H24.
- Barsuk, D., Zadick, A., Chatenet, M., Georganakis, K., Panagiotopoulos, N., Champion, Y., and Alberto Moreira, J., Nanoporous silver for electrocatalysis application in alkaline fuel cells, *Materials & Design*, 2016, vol. 111, p.528.
- Zhang, Y., Luc, W., Hutchings, G.S., and Jiao, F., Photoelectrochemical Carbon Dioxide Reduction Using a Nanoporous Ag Cathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, P. 24652.
- Su, L. and Gan, Y.X., Nanoporous Ag–Sn anodes for energy conversion in photochemical fuel cells, *Materials & Design*, 2016, vol. 111, p. 528.
- Ma, Ch., Trujillo, M.J., and Camden, J.P., Nanoporous Silver Film Fabricated by Oxygen Plasma: A Facile Approach for SERS Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 23978.
- Detsi, E., Sánchez Sellès, M., Onck Jeff, Th, p., and Hosson, M.De., Nanoporous silver as electrochemical actuator, *Scripta Materialia*, 2013, vol. 69, p. 195.
- Lizhi, Y., Luhua, J., Tianran, Zh., Guoxiong, W., Suli, W., Xinhe, B., and Gongquan, S., Electrochemically synthesized freestanding 3D nanoporous silver electrode with high electrocatalytic activity, *Catalysis Science & Technology*, 2016, vol. 6, p. 7163.
- Маршаков, И.К., Введенский, А.В., Кондрашин, В.Ю., Боков, Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*, Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. 208 с. [Marshakov, I.K., Vvedensky, A.V., Kondrashin, V.Yu., and Bokov, G.A. *Anodic dissolution and selective corrosion of alloys* (in Russian), Voronezh: Voronezh. University, 1988. 208 p.]
- Перцов, Н.В., Зозуля, В.В., Прокопенко, В.А. Образование пористого материала при электрохимическом выщелачивании гомогенного золотосодержащего сплава. *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. С. 133.

- [Pertsov, N.V., Zozulya, V.V., and Prokopenko, V.A., Process of self organization of ultradispersed structures during alloy selective dissolution, *Colloid J.* (in Russian), 2000, no. 1(62), p. 133.]
14. Li, Zh., Wang, D., Li, B., and Lua, The dealloying kinetics of  $\text{Ag}_{25}\text{Zn}_{75}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. K223.
  15. Li, Z.Q., Li, B.Q., Qin, Z. X., and Lu, X., Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, p. 6494.
  16. Li, Zh., Lu, X., and Qin, Z., Formation of Nanoporous Silver by Dealloying  $\text{Ag}_{22}\text{Zn}_{78}$  Alloy at Low Temperature in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, vol. 8, p. 3564.
  17. Li, Zh., Bai, L., and Lu, X., Inhomogeneity of bulk nanoporous silver fabricated via dealloying Ag–Zn alloy in sulphuric acid, *IET Micro & Nano Letters*, 2013, vol. 8, p. 805.
  18. Zhang, Ch., Sun, J., Xu, J., Wang, X., Ji, H., Zhao, Ch., and Zhang, Zh., Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 63, p. 302.
  19. Li, Zh., Wang X., and Lu X., Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte, *ECS Electrochem. Letters*, 2014, vol. 3, p. C13.
  20. Zhao, X., Wang, F., Li, R.W., Zhang, J.C., and Huang, M.Wu., Effect of Ag Content on Phase Evolution during the De-Alloying of Ag–Al Alloy: Combining the Electrochemical Noise with the Wavelet and Analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, p. 11150.
  21. Song, T., Gao Y., Zhang, Zh., and Zhai, Q., Dealloying behavior of rapidly solidified Al–Ag alloys to prepare nanoporous Ag in inorganic and organic acidic media, *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, vol. 13, p. 7058.
  22. Li, G., Song, X., Lu, F., and Sun, Zh., Formation and control of nanoporous Ag through electrochemical dealloying of the melt-spun Cu–Ag–Ce alloys, *J. Mater. Res.*, 2012, vol. 27, p. 1612.
  23. Xu, H. and Zhang, T., Formation of ultrafine spongy nanoporous metals (Ni, Cu, Pd, Ag and Au) by dealloying metallic glasses in acids with capping effect, *Corr. Sci.*, 2019, vol. 153, p. 1.
  24. Yeh, F.-H., Tai, Ch.-Ch., Huang, J.-F., and Sun, I.-W., Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying / Dealloying in a Water-Insensitive Zinc Chloride-1-ethyl-3-methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 5215.
  25. Ситников, Л.В., Кулик, Н.П., Ткачев, Н.К., Панкратов, А.А., Малков, В.Б., Ивенко, В.М., Молчанова, Н.Г., Москаленко, Н.И., Антонов, Б.Д. Селективное анодное растворение сплавов золота в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия, натрия. *Расплавы*. 2018. № 4. С. 463. [Sitnikov, L.V., Kulik, N.P., Tkachev, N.K., Pankratov, A.A., Malkov, V.B., Ivenko, V.M., Molchanova, N.G., Moskalenko, N.I., and Antonov, B. D., Selective Anode Dissolution of Gold Alloys in a Molten Eutectic Mixture of Cesium, Potassium, Sodium Chlorides, *Rasplavy* (in Russian), 2018, no. 4, p. 463.]
  26. Никитина, Е.В., Казаковцева, Н.А., Ткачев, Н.К., Карфидов, Э.А., Майков, М.А., Малков, В.Б. Селективное растворение латуни в расплавленной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия. *Расплавы*. 2017. № 6. С. 565. [Nikitina, E.V., Kazakovtseva, N.A., Tkachev, N.K., Karfidov, E.A., Maikov, M.A., and Malkov, V.B., Selective Dissolve of Brass in the Melted Evetectic Mixture of Carbonates of Lithium, Sodium, Potassium, *Rasplavy* (in Russian), 2017, no. 6, p. 565.]
  27. HSC 6.12. Outotec Reseach Oy, 1974–2007.
  28. Лякишев, Н.П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*, М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 109–110. [Lyakishev, N.P., *Diagrams of the state of binary metal systems* (in Russian), М.: Mashinostroyeniye, 1996. V. 1. P. 109–110.]
  29. Xu, J., Wang, Y., and Zhang, Zh., Potential and Concentration Dependent Electrochemical Dealloying of  $\text{Al}_2\text{Au}$  in Sodium Chloride Solutions, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 5689.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ ПРИ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТ АММОНИЯ И СУЛЬФАТ КАЛИЯ

© 2021 г. С. И. Лазарев<sup>a, \*\*</sup>, С. В. Ковалев<sup>a, b, \*</sup>, Д. Н. Коновалов<sup>a</sup>, П. Луа<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>Тамбовский государственный технический университет, Технологический институт, Тамбов, Россия

<sup>b</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Институт математики, физики  
и информационных технологий, Тамбов, Россия

<sup>c</sup>Университет Конакри им. Гамаль Абдель Насер, Политехнический институт, Конакри, Гвинея

\*e-mail: sseedd@mail.ru

\*\*e-mail: mig@tstu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Проведены экспериментальные исследования электрохимических, транспортных характеристик систем, оснащенных мембранами ОПМН-П, ОФАМ-К, при эксплуатации в электронанофильтрационной ячейке. Выявлены причины изменения характеристик мембранных систем при воздействии различных факторов в процессе электронанофильтрации растворов, моделирующих ионный состав гальванического производства и минеральных удобрений, содержащих нитрат аммония, сульфат калия, и технологического раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» имени С.И. Лившица. Показано, что изменение локальной электропроводности раствора в межмембранном канале и, как следствие, возрастание плотности тока при электронанофильтрации исследуемых растворов связано с дросселированием в электрохимической ячейке и разогревом раствора. Анализ электрохимических характеристик систем при электронанофильтрации технологического раствора гальванического производства выявил период деградации активного слоя полупроницаемой мембраны ОПМН-П (15–30 В), что объясняется превышением паспортной величины рабочего диапазона  $\text{pH} > 12$ . Отмечено, что увеличение транспортных характеристик мембранных систем при электронанофильтрации водных растворов (нитрат аммония, нитрат аммония и сульфат калия) связано с повышением перепада давления. Увеличение напряжения в электронанофильтрационной ячейке приводит к уменьшению удельного выходного потока для прианодной мембраны ОФАМ-К и увеличению для прикатодной мембраны ОПМН-П, что связано со смещением величины  $\text{pH}$  прианодного пермеата в кислую среду, а прикатодного пермеата – в щелочную среду. Показано, что при электронанофильтрации технологического раствора гальванического производства на поверхности прикатодной мембраны ОПМН-П образуются осадки  $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$  вследствие пересыщения, которые выступают в качестве сорбционного поглотителя  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  и др. ионов при постоянном перепаде давления  $P = 1.6$  МПа, что приводит к образованию динамической мембраны. На основе анализа экспериментальных данных, полученных при мембранном разделении исследуемых растворов при действии перепада давления и напряжения, предложены эмпирические уравнения для расчета удельного выходного потока и коэффициента задержания.

**Ключевые слова:** мембрана, раствор, нитрат аммония, сульфат калия, электрохимические и транспортные характеристики, электропроводность, напряжение, давление, разделение

DOI: 10.31857/S0424857021050091

### ВВЕДЕНИЕ

В химической, машиностроительной и других отраслях промышленности существует проблема по эффективному разделению технологических растворов и сточных вод, содержащих в своем со-

ставе однозарядные и многозарядные ионы, которая традиционно решается при использовании химических (реагентных), физико-химических (обратный осмос, нанофильтрация), а также некоторых электрохимических методов, например электродиализа и других процессов [1–14].

**Таблица 1.** Средний компонентный состав сточных вод АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица за 2018 г.

| Наименование компонента       | Концентрация, кг/м <sup>3</sup> |
|-------------------------------|---------------------------------|
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.00136                         |
| Fe <sub>общ</sub>             | 0.00068                         |
| Zn <sup>2+</sup>              | 0.00034                         |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.00058                         |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.05090                         |
| Ni <sup>2+</sup>              | 0.00006                         |
| Cu <sup>2+</sup>              | 0.00002                         |
| Cr <sup>6+</sup>              | 0.00001                         |
| Cr <sup>3+</sup>              | 0.00001                         |

**Таблица 2.** Компонентный состав азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений ОАО “Минудобрения”, г. Россошь (рН 6.5–8.5)

| Наименование компонента       | Интервал концентрации, кг/м <sup>3</sup> |
|-------------------------------|--|
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.05–0.2                                 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.02–0.12                                |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | 0.0002–0.002                             |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.0017–0.0075                            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.0031–0.0118                            |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 0.00024–0.0131                           |

Технологические растворы и сточные воды машиностроительного, химического и других производств образуются на промежуточных или конечных стадиях получения целевых продуктов, например в гальванотехнике, производстве минеральных удобрений (сульфат цинка, сульфат калия, нитрат аммония (аммиачная селитра), азотная кислота) и других соединений.

Компоненты подобных соединений и они сами, содержатся в технологических жидкостях и сточных водах, например АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица, табл. 1 [15].

На производствах по выпуску минеральных удобрений в результате технологических операций жидкая фаза обогащается ионами, поэтому подобные растворы необходимо разделять и утилизировать по малоотходной и безотходной схеме [16].

Проблема образования технологических растворов и сточных вод с содержанием подобных

компонентов присуща и производству ОАО “Минудобрения”, г. Россошь, табл. 2 [17].

Необходимость перехода к эффективным методам разделения подобных растворов и сточных вод связана, в первую очередь, с перевооружением химических, машиностроительных и других производств из-за морального износа их очистного оборудования, а во вторую очередь, с повышенными требованиями надзорных органов РФ и других стран по остаточным показателям присутствия растворенных веществ в сбрасываемой с территории предприятия технологической воде.

Анализ литературных данных по исследованию транспортных и электрохимических характеристик электромембранных систем при обработке технологических растворов различных производств представлен в литературе [17–25].

В работе [17] приведены итоги электродиализных экспериментов азотсодержащих сточных вод АО “Минудобрения” (г. Россошь, Воронежская обл.). В результате исследований определена проходимость ионов аммония и нитрат-ионов через ионообменные мембраны, получены энергетические характеристики процесса. Выведены оптимальные условия электродиализной очистки.

В работе [18] приведены результаты исследований электродиализного разделения технологических жидкостей алкилароматической аминокислоты. В рассматриваемых концентрациях алкилароматической аминокислоты не наблюдается большого влияния на конечные параметры по неорганическому иону, что подтверждается вольт-амперными характеристиками (ВАХ) анионообменных мембран. Однако добавка аминокислоты значительно изменяет длину плато на ВАХ ввиду частичного перехода мембраны в аминокислотную форму, сопровождающегося снижением электропроводности мембраны, и адсорбции ароматического соединения на поверхности, приводящей к ее гидрофобизации. Замечено изменение зависимостей потоков алкилароматической аминокислоты и рН в секции большей концентрации со стороны анионообменной мембраны от плотности тока при электродиализе: максимальный поток фенилаланина (тирозина) и первый изгиб на ВАХ соответствует увеличению рН.

В статье [19] дано описание изготовления композитных мембран на основе ионообменной мембраны МФ-4СК и полианилина с анизотропной структурой и различными ВАХ в результате воздействия внешнего электрического поля. В процессе изучения поведения композитных мембран получено, что при возрастании плотности тока при синтезе полианилина проводимость уменьшается, увеличивается гистерезис на циклической вольт-амперной кривой, растет асимметрия параметров ВАХ, и появляется псев-

допредельный ток, возникающий в связи с внутренней биполярной границей.

Исследованию электропроводности ионообменных отечественных и зарубежных мембран при обработке технологических растворов заданной концентрации посвящена работа [20], где сделаны теоретические оценки электропроводности подобных мембран в широком диапазоне концентраций исследуемых жидкостей.

