



УДК 544.726; 544.77

Кинетика восстановительной сорбции молекулярного кислорода нанокompозитами серебро-сульфокатионообменник КУ-23

Пешков С.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В.,
Киприянова Е.С., Чепкова С.П.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.11.2008 г.

Аннотация

Показано, что скорость восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды нанокompозитом серебро-ионообменник КУ-23 существенно ниже по сравнению с композитом, содержащим дисперсную медь, и протекает со значительным кинетическим торможением. Определение параметров процесса посредством решения обратной кинетической задачи позволило установить, что причинами этого является уменьшение константы скорости реакции взаимодействия серебра с кислородом при практически неизменном коэффициенте внутренней диффузии молекулярного кислорода. В уравнения математической модели, описывающей восстановительную сорбцию кислорода нанокompозитом, введена функция гранулометрического распределения частиц серебра по размерам. Вид функции распределения определяет положение кинетической кривой восстановительной сорбции кислорода. Расчетным путем определен переход от кинетического к внутридиффузионному контролю в зависимости от размера частиц серебра.

Ключевые слова: кислород, нанокompозиты, серебро.

We have worked out that the rate of the reducing sorption of oxygen from water by silver-cation exchanger CU-23 nanocomposites is essential low in comparison with the copper-containing composites. The process occurs with considerable kinetic inhibition. The definition of the process parameters by means of the solving inverse problem has allowed to identify that the reasons of low rate of the process are the decreasing the constant of the reaction of silver with oxygen under the sensibly constant coefficient of internal diffusion of molecular oxygen. We have added the distribution function of silver particles size to the equation of the mathematical model which describes the reducing sorption of oxygen by nanocomposites. The form of the distribution function determines the position of kinetic curve of reducing sorption of oxygen. With the help of calculations the change from kinetic control to pore-diffusion control has been determined against the silver particles size.

Keywords: Oxygen, nanocomposites, silver

Введение

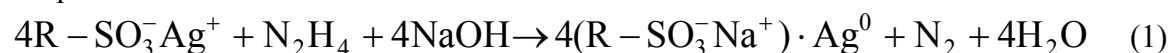
В нанокompозитах металл-ионообменник дисперсный металл равномерно распределен по пористой ионообменной матрице. Такие материалы, называемые электроноионообменниками (ЭИ), интересны благодаря повышенной активности

диспергированного металла [1-4], а также сочетанию электроно- (редокс-) и ионообменных свойств, что сделало их эффективными сорбентами для удаления растворенного кислорода в процессе водоподготовки. При этом описание макрокинетики сорбционных процессов проводится с учетом диффузионного переноса и химического взаимодействия активных центров сорбента с реагентом [5,6]. В частности, в [7] рассматривается математическая модель ионообменного процесса, включающего в себя быструю гомогенную химическую реакцию и контролирующую диффузионную стадию. Кинетическое описание усложняется при рассмотрении процессов с участием дисперсных частиц металлов разных размеров и форм, стабилизированных носителем [8]. Общая скорость процесса, включающего в себя гетерогенную реакцию и диффузию, будет определяться как природой металла, так и его дисперсностью. Например, в [9] охарактеризовано влияние размера частиц платины на кинетику электровосстановления кислорода и показано, что скорость процесса является размернозависимой для частиц размером 0.05 - 5 мкм. В [10,11] установлена зависимость скорости восстановительной сорбции кислорода медьсодержащим ЭИ от степени дисперсности меди. Процесс контролируется стадией внутренней диффузии молекулярного кислорода. С изменением природы металлического компонента будет меняться вклад кинетической стадии в общую скорость сорбции. Процесс может протекать в диффузионно-кинетическом или кинетическом режимах, для которых важны размерные факторы. При математическом описании поведения нанокмполитов металл-ионообменник с широким распределением частиц металла по размерам представляется необходимым учет не только среднего размера частиц, как это было сделано ранее [12], но и функции их распределения по размерам.

Целью настоящей работы является исследование кинетики восстановительной сорбции кислорода нанокмполитом серебро-сульфокатионообменник КУ-23 с учетом вида функции распределения частиц серебра по размерам.

Эксперимент

В настоящей работе исследовались серебросодержащие нанокмполиты, полученные химическим осаждением [13] серебра в макропористый сульфокатионообменник КУ-23 15/100. Последний предварительно подвергался фракционированию, последовательному окислительно-восстановительному и кислотнo-основному кондиционированию и переводился ионным обменом в серебряную форму. В качестве восстановителя использовался щелочной раствор гидразина:



Восстановление проводилось в статических условиях для исключения влияния градиента концентрации восстановителя по высоте колонны на свойства получаемого материала. Количество осажденного серебра определялось химическим анализом [14].