Электродиализ в опытных и промышленных производствах веществ для лекарственных средств и биопрепаратов [21] является перспективной и высоко-эффективной технологией в технических подходах к вопросам очистки получаемых реакционных растворов фармацевтических продуктов, требующих создания более экономичных, экологически чистых и интенсифицированных технологических процессов. Применение электродиализной технологии в производстве таурина позволило существенно модернизировать технологический процесс. Улучшение процесса очистки в производстве туберкулина и октантамриевой соли октакарбокисфталоцианина кобальта возможно при электродиализе. Электродиализное получение аминокислоты позволяет выделять дорогостоящий продукт из производственных растворов до 65–70%.

В статье [22] рассмотрено влияние факторов на величину интенсивности и процессов, протекающих при электроконвекции (ЭК), одними из которых являются электро- и геометрическая неоднородность поверхности мембран, гидрофобность, заряд. Кроме того, ЭК зависит и от таких факторов, как резкое повышение напряжения, скорость движения раствора. Определено положительное влияние ЭК на массоперенос, такое как повышение скорости, снижение осадкообразования.

В источнике [23] приведены экспериментальные исследования массообменных характеристик пилотного модуля EDC-II/125 и лабораторной ячейки EDC-Y, которые применяются в технологической схеме по переработке сокового пара аммиачной селитры. На основе параметров, полученных на лабораторной ячейке, с использованием метода компартиментации можно проектировать массообменные характеристики промышленных электродиализаторов-концентраторов с гидравлически замкнутыми камерами концентрирования.

Электропроводность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония при различных концентрациях рассмотрена в литературе [24]. В этой работе применен контактно-разностный метод замеров электросопротивления ионообменных мембран, позволяющий экспериментировать с малыми концентрациями внешнего равновесного раствора. Полученные электропроводности

при низкой концентрации позволили вычислить коэффициенты диффузии ионов аммония и нитрат-ионов в мембранах. Также определены доли проводимости гелевой и межгелевой фаз при использовании микрогетерогенной двухфазной модели строения ионообменного материала.

Основой для определения микроструктуры неоднородных образцов является экспериментальная зависимость электропроводности ионообменных материалов от концентрации равновесного раствора. На расположение путей проводимости в композитном ионообменном материале влияет природа противоиона. Электропроводность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, МА-41, Ralex AM(H)-PP в растворах нитрата аммония, нитрата калия и хлорида аммония рассмотрена в работе [25].

В работе [26] при проектировании технологической схемы переработки методом электродиализа конденсата сокового пара (КСП) сформулирована задача осуществления безреагентной и бессточной технологии, в которой обессоленный раствор возвращается в оборотную систему водоснабжения предприятия и для подпитки котлов, а концентрат используется при производстве жидких удобрений. Для этого уровень минерализации очищенной воды должен быть не более 0.003 г/л, а концентрат – 50–150 г/л. Результатом проведенных экспериментов является схема, в которой предельное электрохимическое концентрирование и глубокая деминерализация КСП обеспечиваются за счет использования электродиализаторов различной конструкции – ЕБ-П производства АО “МЕГА” (Чешская Республика) и насадочных ЭДН-1 и ЭДН-2 производства ООО Инновационное предприятие “Мембранная технология” (г. Краснодар, Россия), а процессы деминерализации и концентрирования проводятся в две ступени на трех группах указанных электродиализаторов.

После выполнения электрохимических операций нанесения защитных покрытий (цинкование, хромирование и др.) и проведения последующих процессов обработки деталей (мойка) образуются промывные технологические растворы, которые являются отработанными электролитами, так как содержат переносящие заряд компоненты (катионы и анионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.).

Для эффективного разделения подобных технологических растворов и сточных вод с применением полупроницаемых мембран при воздействии на процесс напряжения и перепад давления предлагается осуществлять обработку раствора при помощи электронанофильтрации, так как данный процесс является безреагентным и экологически чистым. Для эффективной и опти-

**Таблица 3.** Рабочие характеристики мембран ОФАМ-К, ОПМН-П

| Тип мембраны | Рабочие характеристики мембран |   |                                      |                     |                             |
|--------------|--------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------|
|              | рабочее давление, МПа          | производительность по воде, при $T = 298 \text{ К}$ , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$ | коэффициент задержания по 0.15% NaCl | рабочий диапазон pH | максимальная температура, К |
| ОФАМ-К       | 3.0                            | $2.22 \times 10^{-5}$   | 0.95                                 | 2–12                | 323                         |
| ОПМН-П       | 1.6                            | $2.77 \times 10^{-5}$   | 0.55                                 |                     |                             |

мальной организации процесса электронанофильтрации в межмембранном канале с двумя полупроницаемыми стенками необходимо исследовать электрохимические и транспортные характеристики систем “раствор–мембрана”. При этом необходимо учитывать, что на электродах и в области открытых пор мембран (так как мембраны полупроницаемые) будут протекать электрохимические реакции, которые влияют на выбор и использование в экспериментах нанофильтрационных мембран.

Проведение процесса электронанофильтрационного разделения технологических растворов является достаточно интересной задачей, поскольку на систему “раствор–мембрана” действует сразу несколько движущих сил (перепад давления и электрическое напряжение). При этом в процессе нанофильтрации основным является конвективный перенос растворителя, а в электромембранном процессе – миграция заряженных частиц под действием электрического поля. Согласно [27], комбинацией таких процессов можно более эффективно отделять неэлектролит от электролита. В данной работе процесс электронанофильтрационного разделения проводится на технологическом растворе гальванического производства, который может содержать не только неорганические компоненты, но и органические, например блескообразователи.

Целью работы является исследование электрохимических и транспортных характеристик мембранных систем при электронанофильтрации растворов, моделирующих ионный состав растворов гальванических производств и минеральных удобрений, содержащих нитрат аммония, сульфат калия, а также реального технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица, г. Тамбов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследовать влияние совместного действия электрического напряжения и перепада давления, накладываемых на систему “раствор–мембрана”, оснащенную двумя нанофильтрационными мембранами ОПМН-П, ОФАМ-К при исследовании ВАХ, омических и транспортных характеристик.

2. Исследовать изменения омических и транспортных характеристик мембранных систем с ростом концентрации модельных и технологического растворов.

3. На основе анализа полученных экспериментальных зависимостей транспортных характеристик мембран предложить эмпирическое уравнение для расчета удельного выходного потока и коэффициента задержания.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведенный критический анализ образующихся на промышленных предприятиях РФ технологических растворов и сточных вод, содержащих различные токсичные соединения [15–17], а также литературный анализ, посвященный электрохимии мембранных систем при электродиализе [18–26], позволил определить объекты экспериментальных исследований. В качестве таковых были выбраны следующие водные растворы, содержащие нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0.2, 0.4, 0.8 кг/м<sup>3</sup>), сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0.04 кг/м<sup>3</sup>), раствор гальванического производства (см. табл. 1).

Другими объектами экспериментальных исследований являлись полупроницаемые полимерные промышленные нанофильтрационные мембраны (ОПМН-П, ОФАМ-К (НТЦ “Владимир”, г. Владимир).

В работах [28, 29] приведены рабочие характеристики мембран ОПМН-П, ОФАМ-К (табл. 3).

Мембрана ОФАМ-К среднего давления состоит из активного слоя, являющегося продуктом поликонденсации ароматического диамина (м-фенилендиамина) и производных ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой кислоты) и пористой подложки из полипропилена или тканого лавсана; структура капиллярно-пальчиковая [28]. Нанофильтрационная композитная мембрана ОПМН-П состоит из активного слоя на полиамидной основе и пористой подложки из нетканого полипропилена; структура вакуольная с губчатой прослойкой [29].

Экспериментальные исследования при разделении электронанофильтрацией исследуемых растворов, образующихся на машиностроитель-

ных (гальванических) и химических производствах (минеральных удобрений), проводились на установке, схема которой подробно представлена в работе [30].

Перед проведением экспериментов по исследованию электрохимических и транспортных характеристик мембранных систем осуществляется подготовка мембран, которая заключается в следующем: визуально определяется место на полотне исследуемой мембраны без наличия дефектов (смятий, сжатий, трещин, порывов активного слоя и др.), проводится обрезка образца необходимой геометрической формы и размера; мембрана замачивается в растворе дистиллированной воды (на сутки); мембрана, в зависимости от необходимости расположения на конкретном электроде (анод или катод), предварительно обрабатывается разбавленным раствором кислоты (серная кислота, рН 5–6) или щелочи (гидроксид натрия, рН 9) и проводится промывка дистиллированной водой; образец мембраны располагается в баромембранной ячейке установки для обжатия (при максимальном трансмембранном перепаде давления) при перекачивании дистиллированной воды; после проведения процесса обжатия мембран, они извлекаются и располагаются на пористом электроде-катоде и на пористом электроде-аноде электробаромембранной (электронанофильтрационной) ячейки; осуществляется сборка электробаромембранной ячейки с прикатодными и прианодными мембранами.

Основным элементом схемы установки для обработки технологических растворов исследуемых производств являлась электронанофильтрационная ячейка плоскокамерного типа, оснащенная заданными типами нанофильтрационных мембран.

Электронанофильтрационная ячейка (рис. 1) состоит из камеры корпуса 1 с штуцерами ввода исходного (технологического) раствора 3 и вывода ретентата 4, двух крышек 2 с тремя штуцерами для слива пермеата 8, расположенными по вертикали на осевой линии на равном расстоянии друг от друга, цилиндрических каналов ввода и вывода исходного раствора 14 и ретентата 15 соответственно.

Уплотнение камеры корпуса 1 с двумя крышками 2 осуществлено по плоской посадочной прямоугольной поверхности типа “выступ–впадина” через прокладку 13, опирающуюся на мембрану 9, 20 при затягивании шпилек 5 с шайбами 6 и гайками 7. На внутренней стороне крышек 2 имеется прямоугольная посадочная поверхность под дренажные сетки 12, 22 и поверхность большей прямоугольной формы под пористую металлическую подложку 11, 21, которая последовательно прижимает ватман 10 к мембране 9, 20.

Также элементами аппарата являются электрические провода 17, 19 (работающие как электрические проводники), металлические пластины 18 (для предотвращения нежелательных сколов крышек 2 в результате механической затяжки), прианодная и прикатодная мембрана 9 и 20, прианодная и прикатодная пористая металлическая подложка 11 и 21, прианодная и прикатодная дренажная сетка 12 и 22 соответственно.

Основным материалом, из которого были изготовлены детали электронанофильтрационной ячейки, являлся диэлектрик – капролон.

Электронанофильтрационная ячейка для разделения технологических растворов исследуемых производств функционирует следующим образом: раствор подается через штуцер ввода исходного раствора 3, и по цилиндрическим каналам ввода исходного раствора 14 поступает между прианодной и прикатодной мембраной 9, 20 и камерой корпуса 1, равномерно распределяется по всей площади плоского канала, затем отводится через цилиндрический канал вывода ретентата 15 и штуцер вывода ретентата 4. Некоторая часть раствора под действием избыточного давления проникает через прианодную и прикатодную мембраны 9, 20, ватман 10, прианодную и прикатодную пористые металлические подложки 11, 21, прианодную и прикатодную дренажную сетку 12, 22 соответственно и по каналам 16 штуцеров для слива пермеата 8 на крышках 2 отводится из аппарата.

Измерение перепада давления в системе установки осуществляется при помощи манометра (ОБМ 1-160), установленного в трубопроводе подачи разделяемого раствора (перед электронанофильтрационной ячейкой). Регулировка напряжения осуществляется при помощи источника питания постоянного тока (обозначение Б5-29), присоединенного посредством электрических проводов к электронанофильтрационной ячейке, на которых типовым образом (для электрической цепи) размещены вольтметр и амперметр для измерения значений напряжения и силы тока электромембранной системы.

При исследовании ВАХ электромембранных систем на титановые пористые платинированные анод и катод (толщина 2 мм) ступенчато подается напряжение от источника питания постоянного тока и измеряется сила тока в цепи при продолжительности эксперимента 600 с. На основе полученных значений силы тока и варьируемому напряжению (1–30 В) осуществляется построение графических зависимостей ВАХ.