Определение среднего размера серебряных частиц и характера их распределения по размерам проводилось посредством статистической обработки микрофотографий срезов зерен, полученных на электронном микроскопе SEM jeol 840 с увеличением 10000^x [15], а также рентгенографически [16] по уширению пиков образца в сравнении с компактным серебром. Исследование распределения

концентрации серебра вдоль радиуса зерна проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа срезов зерен нанокompозита [17]. Перед приготовлением срезов высушенные под вакуумом зерна закреплялись на свинцовой подложке токопроводящим графитсодержащим клеем.

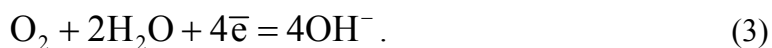
Скорость поглощения кислорода серебросодержащим ЭИ измерялась газометрическим методом [10]. Все эксперименты проводили при $T=293\text{K}$ и атмосферном давлении. Зная количество серебра в фазе ионообменника, рассчитывалась степень завершенности сорбционного процесса:

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{\max}}, \quad (2)$$

где $Q(t)$ – количество поглощенного кислорода к моменту времени t ; Q_{\max} – максимальное количество кислорода, которое может быть поглощено в данных условиях.

Для нахождения константы скорости взаимодействия серебросодержащего ЭИ с кислородом определялись эффективные кинетические порядки по ионам H^+ и молекулам O_2 в реакции дисперсного серебра с кислородом. Порядок по ионам H^+ определялся посредством снятия катодных потенциодинамических кривых восстановления кислорода на вращающемся дисковом серебряном электроде с электрохимически осажденными на него дисперсными частицами серебра в растворах H_2SO_4 с pH 0.25 – 2 при постоянной концентрации кислорода $p(\text{O}_2)=1\text{атм}$. Ионная сила всех растворов H_2SO_4 поддерживалась постоянной посредством введения фона Na_2SO_4 . Порядок по O_2 определялся аналогичным методом в растворе H_2SO_4 с фиксированной концентрацией ($\text{pH}=1$). Концентрация кислорода в растворе задавалась посредством пропускания через него газовой смеси кислорода и аргона известного состава. Эксперименты проводились при скоростях вращения электрода в интервале от 240 до 2100 об/мин и скорости развертки потенциала 0.002 В/с. Для расчета порядков реакции анализировались тафелевские участки потенциодинамических кривых при скорости вращения электрода 2100 об/мин, когда контролирующей стадией является перенос заряда.

Независимое экспериментальное определение коэффициента диффузии молекулярного кислорода в зерне нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23}$ проводилось электрохимическим методом [18], ранее апробированным на системе макропористый сульфокатионообменник КУ-23 – водный раствор молекулярного кислорода. В настоящей работе регистрация хроноамперограмм в системе срез зерна нанокompозита $\text{Ag}^0\text{-КУ-23}$ (Na^+ -форма) – 0,1М раствор Na_2SO_4 проводилась при потенциале -0,5 В, когда реализуется предельный диффузионный режим восстановления кислорода:



Устранение влияния начального распределения кислорода в зерне проводилось временным отключением поляризации при достижении регистрируемым током стационарных значений (время паузы $t_{\text{паузы}} = 20$ с).

Результаты эксперимента

Использование в качестве восстановителя раствора гидразина позволило получить композиты, содержащие частицы серебра различного размера преимущественно сферической формы (рис.1). На основании микрофотографий участков срезов зерен ЭИ, расположенных на различном расстоянии от центра зерна, было установлено, что

распределение частиц серебра по размерам близко к нормальному и в радиальном направлении меняется незначительно, т.е. данную величину можно характеризовать усредненной функцией распределения для всего зерна (рис.2). В исследуемом композитном материале согласно данным микроскопического анализа преобладают серебряные частицы с радиусом 70-200 нм. Рентгенографическим анализом выявлены серебряные частицы радиусом 2-3 нм. Завышенный размер отдельных частиц, видимых микроскопически, свидетельствует о том, что они состоят из набора нанокристаллов серебра с труднораспознаваемыми границами раздела [19].

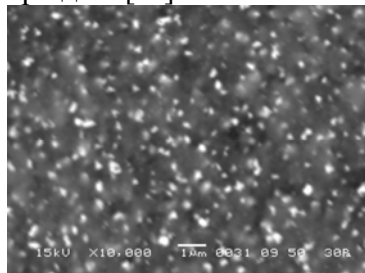


Рис. 1. Микрофотография среза зерна нанокompозита $Ag^0 \cdot КУ-23$

Локальным рентгеноспектральным микроанализом, измеряя относительное содержание серебра в различных точках поверхности кругового сечения зерна, установлено увеличение содержания серебра при переходе от центра зерна к его поверхности. Об этом свидетельствуют зависимости приведенной концентрации серебра от относительного радиуса зерна ЭИ (рис.3).

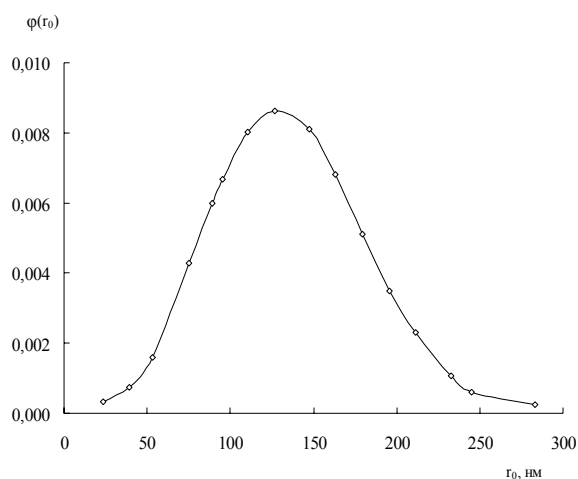


Рис. 2. Функция гранулометрического распределения частиц серебра $\varphi(r_0)$ в КУ-23, рассчитанная на основании микрофотографий среза зерна

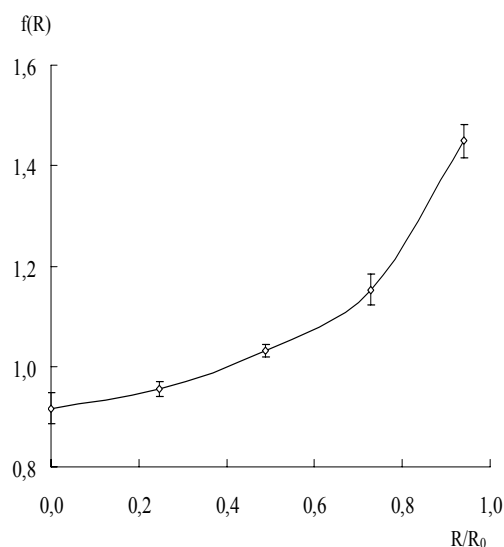
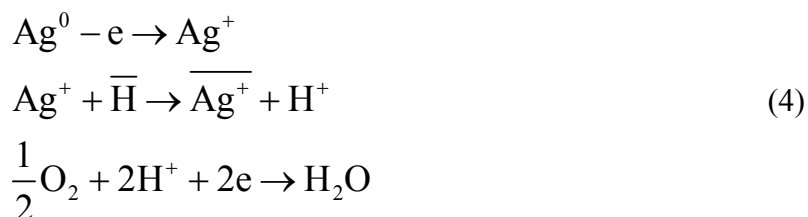


Рис. 3. Зависимость относительного содержания серебра от радиуса R зерна ЭИ по данным локального микроанализа

По данным химического анализа установлено, что взаимодействие серебряносодержащего нанокompозита в H^+ -ионной форме с кислородом протекает с образованием растворимых продуктов окисления по схеме:



Это позволяет исключить из рассмотрения дополнительные диффузионные ограничения, вносимые образованием на поверхности частиц серебра оксидных пленок. При выявлении лимитирующей стадии процесса, включающего окислительно-восстановительную реакцию с предшествующей диффузией кислорода по порам, отчетливо проявляется влияние природы металла на общую скорость. Из сравнения кинетических кривых восстановительной сорбции кислорода на медьсодержащем композите [10] с серебросодержащим (рис.4) видно, что при переходе к менее активному металлу – серебру скорость поглощения кислорода существенно снижается. Возрастает вклад химической реакции.