Электронанофильтрационная ячейка в электрической схеме установки размещена как нагрузка. Поэтому на основе закона Ома рассчиты-

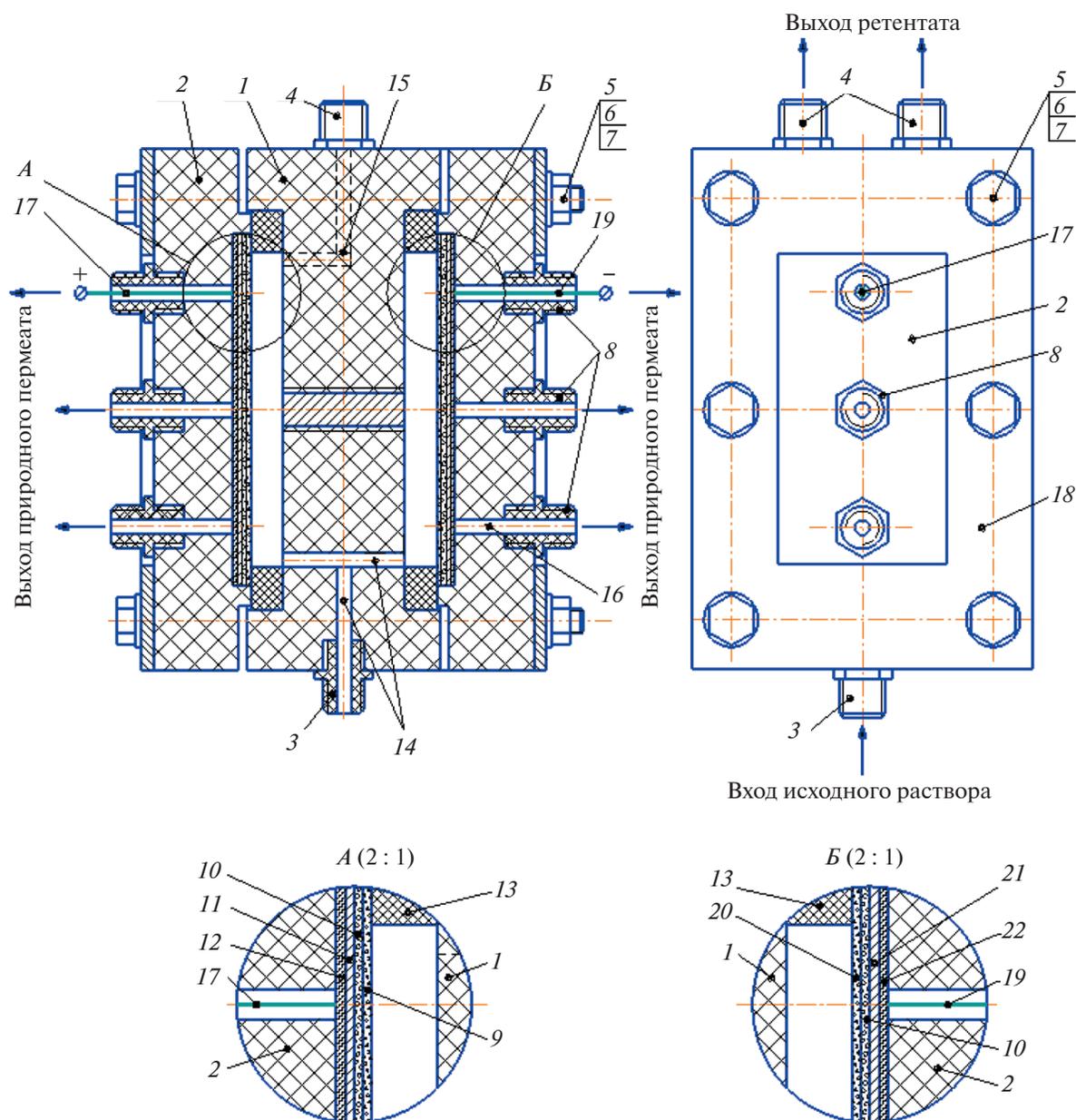


Рис. 1. Электронанофильтрационная ячейка плоскокамерного типа.

вается омическая характеристика (1) мембранной системы “раствор–мембрана”:

$$R = \frac{U}{I}. \quad (1)$$

Транспортные характеристики через мембраны (удельный выходной поток) при действии перепада давления и напряжения рассчитываются по формуле (2) [31, 32]:

$$J = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем собранного пермеата,  $\text{м}^3$ ;  $F_M = 0.0078$  – рабочая площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с.

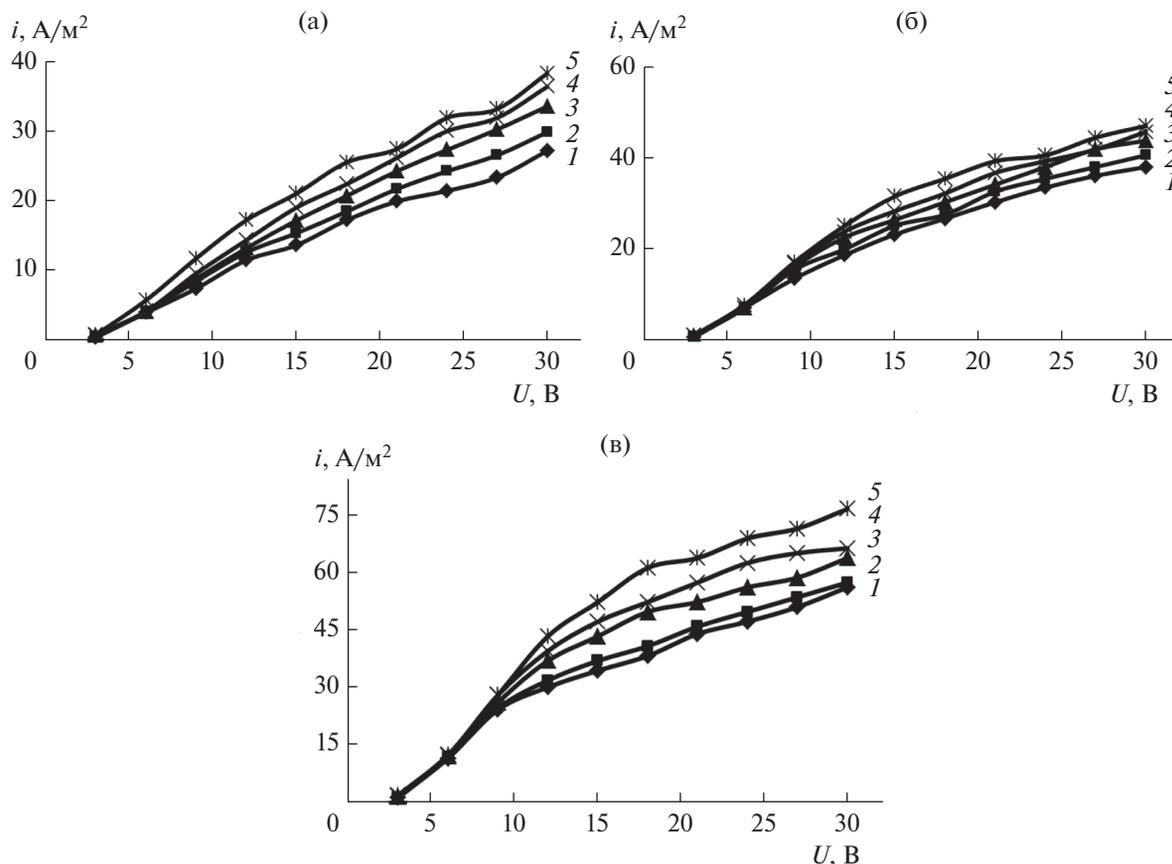
Экспериментальное значение коэффициента задержания мембран определяется по формуле [31, 32]:

$$K = 1 - \frac{c_{\text{пер}}}{c}, \quad (3)$$

где  $c$ ,  $c_{\text{пер}}$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ВАХ системы, оснащенной прианодной ОФМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами



**Рис. 2.** ВАХ системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора нитрата аммония  $c = 0.2 \text{ кг/м}^3$  (а),  $c = 0.4 \text{ кг/м}^3$  (б),  $c = 0.8 \text{ кг/м}^3$  (в) от перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.

при разделении модельных и технологических растворов, показаны на рис. 2–4.

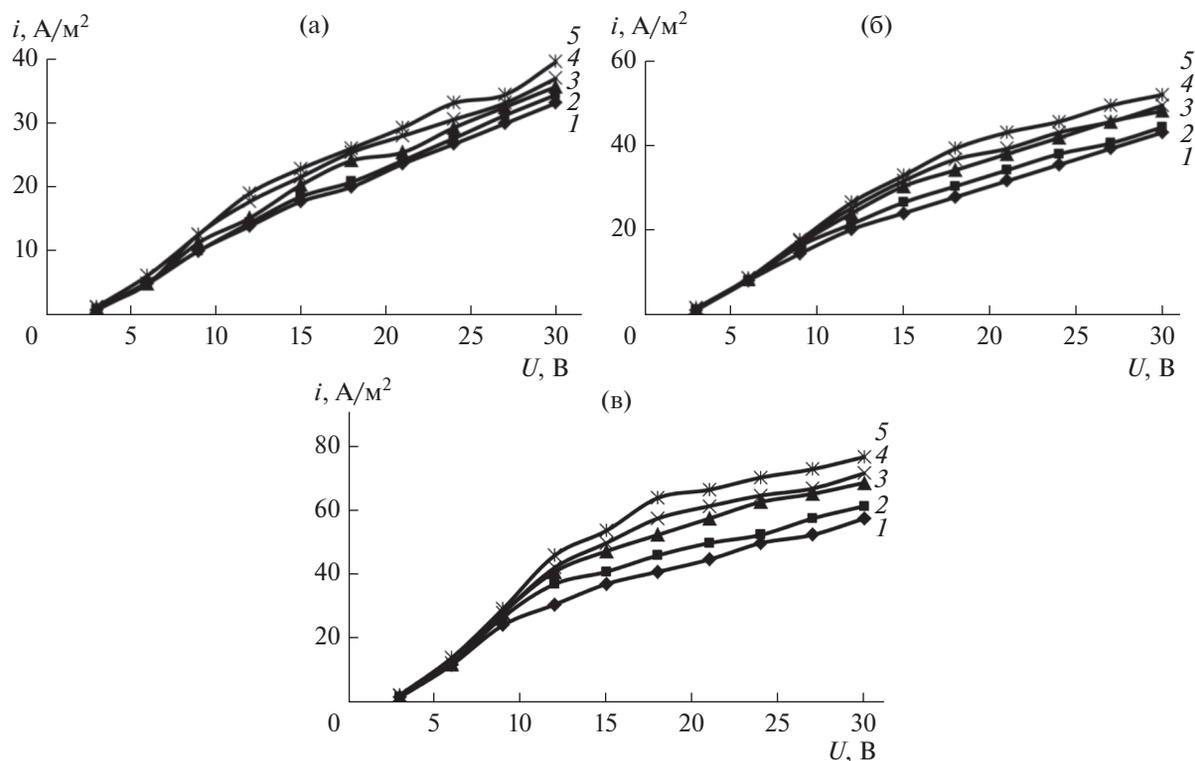
Омические характеристики исследуемой экспериментальной системы, оснащенной двумя мембранами ОФАМ-К и ОПМН-П, представлены на рис. 5–7.

Описание полученных экспериментальных зависимостей ВАХ, омических характеристик мембранных систем может быть сделано с использованием подхода, применяемого в теории и практике электродиализных процессов [33, 34].

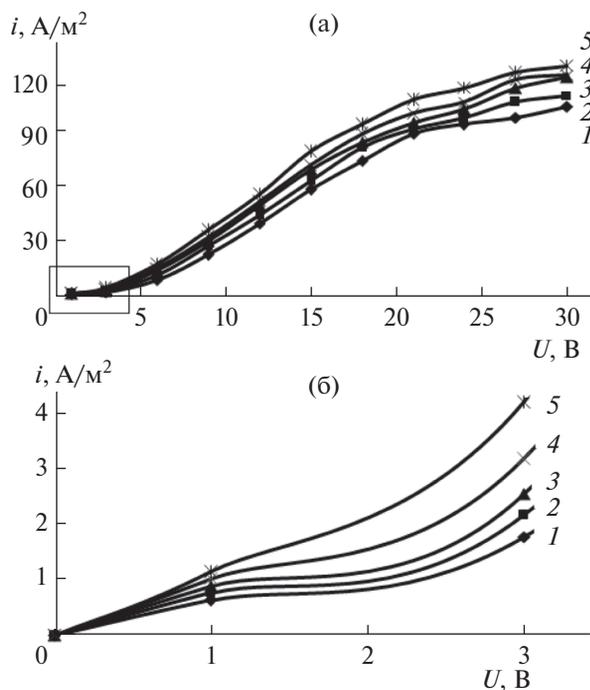
Анализ ВАХ, омических характеристик мембранных систем при разделении нитрата аммония, нитрата аммония и сульфата калия (рис. 2, 3, 5, 6) показал, что их условно можно разделить на два периода при действии напряжения: от 3 до 9 В (первый) и от 9 до 30 В (второй). Первый – запретельный режим, диссоциация воды ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) на границе раздела фаз “раствор–мембрана” с появлением дополнительных переносчиков электрического тока, второй – деградация активного слоя полупроницаемой мембраны, в связи с превышением паспортной величины рабочего диа-

пазона рН исследуемых мембран (см. табл. 3, рабочий диапазон 2–12).

Для ВАХ, омических характеристик системы “мембрана–раствор” (рис. 2–7) отмечается, что чем больше концентрация водного исследуемого раствора, тем электропроводность исследуемых систем выше, что может быть связано с процессом дросселирования раствора и его разогревом. Отмечается, что с ростом концентрации водного раствора нитрата аммония, нитрата аммония и сульфата калия (рис. 2, 3) на ВАХ наблюдается перегиб при переходе от первого участка ко второму, что может быть связано с реактивностью электромембранной системы, содержащей большее количество ионов в растворе по сравнению с начальной концентрацией растворенного вещества, приводящей к интенсивной деградации поверхности мембраны ОПМН-П (вероятно, из-за частичного деградирования пор на активном слое мембраны) и интенсивному снижению общей электропроводности мембранной системы “мембрана–раствор”, при переходе от одной концен-



**Рис. 3.** ВАХ системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора нитрата аммония  $c = 0.2 \text{ кг/м}^3$  (а),  $c = 0.4 \text{ кг/м}^3$  (б),  $c = 0.8 \text{ кг/м}^3$  (в) и сульфат калия ( $0.04 \text{ кг/м}^3$ ) от перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.