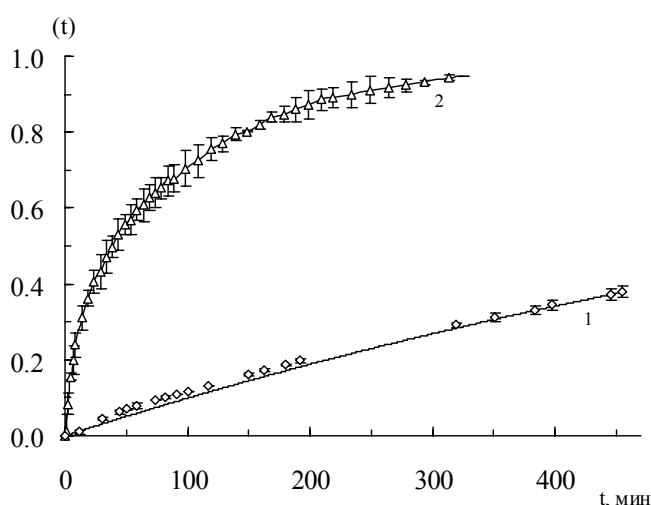


Рис. 4. Кинетические кривые для степени восстановительной сорбции α молекулярного кислорода из воды нанокompозитами $\text{Ag}^0\cdot\text{КУ-23}$ (1) и $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}$ (2) в H^+ -ионной форме. Скорость перемешивания раствора 220 об/мин, концентрация кислорода $1,26 \text{ моль/м}^3$, объем композита 1 мл

Точки – экспериментальные значения, кривые – расчетные данные по системе уравнений (10).

Порядки химической реакции по O_2 и H^+ позволяют определить потенциодинамические кривые восстановления кислорода на дисперсных серебряных частицах, электрохимически осажденных на компактный электрод. Как видно из рис.5 они имеют характерный излом, отвечающий переходу от электрохимического (а) к диффузионному (б) контролю. Из зависимостей плотности катодного тока i_k для области (а) от давления кислорода $p(\text{O}_2)$ и рН (рис.6) выявлено, что порядок по ионам водорода в исследованном диапазоне рН отличен для образцов компактного серебра и дисперсных серебряных частиц с микроскопически фиксируемым размером 90-120 нм и равен 0 и 0.50 ± 0.01 соответственно, а по кислороду – 1.0 ± 0.1 . Таким образом, лимитирующей при малых токах является стадия переноса заряда, т. е. присоединение первого электрона к молекуле кислорода, происходящее с участием иона H^+ на дисперсном серебре [10,20].

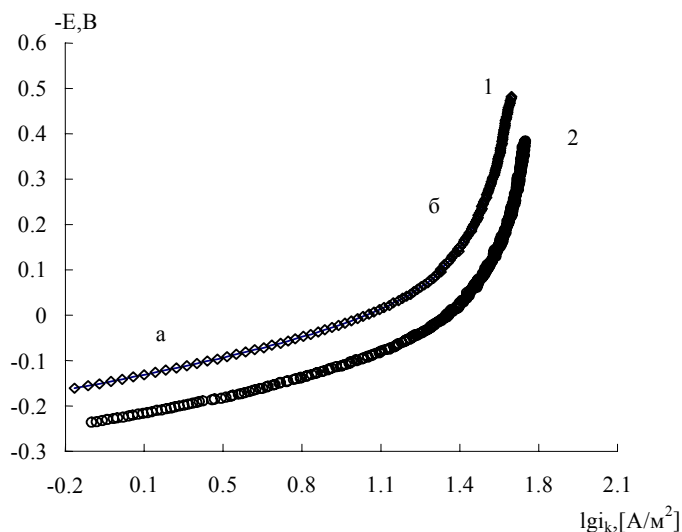


Рис. 5. Потенциодинамические кривые потенциал–логарифм плотности тока для компактного Ag^0 электрода (1) и дисперсных частиц Ag^0 (2) в растворе H_2SO_4 ($\text{pH}=1,2$), насыщенном кислородом. Скорость вращения электрода 2100 об/мин, скорость развертки потенциала 0,002 В/с. а – стадия переноса заряда, б – стадия диффузии O_2 .

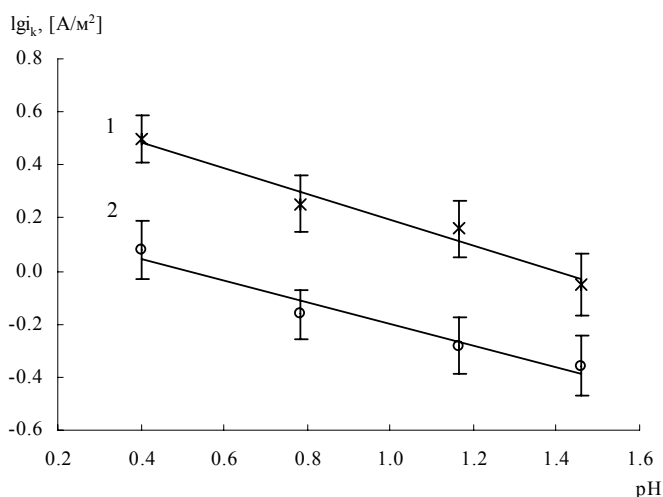


Рис. 6 Зависимость от pH раствора плотности катодного тока i_k электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном серебре, электроосажденном на компактный серебряный электрод в растворе H_2SO_4 . 1 – $E=0.07\text{В}$, $m=0.51$; 2 – $E=0.12\text{В}$, $m=0.49$

Обсуждение результатов

Резкое снижение скорости восстановительной сорбции кислорода серебросодержащим нанокомпозитом по сравнению с $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}$ может быть вызвано как уменьшением диффузионной проницаемости материала, поскольку при переходе от Cu^0 к Ag^0 увеличивается доля порового объема, занимаемая металлом, от 3% до 8%, так и замедленным взаимодействием кислорода с частицами серебра. Последнее, в свою очередь, может наблюдаться, во-первых, в результате снижения удельной скорости окисления

серебра по сравнению с медью, а во-вторых, в результате изменения дисперсности металла при переходе от меди к серебру и связанного с этим различия площади реакционной поверхности.

Микроскопически зафиксировано, что растворение серебра в ионообменнике в сравнении с медью происходит без образования фронта реакции (рис. 7). Данное обстоятельство свидетельствует о соизмеримых вкладах окислительно-восстановительной реакции и диффузионного переноса, в отличие от медьсодержащего композита, который окисляется в диффузионном режиме. Расчетное распределение концентрации кислорода в Cu^0 - и Ag^0 -содержащих композитах через 30 минут после начала процесса (рис.8) также показывает, что дисперсное серебро окисляется по всему зерну ионообменника, то есть вклад диффузионного торможения в общую скорость восстановления кислорода существенно ниже за счет более инертного по отношению к кислороду серебра. Поэтому при математическом моделировании процесса восстановления кислорода серебросодержащим нанокompозитом параметры, характеризующие реакцию, должны быть учтены более детально.

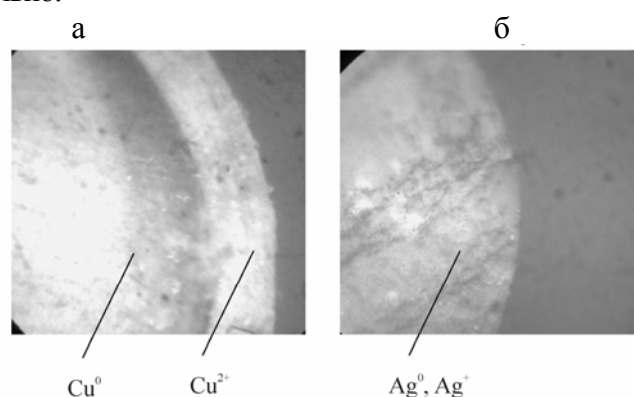


Рис. 7. Микрофотографии срезов зерен композитов $\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}$ (а) и $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$ (б), окисленных на 40%.

В настоящей работе для нахождения основных характеристик восстановительной сорбции кислорода применялась математическая модель [12], рассматривающая металлический компонент как совокупность распределенных по зерну сферических частиц и позволяющая разделить вклады вышеперечисленных факторов в величину наблюдаемого снижения скорости сорбции кислорода серебросодержащим образцом.

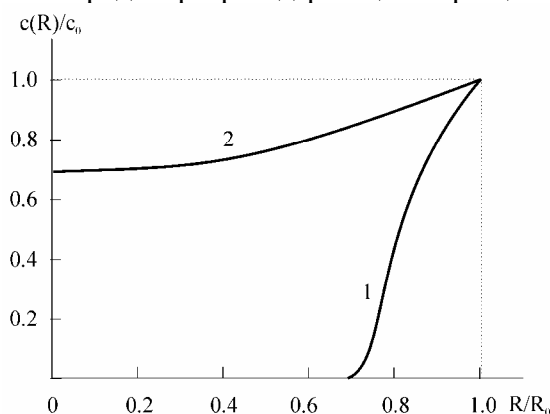


Рис. 8. Расчетные по системе уравнений (10) теоретической модели концентрационные профили кислорода в зернах нанокompозита $\text{Cu}^0\cdot\text{KY-23}$ (1) и $\text{Ag}^0\cdot\text{KY-23}$ (2) в H^+ -ионной форме через 30 мин после начала сорбционного процесса; $C_0 = 1.26$ моль/ м^3 , $R_0 = 4.8 \cdot 10^{-4}$ м

С учетом [21-23], где показано, что характеристика дисперсной системы на основании среднего размера частиц является недостаточно точной, в ранее предложенные уравнения модели вводилась усредненная функция гранулометрического распределения серебряных частиц по размерам:

$$\varphi(r_0) = \frac{dN(r_0)}{N_0 dr_0}, \quad (5)$$

в которой $N(r_0)$ – количество частиц радиуса r_0 , N_0 – общее количество частиц в образце.