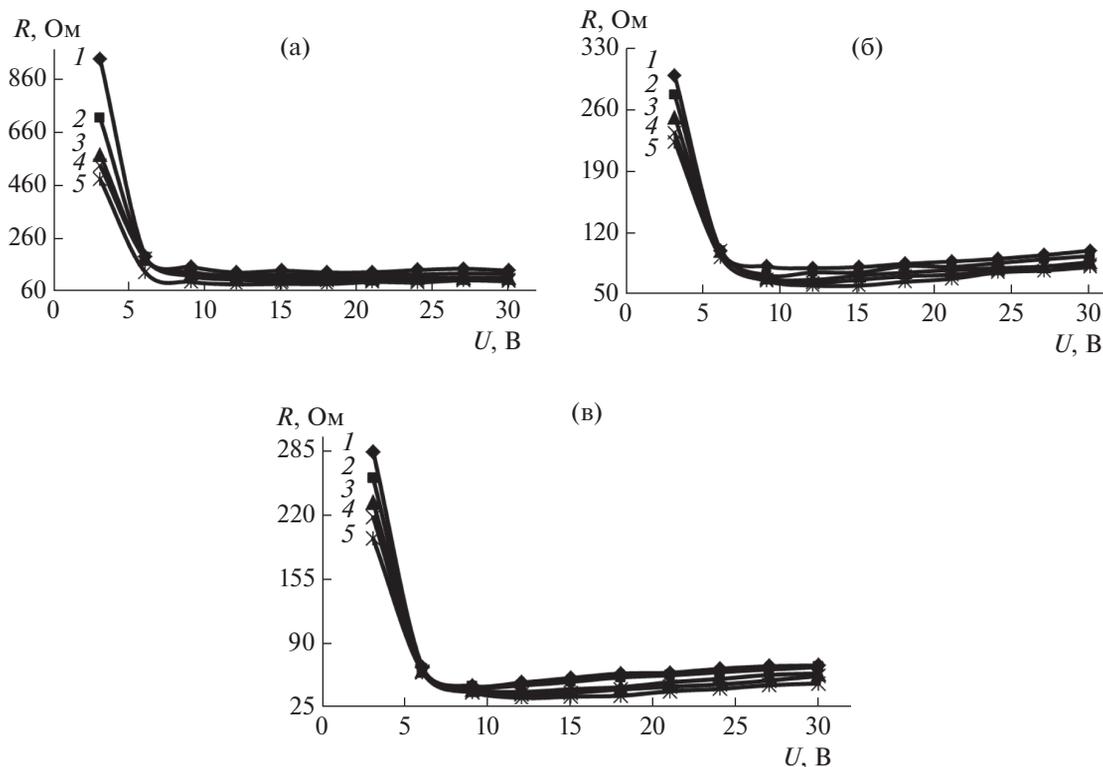
**Рис. 4.** ВАХ системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица от перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.

трации к другой, приводящей к изменению электроосмотического потока [34, 35].

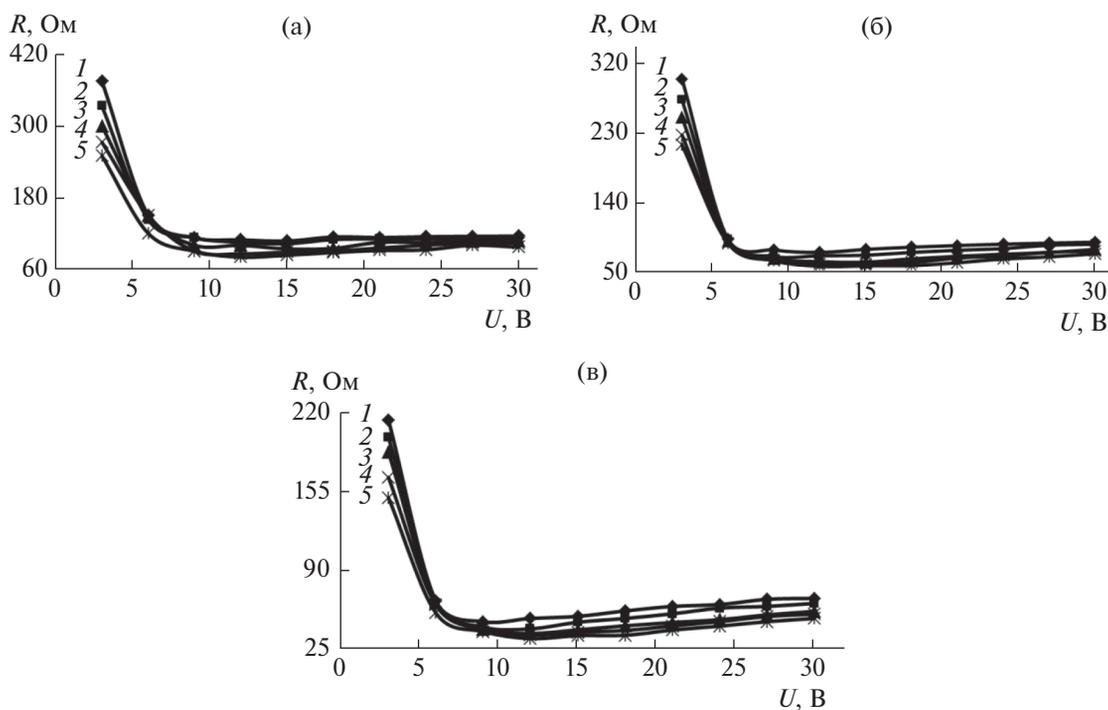
Для технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” имени С.И. Лившица (рис. 4, 7), отмечаются следующие характерные периоды на ВАХ и омических характеристиках (участок плато (1–3 В) (отмечается на вставке ВАХ в увеличенном масштабе, рис. 4), запредельный режим (3–15 В) и деградация активного слоя полупроницаемой мембраны ОПМН-П (15–30 В), при изменении рН (рис. 8) прикатодных и прианодных пермеатов).

При увеличении перепада давления в исследуемом интервале и варьировании напряжения от 3 до 30 В ВАХ мембранной системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении модельных и технологических растворов отмечается уменьшение общего омического сопротивления системы, что связано с процессом дросселирования раствора в электрохимической ячейке и тепловыделением.

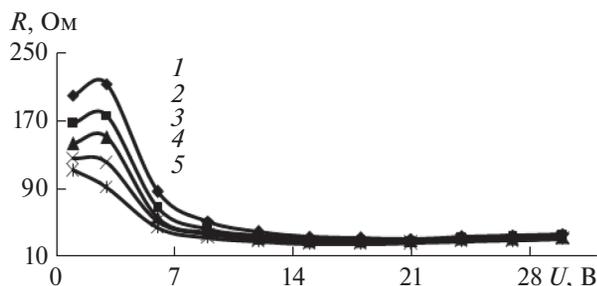
Под процессом дросселирования раствора понимается проведение эксперимента при работе под избыточным давлением (в интервале перепада давления  $P = 1.0–2.4$  МПа для каждой серии экспериментов) с перекрытием части проходного сечения регулировочных вентилях, установлен-



**Рис. 5.** Омические характеристики мембранной системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора нитрата аммония  $c = 0.2 \text{ кг/м}^3$  (а),  $c = 0.4 \text{ кг/м}^3$  (б),  $c = 0.8 \text{ кг/м}^3$  (в) от напряжения и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.

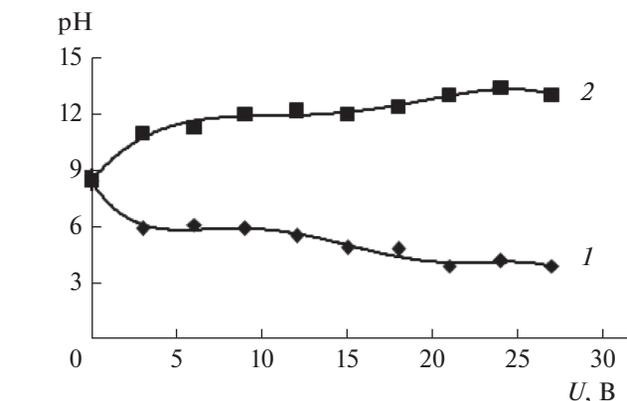
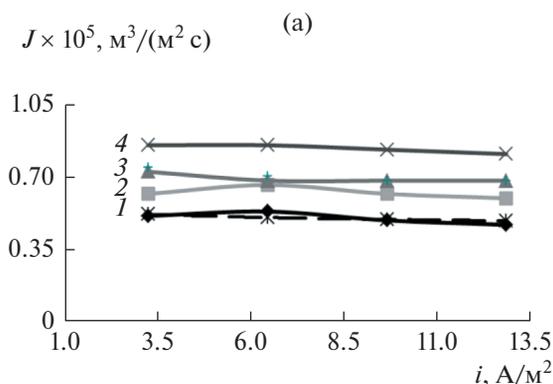


**Рис. 6.** Омические характеристики мембранной системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора нитрата аммония  $c = 0.2 \text{ кг/м}^3$  (а),  $c = 0.4 \text{ кг/м}^3$  (б),  $c = 0.8 \text{ кг/м}^3$  (в) и сульфат калия ( $0.04 \text{ кг/м}^3$ ) от напряжения и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.



**Рис. 7.** Омические характеристики мембранной системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении технологического раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица от напряжения и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7; 4 – 2.0; 5 – 2.4 МПа соответственно.

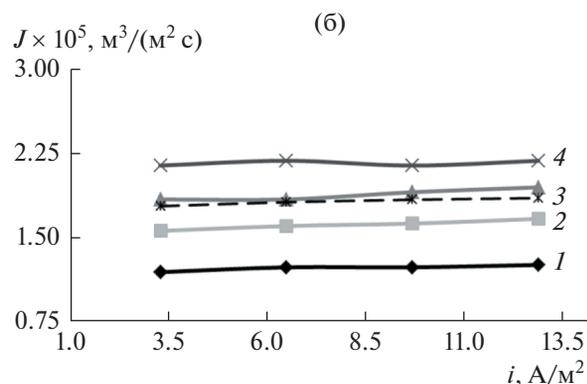
ных после электронанофильтрационной ячейки, при циркуляции раствора по тракту ретентата. При этом переход от одного давления к другому и т.д., при варьировании напряжения от 3 до 30 В для всех серий экспериментов, позволяет уплотнить (ужимать, усаживать) полимерный материал мембран [36, 37]. Таким образом, дросселирование раствора и уплотнение материала мембран (в том числе и пор) в электронанофильтрационной ячейке позволяет увеличить гидродинамическое сопротивление в межмембранном канале, приводит к увеличению концентрации исследуемых ионов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др. ионов, полученных в том числе в результате диссоциации воды ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ), что влияет на изменение локальной электропроводности раствора в межмембранном канале подобного устройства, приводящей к возрастанию плотности тока (для каждой серии экспериментов при действии перепада давления).



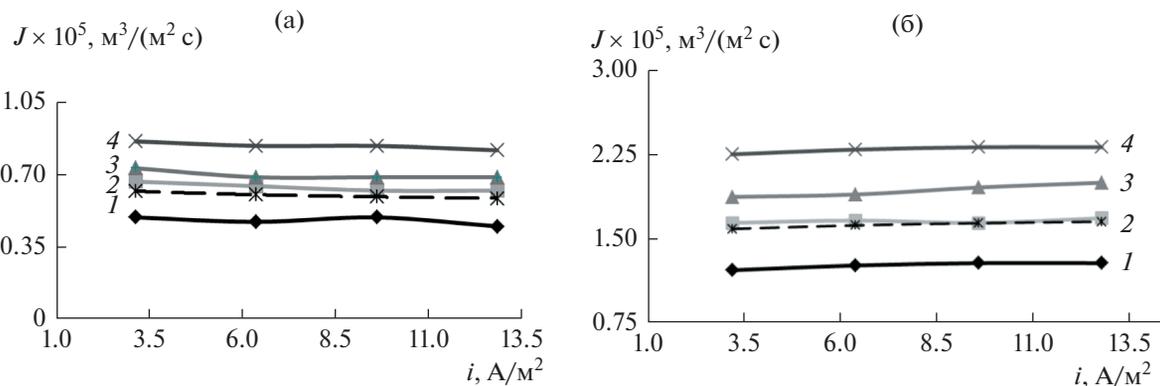
**Рис. 8.** Зависимость величины pH пермеата для прианодной ОФАМ-К (1), прикатодной ОПМН-П (2) мембран от напряжения с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа при разделении технологического раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица.

Интервал 0–1 В представляет собой линейный участок, определяемый начальным сопротивлением, зависящим от перенапряжения процесса электролиза воды, сопротивления обеих мембран в электронанофильтрационной ячейке (ОПМН-П и ОФАМ-К) и омического сопротивления многокомпонентного раствора в межмембранном канале. Данный участок из рассмотрения исключается, так как основной интерес представляет величина предельной диффузионной плотности тока, которая связана с видом зависимости  $i-f(U)$ .

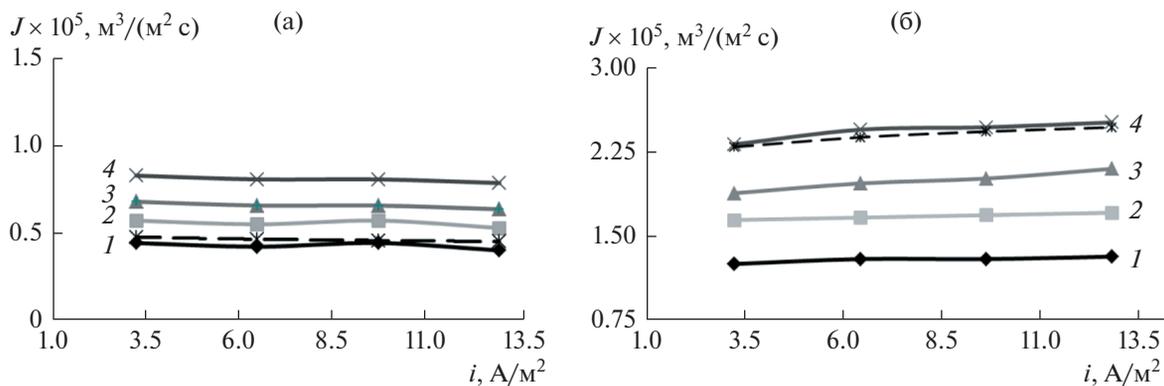
Экспериментальные транспортные характеристики (удельного выходного потока) от плотности тока при варьировании перепада давления при разделении исследуемых растворов на мембранах ОФАМ-К, ОПМН-П представлены на рис. 9–15.



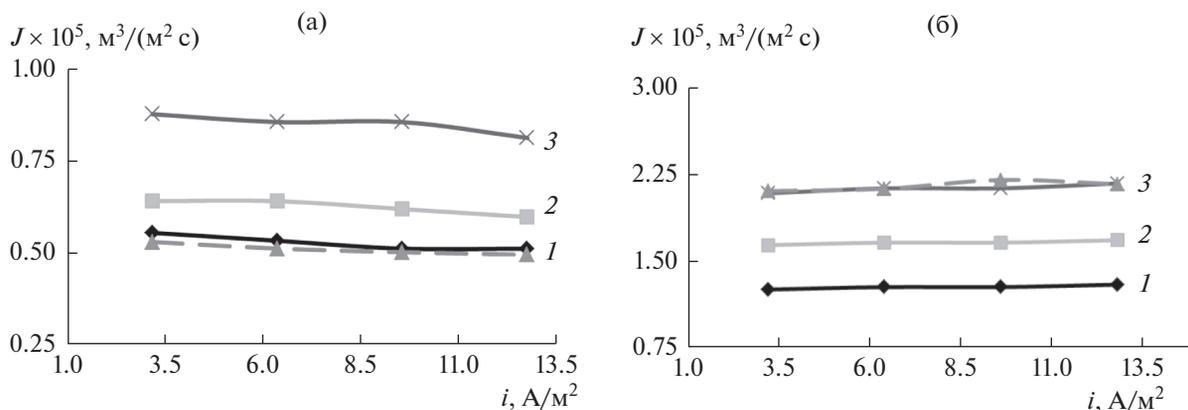
**Рис. 9.** Удельный выходной поток для прианодной ОФАМ-К (а) и прикатодной ОПМН-П (б) мембран при разделении водного раствора нитрата аммония ( $c = 0.2 \text{ кг/м}^3$ ) от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.4; 4 – 1.7 МПа соответственно (здесь и далее сплошная линия – эксперимент; штриховая линия – расчет).



**Рис. 10.** Удельный выходной поток для прианодной ОФAM-K (а) и прикатодной OПMН-П (б) мембран при разделении водного раствора нитрата аммония ( $c = 0.4 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.4; 4 – 1.7 МПа соответственно.



**Рис. 11.** Удельный выходной поток для прианодной OФAM-K (а) и прикатодной OПMН-П (б) мембран при разделении водного раствора нитрата аммония ( $c = 0.8 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.4; 4 – 1.7 МПа соответственно.



**Рис. 12.** Удельный выходной поток для прианодной OФAM-K (а) и прикатодной OПMН-П (б) мембран при разделении водного раствора, содержащего нитрат аммония ( $c = 0.2 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) и сульфат калия ( $c = 0.04 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7 МПа соответственно.

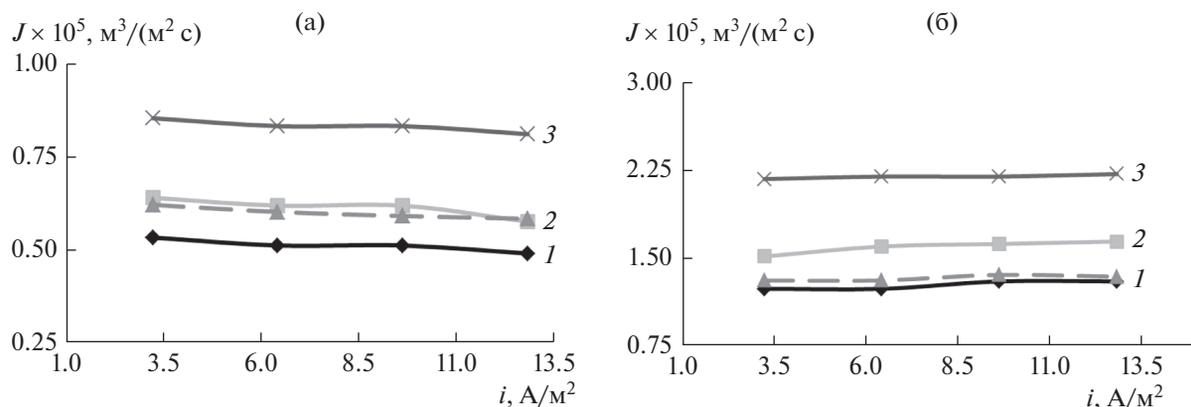


Рис. 13. Удельный выходной поток для прианодной ОФАМ-К (а) и прикатодной ОПМН-П (б) мембран при разделении водного раствора, содержащего нитрат аммония ( $c = 0.4 \text{ кг/м}^3$ ) и сульфат калия ( $c = 0.04 \text{ кг/м}^3$ ), от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7 МПа соответственно.

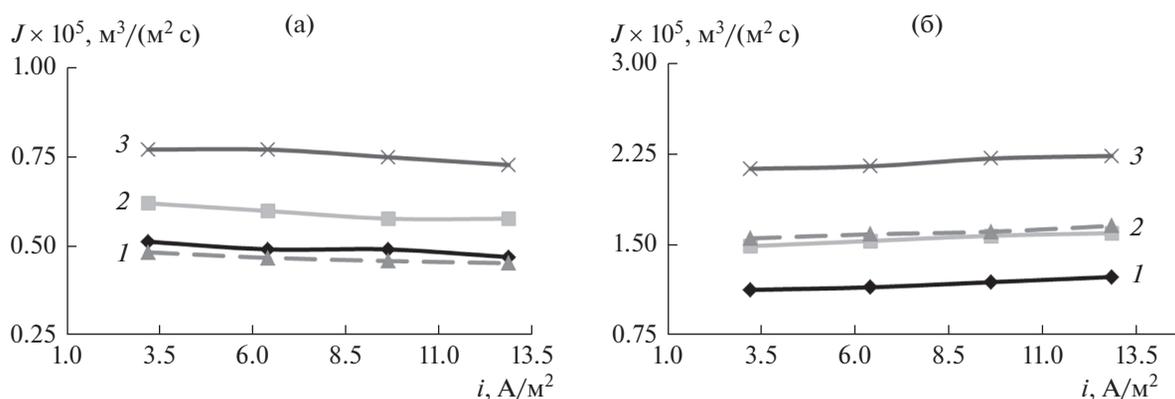


Рис. 14. Удельный выходной поток для прианодной ОФАМ-К (а) и прикатодной ОПМН-П (б) мембран при разделении водного раствора, содержащего нитрат аммония ( $c = 0.8 \text{ кг/м}^3$ ) и сульфат калия ( $c = 0.04 \text{ кг/м}^3$ ), от плотности тока и перепада давления  $P$ : 1 – 1.0; 2 – 1.2; 3 – 1.7 МПа соответственно.

Анализ зависимостей удельного выходного потока прианодных и прикатодных мембран при разделении исследуемых растворов (рис. 9–14) показал, что на основе ранее высказанного утверждения общая электропроводность мембранной системы влияет также и на транспортные характеристики процесса электронанофильтрации.

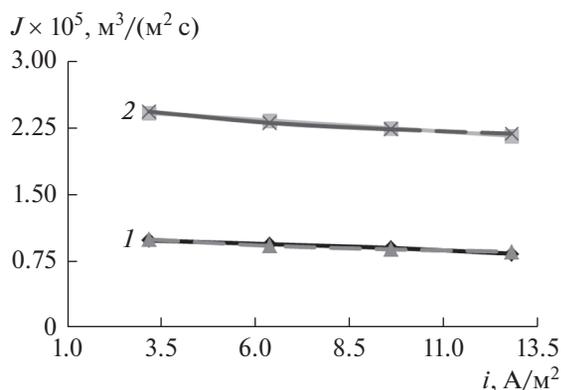
Проводя анализ зависимостей удельного выходного потока мембранной системы (рис. 9–14), при разделении технологических растворов отмечается, что с ростом перепада давления увеличивается удельный выходной поток. Это связано с возрастанием одной из движущих сил процесса электробаромембранного разделения исследуемых растворов.

При разделении исследуемых водных растворов (нитрат аммония, нитрат аммония и сульфат калия) (рис. 9–14) для прианодной мембраны ОФАМ-К отмечается, что с ростом плотности тока происходит уменьшение удельного выходного

потока, что связано с изменением величины рН прианодного пермеата (его смещение в кислую среду), а для прикатодной мембраны ОПМН-П отмечается увеличение удельного выходного потока (изменение величины рН прикатодного пермеата, смещение в щелочную среду) и влиянием электроосмотического потока на процесс разделения исследуемых растворов.

Для технологического раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица (рис. 15) с ростом плотности тока удельный выходной поток снижается для прианодной ОФАМ-К, прикатодной ОПМН-П мембран, это, вероятно, связано с газообразованием и частичным блокированием отложений гидроксидов металлов и солями жесткости поверхности мембран [38].

На основе анализа экспериментальных данных, полученных при мембранном разделении исследуемых растворов при действии перепада



**Рис. 15.** Удельный выходной поток для прианодной ОФАМ-К (1) и прикатодной ОПМН-П (2) мембран при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица от плотности тока с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа.

давления и напряжения, предложено эмпирическое уравнение для расчета удельного выходного потока:

$$J_{\text{расч}} = m\alpha_0\Delta P \left( \frac{i}{i_{\text{пром}}} \right)^n \left( \frac{c}{c_{\text{max}}} \right)^k, \quad (4)$$

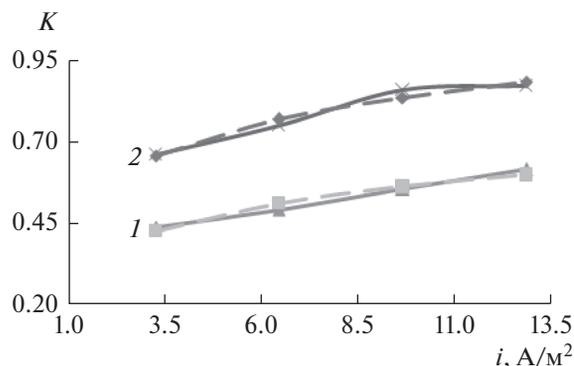
где  $\alpha_0$  – коэффициент гидродинамической проницаемости для выбранного типа мембраны при максимальном паспортном давлении,  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с МПа})$ ;  $\Delta P$  – перепад рабочего давления, МПа;  $c_{\text{max}}$  – максимальная концентрация растворенного вещества для серии экспериментов,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $m, n, k$  – эмпирические коэффициенты;  $i$  – плотность тока при проведении эксперимента,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $i_{\text{пром}}$  – плотность тока для промышленной установки (принимаемая характерной для электродиализных установок –  $90 \text{ А}/\text{м}^2$  [39]).

Уравнение справедливо при баромембранном разделении растворов с условиями ( $i \rightarrow 0, i_{\text{пром}} > 0, m > 0, k > 0$ ), а при электробаромембранном – ( $i > 0, i_{\text{пром}} > 0, m > 0, k > 0$ ).

Для промышленного технологического раствора, с учетом его многокомпонентности, формула (4) примет вид:

$$J_{\text{расч}} = m\alpha_0\Delta P \left( \frac{i}{i_{\text{пром}}} \right)^n \left( \frac{\sum c}{\sum c_{\text{max}}} \right)^k, \quad (5)$$

где  $\sum c$  – суммарная концентрация исследуемых катионов и анионов в промышленном растворе,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ ;  $\sum c_{\text{max}}$  – суммарная максимальная концентрация исследуемых катионов и анионов в промышленном растворе,  $\text{мг}/\text{дм}^3$ .



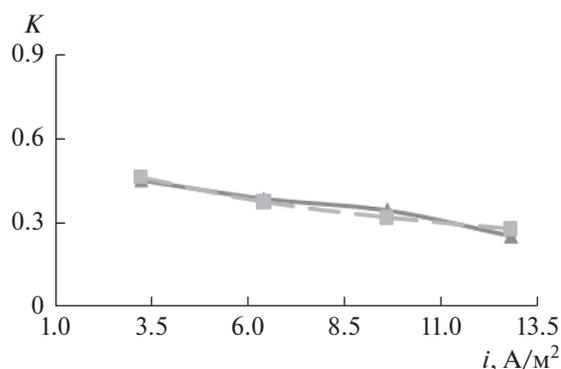
**Рис. 16.** Зависимость коэффициента задержания прикатодной ОПМН-П мембраны при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” имени С.И. Лившица от плотности тока с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа по ионам: 1 –  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 2 –  $\text{Zn}^{2+}$ .

Эмпирические коэффициенты  $m, n, k$  для уравнений (4), (5) процесса электробаромембранного разделения исследуемых растворов приведены в табл. 4.

При увеличении перепада давления и напряжения интенсивность выделения катионов и анионов через прикатодную и прианодную мембраны возрастает.

Оценочные экспериментальные данные (коэффициент задержания) по разделению растворов АО “ТАГАТ” им. Лившица, г. Тамбов приведены для исследуемых ионов (рис. 16, 17).

При этом ионы  $\text{NH}_4^+$  в дальнейшем при количественных анализах не исследовались, так как предполагалось, что при электронанофильтрации



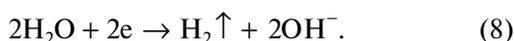
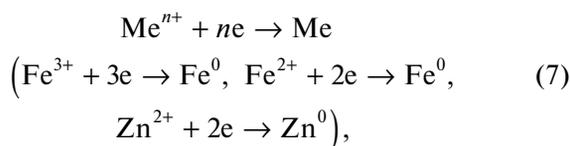
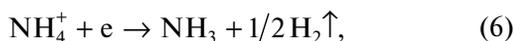
**Рис. 17.** Зависимость коэффициента задержания прианодной ОФАМ-К мембраны при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица от плотности тока с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа по ионам  $\text{PO}_4^{3-}$ .