Как и в [12], полагали, что сток O_2 на поверхности частиц серебра в элементарном объеме пористой среды зерна происходит по отдельным стадиям (4), объединенным в общее уравнение:



и определяется соотношением:

$$-\frac{dv_{O_2}}{dt} = k'S_{Ag}c_{H^+}^n \cdot c_{O_2}^m, \quad (7)$$

где v_{O_2} – число моль реагирующего кислорода, k' – константа скорости реакции (6); n и m – формальные кинетические порядки. Площадь серебряных частиц S_{Ag} , заключенных в объеме пористой среды $V_{пс}$, с учетом их распределения по размерам в начальный момент времени выражается:

$$S_{Ag}(t=0) = 4\pi\rho f(R)V_{пс} \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^2 \varphi(r_0) dr_0, \quad (8)$$

где $f(R)$ – функция радиального распределения частиц серебра по зерну, ρ – среднее количество частиц металла в единице объема ЭИ. Последняя величина рассчитывается на основании известных величин емкости ЭИ по металлу ε и молярного объема V_m (табл.1), а также экспериментально найденной по микрофотографиям кривой гранулометрического распределения:

$$\rho = \frac{\varepsilon \cdot V_m}{\frac{16}{9} \pi^2 \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^3 \varphi(r_0) dr_0}. \quad (9)$$

Используя те же допущения и ход рассуждений, что и в [12], окончательно система уравнений, описывающая восстановительную сорбцию кислорода серебросодержащим ЭИ с учетом функции гранулометрического распределения частиц серебра по размерам примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c}{\partial t} = \bar{D} \nabla^2 c - 4p^{1-n} K f(R) c \left(\frac{3(M - \bar{\delta}(t)e)}{4\omega R_0^3} \right)^n c^m \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r(R, t)^2 \varphi(r_0) dr_0, \\ r(R, t) = r_0 - \frac{4}{z} V_m K \int_0^t \left(\frac{3(M - \bar{\delta}(t)e)}{4p\omega R_0^3} \right)^n c(R, t)^m dt, \quad r_0 \in [r_0^{\min}, r_0^{\max}] \\ \alpha = 1 - \frac{3}{R_0^3 \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} r_0^3 \varphi(r_0) dr_0} \int_0^{R_0} \int_{r_0^{\min}}^{r_0^{\max}} f(R) R^2 \cdot r(R, t)^3 \varphi(r_0) dr dR. \end{array} \right. \quad (10)$$

Здесь ω – порозность материала, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии кислорода, K – константа скорости химической реакции, ε – емкость по металлу, μ – ионообменная емкость, z – число электронов в (6). Условия однозначности для системы (10) определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} c(R_0, 0) = 0, c(R, 0) = 0; c(R_0, t) = c_0, \bar{D} dc(0, t)/dR = 0, \\ r(R, 0) = r_0, r_0 \in [r_0^{\min}, r_0^{\max}]; \alpha(0) = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Результаты численного решения поставленной задачи в виде зависимостей степени завершенности сорбционного процесса α от времени t для различного вида функций при постоянных других параметрах были получены используя конечно-разностный метод [24], ранее апробированный в [12]. Из рис.9 видно, что влияние вида функции гранулометрического распределения частиц серебра на скорость восстановления O_2 довольно существенно и его учет в кинетических уравнениях представляется оправданным.

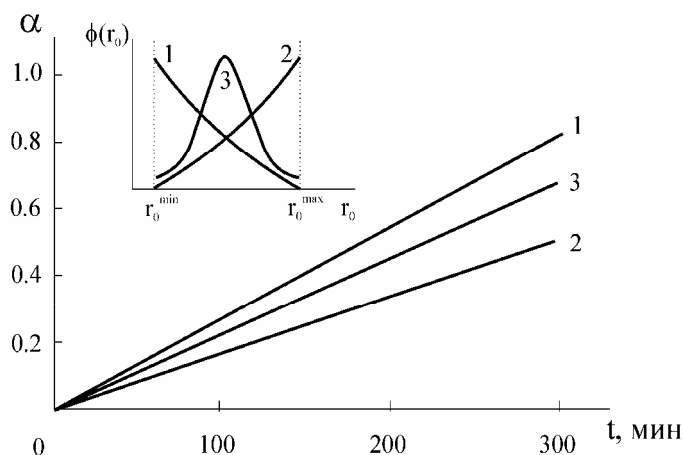


Рис. 9. Влияние вида функции гранулометрического распределения частиц серебра на зависимость степени завершенности процесса восстановительной сорбции кислорода от времени. На вставке представлен вид функции гранулометрического распределения