**Таблица 4.** Эмпирические коэффициенты  $m$ ,  $n$ ,  $k$  для уравнений (4), (5) процесса электробаромембранного разделения исследуемых растворов

| Процесс разделения                                | Раствор  | Мембрана             | $m$   | $n$    | $K$   |
|---|--|----------------------|-------|--------|-------|
| Электробаромембранный (электронанофильтрационный) | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.2$ кг/м <sup>3</sup> )   | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.910 | -0.045 | 1.189 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 1.662 | 0.029  | 0.047 |
|   | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.4$ кг/м <sup>3</sup> )   | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.543 | -0.042 | 1.636 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 1.870 | 0.029  | 0.200 |
|   | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.8$ кг/м <sup>3</sup> )   | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.166 | -0.038 | 1.100 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 1.783 | 0.052  | 1.100 |
|   | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.2$ кг/м <sup>3</sup> ) и сульфата калия ( $c = 0.04$ кг/м <sup>3</sup> ) | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.85  | -0.049 | 1.259 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 0.662 | 0.141  | 2.475 |
|   | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.4$ кг/м <sup>3</sup> ) и сульфата калия ( $c = 0.04$ кг/м <sup>3</sup> ) | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.507 | -0.045 | 1.651 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 0.543 | 0.229  | 4.045 |
|   | Водный раствор нитрата аммония ( $c = 0.8$ кг/м <sup>3</sup> ) и сульфата калия ( $c = 0.04$ кг/м <sup>3</sup> ) | ОФАМ-К (прианодная)  | 0.162 | -0.047 | 1.100 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 0.068 | 0.405  | 1.100 |
|   | Технологический раствор АО "ТАГАТ" имени С.И. Лившица  | ОФАМ-К (прианодная)  | 1.129 | -0.108 | 0.504 |
|   |  | ОПМН-П (прикатодная) | 1.314 | -0.078 | 0.001 |

онном разделении многокомпонентного раствора на катоде ион аммония перейдет в аммиак  $\text{NH}_3 \uparrow$ , а содержание катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  незначительно в исходном растворе (см. табл. 1).

На катоде, с учетом реакции образования аммиака, предположительно, первыми будут восстанавливаться металлы, при учете расположения их в ряду напряжений, причем те, у которых больше концентрация в исходном растворе (см. табл. 1), и далее другие:

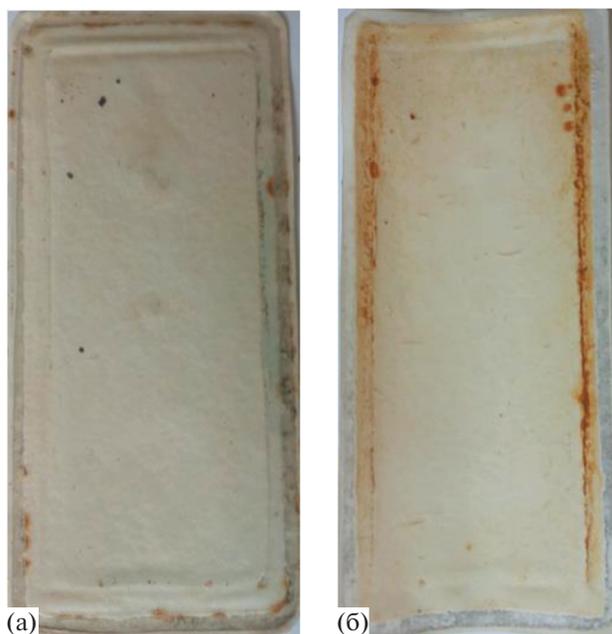


Но образование металлических покрытий при гальванообработке (7) справедливо до значений рН нейтральной и щелочной среды, что противоречит данным, показанным на рис. 8, так как в прикатодном пространстве щелочная среда, поэтому нами предполагается замена механизма (7) на механизм образования соединений (9):



С увеличением напряжения и, как следствие, плотности тока скорость электрохимических реакций возрастает (пермеат подщелачивается), при этом мигрирующий навстречу катионам  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  встречный ионный поток гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ ,двигающихся из прикатодного пермеата через поры (со стороны подложки) в примембранный слой у поверхности прикатодной мембраны, способствует образованию осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  (ржавчина) по формуле (9), происходит кристаллизация твердого вещества на поверхности мембраны вследствие перенасыщения, что легко заметить на отработанном образце мембраны ОПМН-П (рис. 18б) (наличие загрязнений (ржавчина) по краям мембраны и деградация поверхности) и его отсутствие на мембране ОФАМ-К (рис. 18а).

В работе специально оговорена область открытых пор мембран, так как предполагалось, что при непосредственном расположении мембраны на электроде, вероятно появление на поверхности мембран, в этих областях, металлов — железа и цинка, но это противоречит появлению цинка при  $\text{pH} < 5.5$  при мембранном электролизе на электродах [40], но, следовательно, и других элементов (например, металлических  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ) в



**Рис. 18.** Отработанные образцы прианодной ОФАМ-К (а) и прикатодной ОПМН-П (б) мембран при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” имени С.И. Лившица от действия перепада давления  $P = 1.6$  МПа и плотности тока  $i = 9.6$  А/м<sup>2</sup>.

зависимости их расположения в электрохимическом ряду напряжений металлов после  $\text{H}^+$  из-за большого смещения пермеата в щелочную среду (см. рис. 8). Но это не свидетельствует о том, что катионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  полностью переходят в форму  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow$  (хотя это согласуется с уменьшением удельного выходного потока для прикатодной ОПМН-П и прианодной ОФАМ-К мембран (отложение осадков)), часть их продавливается через прикатодную мембрану, отводится с пермеатом, как и другие ионы, а часть перезаряжается с образованием у поверхности прикатодной мембраны цинкат-иона  $\text{ZnO}_2^{2-}$ , в результате действия встречного ионного потока гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  в примембранном слое, на основе работ [38, 41], а некоторая часть осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  на поверхности прикатодной мембраны ОПМН-П выступает в качестве сорбционного поглотителя следующих катионов и комплексов цинка ( $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{ZnOH}^-$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ;  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) [42, 43].

При этом поглотительная способность такого сорбента на поверхности мембраны не безгранична, и он выступает далее на поверхности мембраны в виде динамической мембраны (т.е., происходит более интенсивное задерживание катио-

нов и анионов в потоке, первой движущейся мембраны (динамическая) и второй стационарной пористой прикатодной мембраны ОПМН-П). Этим объясняется высокий коэффициент задержания для прикатодной мембраны ОПМН-П по ионам  $Zn^{2+}$  (см. рис. 16) при разделении раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица от плотности тока с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа.

Таким образом, цинкат-ион  $ZnO_2^{2-}$ , циркулируя далее по тракту ретентата всей установки, мигрирует из межмембранного канала через прианодную мембрану ОФАМ-К и отводится в прианодный пермеат.

На аноде окисляется вода:



При этом наряду с цинкат-ионом  $ZnO_2^{2-}$  через прианодную мембрану из исходного раствора мигрируют анионы кислотных остатков  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  (см. табл. 1), содержащиеся в многокомпонентном растворе, осуществляется подкисление прианодного пермеата, а из прианодного пермеата навстречу кислотным остаткам (со стороны подложки прианодной мембраны ОФАМ-К) мигрируют катионы водорода  $H^+$ , попадая в разделяемый раствор, которые, циркулируя по тракту ретентата, стремятся к прикатодной мембране.

Поэтому, для рис. 17 коэффициент задержания прианодной мембраны ОФАМ-К по анионам  $PO_4^{3-}$  от плотности тока с постоянным перепадом давления  $P = 1.6$  МПа уменьшается, так как преимущественно разноименные заряды притягиваются, а одноименные – отталкиваются, как следствие, коэффициент задержания возрастает по анионам  $PO_4^{3-}$  для прикатодной ОПМН-П мембраны (рис. 16) при разделении технологического раствора гальванического производства АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица, да еще и при наличии слоя сорбционного поглотителя, находящегося в состоянии динамической мембраны.

Также необходимо отметить, что при многократной рециркуляции разделяемого раствора, выделившиеся на аноде катионы водорода  $H^+$  и мигрирующие с обратной стороны прианодной мембраны ОФАМ-К (со стороны подложки) сначала в поток разделяемого раствора, а далее через прикатодную мембрану ОПМН-П попадают на катод, поэтому электрохимическая реакция выглядит следующим образом (11):



Подобным образом выделившиеся на прикатодной мембране гидроксид-ионы  $OH^-$  (анионы) и мигрирующие с обратной стороны прикатодной мембраны ОПМН-П (со стороны подложки) сначала в поток разделяемого раствора, а далее через прианодную мембрану ОФАМ-К, попадают на анод, поэтому электрохимическая реакция выглядит следующим образом (12):



Стоит отметить еще одну особенность: при проведении процесса разделения технологического раствора наблюдался разогрев раствора из-за того, что сам раствор в электромембранной системе электронанофильтрационной ячейки является проводником второго рода, в котором сосредоточено основное сопротивление, в отличие от металлических, титановых электродов (платинированных), являющихся проводниками первого рода. Поэтому было принято решение на основе экспериментальных и расчетных данных определить количество теплоты, выделившееся в электронанофильтрационной ячейке на основе закона Джоуля–Ленца:

$$Q = I^2 R t = \frac{U^2}{R} t. \quad (13)$$

В нашем случае удобнее воспользоваться преобразованной формулой (13) с учетом напряжения, так как нами были построены ВАХ технологического раствора и рассмотреть эволюцию подобного подхода с учетом особенностей дросселирования раствора при увеличении гидродинамического сопротивления (при отсутствии участка 0–1 В в силу ранее представленной интерпретации проведения экспериментов в тонких каналах при переходе от одной электромембранной системы к другой (табл. 5)).

Анализ табл. 5 показывает, что расчетное значение количества теплоты, выделившейся при электробаромембранном (электронанофильтрационном) разделении исследуемых растворов в ячейке плоскокамерного типа, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, с ростом перепада давления возрастает, что согласуется с данными по возрастанию гидродинамического сопротивления в межмембранных каналах при дросселировании растворов, но тепловыделение в свою очередь существенно влияет на электропроводность и, как следствие, транспортную миграцию катионов и анионов исследуемых компонентов (под действием перепада давления и напряжения) через прикатодные и прианодные мембраны ОПМН-П и ОФАМ-К по следующей схеме (рис. 19).

**Таблица 5.** Расчетные значения количества теплоты, выделившейся при электробаромембранном (электронано-фильтрационном) разделении исследуемых растворов в ячейке плоскокамерного типа, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами соответственно

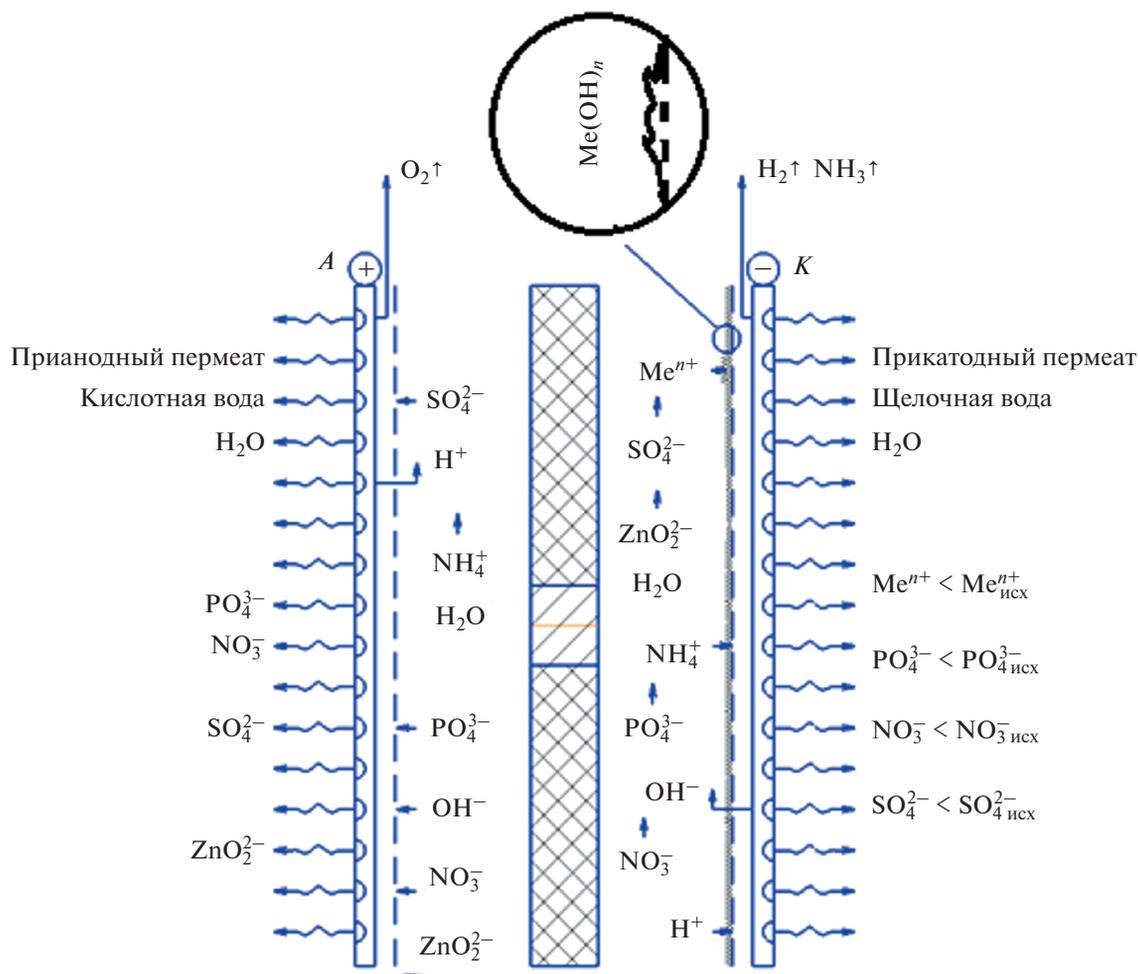
| Раствор  | <i>t</i> , с | <i>P</i> , МПа | <i>U</i> , В | <i>Q</i> , Дж |
|--|--------------|----------------|--------------|---------------|
| Технологический раствор<br>АО “ТАГАТ” имени С.И. Лившица | 600          | 1.0            | 3            | 25.2          |
|  |              |                | 6            | 252           |
|  |              |                | 9            | 972           |
|  |              |                | 12           | 2304          |
|  |              |                | 15           | 4230          |
|  |              |                | 18           | 6480          |
|  |              |                | 21           | 9072          |
|  |              |                | 24           | 10944         |
|  |              |                | 27           | 12798         |
|  | 30           | 15120          |              |               |
|  | 600          | 1.6            | 3            | 36            |
|  |              |                | 6            | 396           |
|  |              |                | 9            | 1296          |
|  |              |                | 12           | 2880          |
|  |              |                | 15           | 5040          |
|  |              |                | 18           | 7344          |
|  |              |                | 21           | 9702          |
|  |              |                | 24           | 11952         |
|  |              |                | 27           | 14904         |
|  | 30           | 17460          |              |               |
|  | 600          | 2.4            | 3            | 59.4          |
|  |              |                | 6            | 504           |
|  |              |                | 9            | 1566          |
|  |              |                | 12           | 3240          |
|  |              |                | 15           | 5760          |
|  |              |                | 18           | 8208          |
|  |              |                | 21           | 10962         |
| 24   |              |                | 13248        |               |
| 27   |              |                | 16038        |               |
| 30   | 18360        |                |              |               |

На основе анализа экспериментальных данных, полученных при мембранном разделении исследуемых растворов при действии перепада давления и напряжения, предложено эмпирическое уравнение для расчета коэффициента задержания:

$$K_{\text{расч}} = q_1 \left( \frac{\alpha_0}{\alpha_{\text{расч}}} \right) \exp \left( \frac{P}{P_{\text{max}}} \right) + q_2, \quad (14)$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – эмпирические коэффициенты;  $P_{\text{max}}$  – максимальное давление при эксперименте, МПа;  $\alpha_{\text{расч}} = J_{\text{расч}}/P$  – расчетный коэффициент гидродинамической проницаемости для выбранного типа мембраны при максимальном паспортном давлении, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> с МПа).

Уравнение справедливо при баромембранном и электробаромембранном разделении растворов с условиями ( $\alpha_{\text{расч}} > 0$ ,  $P_{\text{max}} > 0$ ).



**Рис. 19.** Схема транспортной миграции катионов и анионов исследуемых компонентов через прикатодные и прианодные мембраны ОПМН-П и ОФАМ-К соответственно (под действием перепада давления и напряжения).

Эмпирические коэффициенты  $q_1$ ,  $q_2$  для уравнения (14) процесса электробаромембранного (электронанофильтрационного) разделения исследуемых растворов представлены в табл. 6.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования мембранных систем при электронанофильтрационном разделении модель-

**Таблица 6.** Эмпирические коэффициенты  $q_1$ ,  $q_2$  для уравнения (14) процесса электробаромембранного разделения исследуемых растворов

| Процесс разделения    | Раствор   | Мембрана             | Ион                | $q_1$  | $q_2$  |
|-----------------------|---|----------------------|--------------------|--------|--------|
| Электробаромембранный | Технологический раствор АО «ТАГАТ» имени С.И. Лившица | ОФАМ-К (прианодная)  | $\text{PO}_4^{3-}$ | -0.103 | 1.612  |
|                       |   | ОПМН-П (прикатодная) | $\text{Zn}^{2+}$   | 1.240  | -1.329 |
|                       |   |                      | $\text{PO}_4^{3-}$ | 0.947  | -1.091 |

ных водных растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия, и технологического раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» имени С.И. Лившица позволили сформулировать следующие выводы:

1. Выявлено, что совместное действие электрического напряжения и перепада давления, накладываемых на мембранную систему, оснащенную двумя нанофильтрационными мембранами ОПМН-П, ОФМ-К, при исследовании ВАХ, омических и транспортных характеристик позволяет стимулировать диссоциацию растворителя (воды), что влияет на перенос катионов и анионов в пермеат. При этом увеличение концентрации исследуемых растворов при электронанофильтрации влияет на ВАХ, омические, транспортные характеристики при увеличении общей электропроводности мембранных систем вследствие увеличения гидродинамического сопротивления и тепловыделения в растворе.

2. Установлено, что возрастание величины перепада давления и электрического напряжения от 3 до 30 В приводит к изменению ВАХ и выражается в уменьшении общего омического сопротивления мембранных систем. Это объясняется процессом дросселирования в электрохимической ячейке и тепловыделением в самом растворе, являющемся проводником второго рода, в отличие от металлических электродов. Отмечается, что при электронанофильтрационном разделении раствора гальванического производства АО «ТАГАТ» имени С.И. Лившица, г. Тамбов на поверхности катодной мембраны образуются гидроксиды железа(III) и (II), которые проявляют сорбционные свойства для других соединений, например,  $Zn^{2+}$ ;  $ZnOH^-$ ;  $Zn(OH)_2$ ;  $Zn(OH)_3^-$ ;  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  и по мере их насыщения приобретают способность двигаться в потоке разделяемого раствора (образуется динамическая мембрана).

3. На основе анализа полученных экспериментальных зависимостей по транспортным характеристикам мембран с варьированием перепада давления и электрического напряжения при электронанофильтрационном разделении исследуемых растворов получены эмпирические уравнения для расчета удельного выходного потока и коэффициента задержания.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахмадиев, М.Г., Шакиров, Ф.Ф., Назипова, Л.М., Ахмадиев, Б.М., Шайхiev, И.Г. Моделирование процесса восстановления шестивалентного хрома в сточных водах. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 8. С. 47. [Akhmadiyev, M.G., Shakirov, F.F., Nazipova, L.M., Akhmediyev, B.M., and Shaikhiyev, I.G., Modeling the hexavalent chromium reduction process in wastewater, *Bulletin of Kazan Technological University* (in Russian), 2014, vol. 17, no. 8, p. 47.]
2. Смирнова, С.В., Нуруллина, Г.Н. Пути снижения содержания шестивалентного хрома в сточных водах. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 6. С. 104. [Smirnova, S.V. and Nurullina, G.N., Ways to reduce hexavalent chromium in wastewater, *Bulletin of Kazan Technological University* (in Russian), 2014, vol. 17, no. 6, p. 104.]
3. Шарapова, Л.М., Шайхiev, И.Г., Шакиров, Ф.Ф., Хаертдинова, А.А. Очистка хромосодержащих стоков. Восстановление с использованием традиционных реагентов и древесных опилок. *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 6. С. 227. [Sharapova, L.M., Shaikhiyev, I.G., Shakirov, F.F., and Khaertdinova, A.A., Purification of chromium-containing effluents. Restoration using traditional reagents and sawdust, *Bulletin of the University of Technology* (in Russian), 2015, vol. 18, no. 6, p. 227.]
4. Гавриленко, А.В., Степачёва, А.А., Молчанов, В.П., Сульман, М.Г. Комплексная очистка сточных вод от нитратов. *Бюллетень науки и практики*. 2016. № 10(11). С. 42. [Gavrilenko, A.V., Stepacheva, A.A., Molchanov, V.P., and Sulman, M.G., Integrated wastewater treatment from nitrates, *Bulletin of science and practice* (in Russian), 2016, no. 10(11), p. 42.]
5. Исхакова, И.О., Ткачева, В.Э. Инновационные методы очистки сточных вод современного гальванического производства. *Вестник технологического университета*. 2016. Т. 19. № 10. С. 143. [Iskhakova, I.O. and Tkacheva, V.E., Innovative wastewater treatment methods of modern galvanic production, *Bulletin of the University of Technology* (in Russian), 2016, vol. 19, no. 10, p. 143.]
6. Тарчигина, Н.Ф., Шрамченко, А.А. Выбор эффективного флокулянта для очистки сточных вод, образующихся на предприятиях по производству минеральных удобрений. *Успехи современной науки*. 2016. Т. 2. № 10. С. 19. [Tarchigina, N.F. and Shramchenko, A.A., Choosing an effective flocculant for wastewater treatment, generated at the enterprises for the production of mineral fertilizers, *Advances in modern science* (in Russian), 2016, vol. 2, no. 10, p. 19.]
7. Нефедова, Е.В., Турушева, А.И. Изучение возможности использования ТКО (тканей) для адсорбционной очистки сточных вод. *Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки*. 2018. № 17. С. 167. [Nefedova, E.V. and Turusheva, A.I., Studying the possibility of using MSW (tissue) for adsorption wastewater treatment, *Technologies of metal-*

- lurgy, mechanical engineering and material processing* (in Russian), 2018, no. 17, p. 167.]
8. Лин, М.М., Шитова, В.О., Каграманов, Г.Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методом ионного обмена. *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 2(171). С. 109. [Lin, M.M., Shitova, V.O., and Kagramanov, G.G., Wastewater treatment of heavy metals by ion exchange method, *Advances in chemistry and chemical technology* (in Russian), 2016, vol. 30, no. 2(171), p. 109.]
  9. Измайлов, А.Ю., Лобачевский, Я.П., Федотов, А.В., Григорьев, В.С., Ценч, Ю.С. Адсорбционно-окислительная технология переработки сточных вод предприятий агропромышленного комплекса. *Вестник Мордовского университета*. 2018. Т. 28. № 2. С. 207. [Izmailov, A.Yu., Lobachevsky, Ya.P., Fedotov, A.V., Grigoryev, V.S., and Tsench, Yu.S., Adsorption-oxidative technology for wastewater treatment of agricultural enterprises, *Bulletin of the Mordovian University* (in Russian), 2018, vol. 28, no. 2, p. 207.]
  10. Захаров, С.Л., Осадчий, Ю.П., Маркелов, А.В., Пахотин, Н.Е. Модернизация баромембранного разделения промышленных стоков текстильных предприятий от солей тяжелых металлов. *Ремонт. Восстановление. Модернизация*. 2019. № 1. С. 15. [Zakharov, S.L., Osadchiy, Yu.P., Markelov, A.V., and Pakhotin, N.E., Modernization of the baromembrane separation of industrial effluents of textile enterprises from salts of heavy metals, *Repairs. Recovery. Modernization* (in Russian), 2019, no. 1, p. 15.]
  11. Яцев, А.М., Акберова, Э.М., Голева, Е.А., Васильева, В.И., Малыхин, М.Д. Диагностика изменений микроструктуры поверхности и объема сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе сильноминерализованных природных вод. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 2. С. 313. [Yatsev, A.M., Akberova, E.M., Goleva, E.A., Vasilyeva, V.I., and Malykhin, M.D., Diagnostics of changes in the surface microstructure and volume of the МК-40 sulfation-cation exchange membrane during electro dialysis of highly mineralized natural waters, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2017, vol. 17, no. 2, p. 313.]
  12. Badessa, T.S., Shaposhnik, V.A., and Nartova M.R. Transport of multi-charged cations through cation exchange membrane by electro dialysis. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 3. С. 450. [Badessa, T.S., Shaposhnik, V.A., and Nartova M.R., Transport of multi-charged cations through cation exchange membrane by electro dialysis, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2015, vol. 15, issue 3, p. 450.]
  13. Kubáň, P., Strieglerová, L., Gebauer, P., and Voček, P., Electromembrane extraction of heavy metal cations followed by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection, *Electrophoresis*, 2011, vol. 32, p. 1025.
  14. Huang, C., Seip, K.F., Gjeldstad, A., and Pedersen-Bjerggaard, S., Electromembrane extraction for pharmaceutical and biomedical analysis – Quo vadis, *J. Pharm. Biomed.*, 2015, vol. 113, p. 97.
  15. *Годовой отчет АО “ТАГАТ” им. С.И. Лившица*, Тамбов, 2018. [*The annual report of JSC TAGAT named after S.I. Livshitsa* (in Russian), Tambov, 2018.]
  16. Нифталиев, С.И., Кузнецова, И.В., Перегудов, Ю.С., Окшин, В.В., Мельник, А.В. Перспективы применения сточных вод ОАО “Минудобрения”. *Экология и промышленность России*. 2012. № 5. С. 36. [Niftaliev, S.I., Kuznetsova, I.V., Peregudov, Yu.S., Okshin, V.V., and Melnik, A.V., Prospects for the use of wastewater of OJSC “Mineral fertilizers,” *Ecology and industry of Russia* (in Russian), 2012, no. 5, p. 36.]
  17. Нифталиев, С.И., Козадерова, О.А., Ким, К.Б., Малявина, Ю.М. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений. *Химическая промышленность сегодня*. 2014. № 7. С. 52. [Niftaliev, S.I., Kozaderova, O.A., Kim, K.B., and Malyavina, Yu.M., Electro dialysis in the treatment of nitrogen-containing wastewater of a mineral fertilizer manufacturing enterprise, *Chemical industry today* (in Russian), 2014, no. 7, p. 52.]
  18. Елисеева, Т.В., Харина, А.Ю. Особенности вольтамперных и транспортных характеристик анионообменных мембран при электродиализе растворов, содержащих алкилароматическую аминокислоту и минеральную соль. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 74. [Eliseeva, T.V. and Kharina, A.Yu., Voltammetric and Transport Characteristics of Anion-Exchange Membranes during Electro dialysis of Solutions Containing Alkylaromatic Amino Acid and a Mineral Salt, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 63.]
  19. Лоза, Н.В., Долгополов, С.В., Кононенко, Н.А., Андреева, М.А., Коршикова, Ю.С. Влияние поверхностного модифицирования перфторированных мембран полианилином на их поляризационное поведение. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 615. [Loza, N.V., Dolgoplov, S.V., Kononenko, N.A., Andreeva, M.A., and Korshikova, Yu.S., Effect of Surface Modification of Perfluorinated Membranes with Polyaniline on Their Polarization Behavior, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 538.]
  20. Демина, О.А., Фалина, И.В., Кононенко, Н.А. Модельное описание электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций раствора электролита. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 641. [Demina, O.A., Falina, I.V., and Kononenko, N.A., Model Description of Conductivity of Ion-Exchange Membranes in a Wide Range of Concentrations of Electrolyte Solution, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 561.]
  21. Конарев, А.А. Использование электродиализа в опытном и промышленном производствах фармацевтических субстанций. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1263. [Konarev, A.A., Use of Electro dialysis in the Pilot- and Commercial-Scale Production of Pharmaceutical Substances, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 1124.]