Обработка экспериментальной кинетической кривой восстановительной сорбции O_2 серебросодержащим нанокомпозитом с целью нахождения эффективного коэффициента диффузии \bar{D} и константы скорости редокс реакции K проводилась с учетом найденных значений кинетических порядков по ионам H^+ и молекулам O_2 , функции радиального распределения серебра по зерну $f(R)$ и измеренных экспериментально параметрах ЭИ (табл.1). Основываясь на экспериментально полученном для изучаемого композита нормальном законе распределения частиц серебра по размерам (рис.2), расчет \bar{D} и K проводился с учетом среднего радиуса $r_0=130$ нм, характерного для большинства микроскопически наблюдаемых частиц.

Таблица 1. Параметры серебросодержащего ЭИ, синтезированного гидразином

R_0 , мм	$\varepsilon \cdot 10^6$, моль/1 зерно ЭИ	$\mu \cdot 10^7$, моль/1 зерно ЭИ	C_{O_2} , моль/м ³	$V_m \cdot 10^5$, м ³ /моль	ω
0.48 ± 0.03	0.514 ± 0.09	8.5 ± 0.5	1.26	1.029	0.36 ± 0.15

Рассчитанная величина константы скорости реакции восстановления кислорода нанокомпозитом $Ag^0 \cdot KU-23$ (табл.2) ниже, чем для медьсодержащего [11],

что согласуется с данными о скорости саморастворения металлов [25]. Математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты (рис.4) и позволяет оценивать влияние размера частиц металла на скорость реакции восстановления кислорода.

По полученным в электрохимическом эксперименте кинетическим зависимостям тока восстановления кислорода на поверхности графитовой пасты под срезом зерна нанокompозита определен коэффициент диффузии \bar{D} молекулярного кислорода в зерне. Эта величина близка к аналогичному параметру серебросодержащего нанокompозита, найденного из решения обратной кинетической задачи (табл.2).

Таблица 2. Значения эффективного коэффициента диффузии кислорода \bar{D} и константы скорости реакции K для нанокompозитов металл-ионообменник

Нанокompозит	$\bar{D}, \text{м}^2/\text{с}$		$K, \text{м}^{2.5}/(\text{с} \cdot \text{моль}^{0.5})$
	Расчет по системе уравнений (10)	Электрохимический эксперимент	
$\text{Ag}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$5.50 \cdot 10^{-10}$	$7.20 \cdot 10^{-10}$	$2.47 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$	$5.72 \cdot 10^{-10}$	–	$4.43 \cdot 10^{-7}$

$\lg t_{0,85}, \text{мин}$

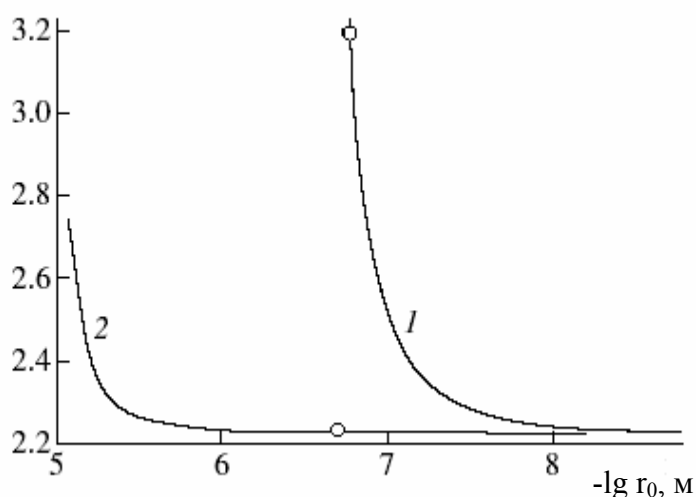


Рис. 10 Расчетная зависимость времени достижения степени завершенности сорбционного процесса $\alpha=0,85$ от среднего начального радиуса r_0 частиц серебра (1) и меди (2) в композитах. Точки – экспериментальные данные, кривые – расчетные зависимости по системе уравнений (10)

Расчеты по модели позволяют прогнозировать, что при характеристическом радиусе частиц серебра порядка 5 нм и сохранении постоянства прочих параметров восстановительная сорбция кислорода серебросодержащим нанокompозитом перейдет из кинетической во внутридиффузионную область лимитирования и станет равна скорости для медьсодержащего с радиусом частиц меди 210 нм. Об этом свидетельствует расчетная зависимость (рис.10) времени достижения степени завершенности сорбционного процесса на 85% нанокompозитов от среднего радиуса частицы металла в ионообменнике. Таким образом, переход от внутридиффузионного контроля к кинетической стадии для нанокompозитов

определяется природой металлической частицы, а размер металлической частицы обуславливает тип контролирующей стадии.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (грант 08-03-00194).

Список литературы

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Издат. МГУ, 2003. 288 с.
3. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. Синтез ультрадисперсных переходных металлов в иммобилизованных микрореакторах // Журн. структурной химии. 2004. Т.45. С.178.
4. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
5. Kravchenko T.A., Aristov I.V. Kinetics and Dynamics of Redox Sorption / in Ion Exchange. Edit. D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. New York-Basel: M. Dekker, 2000. 905 p. (P.691-764).
6. Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Росс. хим. журн. 2002. Т. 46. №5. С.64.
7. Schmuckler G. Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes // React. Polym. 1984. Vol.2. №1-2. P.103.
8. Т.И. Шабатина, Дж. Масцетти, Дж.С. Огден, Г.Б. Сергеев Кримохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц переходных металлов // Успехи химии, 2007. Т.76. №12. С.1202.
9. C.Shengli, A. Kucernak Electrocatalysis under conditions of high mass transport rate: Oxygen reduction on single submicrometer-sized Pt particles supported on carbon // J. Phys. Chem. 2004. V.108. №10. P.3262.
10. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Кинетика восстановления молекулярного кислорода из воды ультрадисперсной медью в ионообменной матрице. // Журн. физ. химии. 2006. Т.80. №8. С.1486.
11. Конев Д.В., Фертиков В.В., Кравченко Т.А. Обратная задача кинетики редокс-сорбции с учетом размера ультрадисперсных частиц металла в электроноионообменнике // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №8. С.1533.
12. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Математическое описание редокс-сорбции молекулярного кислорода с учетом дисперсности металла в электроноионообменнике // Журн. физ. химии. 2007. Т.81. №2. С.320.
13. Химическое осаждение металлов / под ред. Свиридова В.В. Минск: Уни-верситетское, 1987. 270 с.
14. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
15. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Издат. Академии наук, 1960. 275 с.
16. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1988. 370 с.
17. Кольнер В.Д., Зильберман А.Г. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

18. Конев Д.В., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. Определение коэффициента диффузии молекулярного кислорода в макропористом сульфокатионообменнике // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №3. С.538.
19. Плясова Л.М., Молина И.Ю., Черепанова С.В. и др. Дисперсные электролитические осадки платины и палладия субмикронных толщин на поликристаллических подложках: рентгеновская дифрактометрия и микроскопия. // Электрохимия. 2002. Т.38. №10. С.1236.
20. Chang C.C., Wen T.C., Tien H.J. Kinetics of oxygen reduction at oxide-derived Pd electrodes in alkaline solution // Electrochimica Acta. 1997. Vol.42. №4. P. 557.
21. Мошинский А.И. Массовое растворение полидисперсного ансамбля частиц в проточной системе // Коллоид. журн. 2004. Т.66. №6. С.793.
22. Серебрякова Н.В., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И. Формирование бимодального ансамбля наночастиц серебра в растворах полимеров // Коллоид. журн. 2005. Т.67. №1. С.87.
23. Кравченко Т.А., Цивадзе А.Ю., Калиничев и др. Наноконпозиты металл-ионообменник в процессах окислительно-восстановительной сорбции // ДАН, 2008. Т.419, №6, С.778.
24. Турчак Л.И. Основы численных методов М.: Наука, 1987. 302 с.
25. Волкова Л.Е., Тутукина Н.М., Маршаков И.К., Крейзер И.В. Аномальное растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых средах // Вестник ВГУ. 2005. №2. С.43.

Пешков Сергей Владимирович – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (0732) 208-538

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Конев Дмитрий Владимирович – к.х.н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Киприянова Елена Сергеевна – аспирантка кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Чепкова Светлана Павловна – студентка кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел. (0732) 208-538

Peshkov Sergey V. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: peshkov@lib.vsu.ru

Kravchenko Tamara A. – doctor of chemical science, professor of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: krav@chem.vsu.ru

Konev Dmitrii V. - candidate of chemical science, assistant of physical chemistry department, Voronezh State University

Kipriyanova Elena S. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: elenakipr@yandex.ru

Chepkova Svetlana P. – student of physical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: tssvetik@gmail.com