22. Никоненко, В.В., Мареев, С.А., Письменская, Н.Д., Узденова, А.М., Коваленко, А.В., Урtenов, М.Х., Пурсели, Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 1266. [Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pis'menskaya, N.D., Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., and Pourcelly, G., Effect of Electroconvection and Its Use in Intensifying the Mass Transfer in Electrodialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1122.]
23. Заболоцкий, В.И., Мельников, С.С., Демина, О.А. Прогнозирование массообменных характеристик промышленных электродиализаторов-концентраторов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 38. [Zabolotskii, V.I., Mel'nikov, S.S., and Demina, O.A., Prediction of the Mass Exchange Characteristics of Industrial Electrodialyzer Concentrators, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 32.]
24. Нифталиев, С.И., Козадерова, О.А., Власов, Ю.Н. Ким, К.Б., Матчина, К.С. Структурно-кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 708. [Niftaliev, S.I., Kozaderova, O.A., Vlasov, Yu.N., Kim, K.B., and Matchina, K.S., Structural and kinetic parameters of ion-exchange membranes МК-40 and МА-41 in solutions of ammonium nitrate, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2015, vol. 15, issue 5, p. 708.]
25. Нифталиев, С.И., Козадерова, О.А., Ким, К.Б., Матчина, К.С. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана-раствор нитрата аммония. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18. № 2. С. 232. [Niftaliev, S.I., Kozaderova, O.A., Kim, K.B., and Matchina, K.S., Study of the current transfer process in a heterogeneous ion-exchange membrane-ammonium nitrate system, *Condensed media and interphase boundaries* (in Russian), 2016, vol. 18, no. 2, p. 232.]
26. Заболоцкий, В.И., Письменский, В.Ф., Етеревскова, С.И., Новак, Л., Чернин, А., Кысела, В., Венцкунас, В., Арлаускас, Р., Комплексная электродиализная технология переработки конденсата сокового пара производства аммиачной селитры, *Материалы конференции "Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса"*, Краснодар, 2008. С. 109. [Zabolotsky, V.I., Pismensky, V.F., Eterevszkova, S.I., Novak, L., Chernin, A., Kysela, V., Vencckunas, V., and Arlauskas, R., Complex electrodialysis processing technology condensate juice steam production of ammonium nitrate, *Materials of the conference "Ion transfer in organic and inorganic membranes. Electro-membrane technologies based on fundamental research of transport phenomena"* (in Russian), Krasnodar, 2008, p. 109.]
27. Dytnerskii, Yu.I., The use of electric current for enhancing the efficiency of pressure-driven membrane processes, *Pure & Appl. Chem.*, 1986, vol. 58, no. 12, p. 1627.
28. Лазарев, С.И., Ковалева, О.А., Головин, Ю.М., Рыжкин, В.Ю. Оптико-микроскопические исследования сорбционной поверхности нанопористых мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. Вып. 1. С. 83. [Lazarev, S.I., Kovaleva, O.A., Golovin, Yu.M., and Ryzhkin, V.Yu., Optical microscopic studies of the sorption surface of nanofiltration membranes OPМN-P and OFAM-K, *Sorption and chromatographic processes* (in Russian), 2018, vol. 18, issue 1, p. 83.]
29. Bon, A.I., Dzyubenko, V.G., Shishova, I.I., Asymmetric composite reverse osmosis membranes. A survey of some preparation procedures, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 1993, vol. 35, № 7, p. 922.
30. Головашин, В.Л., Лазарев, С.И., Лавренченко, А.А. Исследование кинетических коэффициентов электроультрафильтрационного разделения промышленных растворов биохимических производств. *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2014. Т. 20. № 1. С. 86. [Golovashin, V.L., Lazarev, S.I., and Lavrenchenko, A.A., Study of kinetic coefficients of electro-ultrafiltration separation of industrial solutions of biochemical industries, *Bulletin of the Tambov State Technical University* (in Russian), 2014, vol. 20, no. 1, p. 86.]
31. Дытнерский, Ю.И. *Обратный осмос и ультрафильтрация*, М.: Химия, 1978. 352 с. [Dytnersky, Yu.I., *Reverse Osmosis and Ultrafiltration* (in Russian), М.: Chemistry, 1978. 352 p.]
32. Свитцов, А.А. *Введение в мембранную технологию*, М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с. [Svittsov, A.A., *Introduction to Membrane Technology* (in Russian), Moscow: DeLi print, 2007. 208 p.]
33. Заболоцкий, В.И., Бугаков, В.В., Шарафан, М.В., Чермит, Р.Х. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 721. [Zabolotskii, V.I., Bugakov, V.V., Sharafan, M.V., and Chermit, R.K., Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 650.]
34. Акберова, Э.М., Васильева, В.И., Малихин, М.Д. Влияние температурной модификации сульфокатионообменной мембраны на развитие электроконвективной неустойчивости при сверхпредельных токовых режимах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015. Т. 17. № 3. С. 273. [Akberova, E.M., Vasilyeva, V.I., and Malykhin, M.D., Influence of the temperature modification of a sulfocation-exchange membrane on the development of electroconvective instability under ultra-limiting current conditions, *Condensed media and interphase boundaries* (in Russian), 2015, vol. 17, no. 3, p. 273.]
35. Григоров, О.Н., Карпова, И.Ф., Козьмина, З.П., Тихомолова, К.П., Фридрихсберг, Д.А., Чернобережский, Ю.М. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии*. М.: Химия, 1964. 326 с. [Grigorov, O.N., Karpova, I.F., Kozmina, Z.P., Tikhomolova, K.P., Fridrikhsberg, D.A., Chernoberezhskiy, Yu.M. *Руководство к практическим работам по коллоидной химии*. М.: Химия, 1964. 326 с.]

- molova, K.P., Friedrichsberg, D.A., and Chernoberezhsky, Yu.M., *Guide to practical work on colloid chemistry* (in Russian), M.: Chemistry, 1964. 326 p.]
36. Колзунова, Л.Г. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы. *Вестник ДВО РАН*. 2006. № 5. С. 65. [Kolzunova, L.G., Baromembrane separation processes: tasks and problems, *Vestnik FEB RAS* (in Russian), 2006, no. 5, p. 65.]
37. Рябчиков, Б.Е. *Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования*, М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с. [Ryabchikov, B.E., *Modern methods of water preparation for industrial and domestic use* (in Russian), Moscow: DeLi print, 2004. 328 p.]
38. Шапошник, В.А., Васильева, В.И., Григорчук, О.В. *Явления переноса в ионообменных мембранах*, М.: МФТИ, 2001. 200 с. [Shaposhnik, V.A., Vasilieva, V.I., and Grigorchuk, O.V., *Transport phenomena in ion-exchange membranes* (in Russian), M.: MIPT, 2001. 200 p.]
39. Гребенюк, В.Д. *Электродиализ*, Киев: Изд-во "Техника", 1976. 160 с. [Grebennyuk, V.D., *Electrodiagnosis* (in USSR), Kiev: Technika Publishing House, 1976. 160 p.]
40. Мороз, Е.М., Черник, А.А., Жарский, И.М. Извлечение ионов цинка из отработанного электролита цинкования методом мембранного электролиза. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2013. № 19(45). С. 19. [Moroz, E.M., Chernik, A.A., and Zharsky, I.M., Extraction of zinc ions from spent zincating electrolyte by membrane electrolysis, *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)* (in Russian), 2013, no. 19(45), p. 19.]
41. Bodamer, G.W., U.S.Pat.2.723.229, Electrolytic process for the separation of amfoteric metals, 1955.
42. Фролова, С.И., Козлова, Г.А., Ходяшев, Н.Б. Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа. *Вестник Пермского университета*. 2011. Вып. 2(2). С. 60. [Frolova, S.I., Kozlova, G.A., and Khodyashev, N.B., Purification of technogenic waste water with iron oxyhydrates, *Perm University Bulletin* (in Russian), 2011, Issue 2(2), p. 60.]
43. Новиков, А.И. Использование соосаждения с гидроокисью железа для разделения малых количеств. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.* 1965. Вып. 3. № 11. С. 64. [Novikov, A.I., Use of iron hydroxide coprecipitation to separate small amounts, *Izv. SBAS USSR. Ser. chem. n.* (in Russian), 1965, no. 3, no. 11, p. 64.]

## ПАМЯТИ АКАДЕМИКА Я.П. СТРАДЫНЯ



29 ноября 2019 года после тяжелой болезни ушел из жизни Ян Павлович Страдынь (Jānis Stradiņš), профессор, академик АН Латвии. Он родился 10 декабря 1933 года в Риге в семье медиков. Отец П.Я. Страдынь – профессор Медицинского факультета Латвийского Университета, мать Н.Ф. Страдынь-Мальшева – врач-физиотерапевт. В 1956 году Ян Павлович с отличием закончил Химический факультет ЛГУ. С 1956 года в штате Института органического синтеза АН Латвийской ССР, с 1961 года – заведующий Лабораторией физико-органической химии Института и ее бессменный руководитель вплоть до 2006 года. Он изучил механизм полярографического восстановления 5-нитрофуранов, влияние эффектов заместителей и природы гетероатома с учетом принципа ЛСЭ на электродный процесс, разработал методы анализа медицинских препаратов. Этот цикл исследований лег в основу кандидатской диссертации “Полярографическое изучение некоторых органических нитросоединений”, защищенной им в 1960 году на Химическом факультете МГУ. В этом же году вышла в свет его первая монография “Полярография органических нитросоединений”. В середине 60-х годов в лаборатории Яна Павловича начали заниматься и методом ЭПР. Рига вскоре становится одним из ведущих центров по органической полярографии и по изучению продуктов одноэлектронного пе-

реноса, тонкого электронного строения радикальных частиц, в том числе ион-радикальной природы. В 1968 году защитил докторскую диссертацию “Полярография и электронное строение нитро- и карбонильных соединений ароматического и гетероароматического рядов” по специальностям “физическая химия” и “органическая химия”. В 1973 г. выбран в действительные члены АН Латвийской ССР. Школа Яна Павловича внесла большой вклад в изучение механизмов электродных реакций с участием органических соединений и их реакционной способности. Отметим ЭВ нитросоединений, 2-арил-1,3-индандиононов, пиридиниевых солей и бетаинов, пиридазонов-6, тиоловых эфиров карбоновых кислот, разнообразных хиноидных систем; работы по разрыву активированных  $\sigma$ -связей и электрохимии межмолекулярных и внутримолекулярных комплексов с переносом заряда. Закономерности ЭО на ВДЭК изучены в случае производных фенолов, 1,4- и 1,2-дигидропиридинов, 4-арилпиримидинов, силатранов и др. Цикл работ был посвящен определению параметров корреляционных уравнений, связывающих потенциалы ЭВ или ЭО с характеристиками  $\pi$ -электронного строения, энергиями фронтальных молекулярных орбиталей и значениями  $\sigma$ -констант уравнений свободных энергий. В школе Яна Павловича выросли 15 кандидатов и один доктор химических наук. Профессор является автором или соавтором 7 монографий, более 350 публикаций в международных и советских журналах. Монография “Полярография органических соединений”, подготовленная в соавторстве с С.Г. Майрановским и В.Д. Безуглым, вышла в свет в 1975 году. По его инициативе в Риге с большим успехом прошло 8-е Всесоюзное совещание ЭХОС–73, а в 1975 году – 6-е Всесоюзное совещание по полярографии.

Я.П. Страдынь был национальным представителем СССР в IUPAC (1964–1970), ответственным координатором программы сотрудничества АН СССР и стран СЭВ в области электрохимии (1985–1988), участником международного проекта ЮНЕСКО “Фундаментальные проблемы органической электрохимии” (1979–1985). С 1972 года – член МЭО (ISE); сопредседатель комиссии по молекулярной электрохимии МЭО (1988–1990). В 1980 году – пленарный докладчик на Полярографическом конгрессе памяти Я. Гейровского в Праге. Неоднократно выступал на Международных конференциях по органической электрохимии в Сандбьерге (Дания), на Дискус-

сиях памяти Я. Гейровского. С 1992 по 1998 – вице-президент АН Латвии, с 1998 по 2004 – президент АН Латвии. Ян Павлович был всесторонне образованным человеком, с обширным кругом интересов, глубочайшими энциклопедическими знаниями, свободно владел иностранными языками. Член Союза писателей СССР с 1984 г.

Он был признанным биографом А.Н. Фрумкина – ответственный редактор книги “Александр Наумович Фрумкин: Очерки. Воспоминания. Материалы” (“Наука”, 1989 г.). Его выступления неоднократно открывали Фрумкинские симпозиумы, пленарный доклад “А.Н. Фрумкин и электрохимия 20 века” был представлен на 6-м Международном симпозиуме “Фундаментальные аспекты электрохимии” (Москва, 1995 г.). Я.П. Страдынь был награжден орденом “Знак по-

чета” (1976), орденом Латвийской республики – Трех Звезд (1995), орденом Почетного Легиона (2001), итальянским орденом “За заслуги” (2004).

Мы потеряли необыкновенно яркую и разностороннюю личность, в которой совмещались ученый, энциклопедист, историк естествознания, исключительно воспитанный и совершенно простой человек, с одинаковым уважением беседовавший с маститыми учеными, государственными деятелями и обычными студентами. Он был символом честности и порядочности. Было большим счастьем работать рядом с ним, его уход – огромная потеря для нас. Светлая память о Яне Павловиче Страдыне навсегда сохранится в наших сердцах.

*В. Глезер, Л. Баумане, Б. Туровска, Я. Огле*