

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»



На правах рукописи

Антипов Анатолий Евгеньевич

**МЕДИАТОРНЫЙ РЕДОКС-АВТОКАТАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
МНОГОЭЛЕКТРОННОГО ОКИСЛИТЕЛЯ ДЛЯ ВОДОРОДНО-
БРОМАТНЫХ ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук,
доцент Воротынцев М.А.

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений.....	7
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. Современное состояние проблемы накопления и стационарного хранения энергии.....	18
1.1 Проблема накопления и стационарного хранения энергии.....	18
1.2 Системы накопления и стационарного хранения энергии	19
1.3 Электрические системы накопления энергии	21
1.3.1 Электростатические системы накопления энергии	22
1.3.2 Сверхпроводящие магнитные системы накопления энергии	23
1.4 Механические системы накопления энергии.....	24
1.4.1 Гравитационный энергонакопитель	24
1.4.2 Гидроэлектроаккумуляторы	24
1.4.3 Пневмонакопители.....	25
1.4.4 Маховики и гироскопы	26
1.5 Источники тока на основе гальванического элемента.....	27
1.5.1 Свинцово-кислотные аккумуляторы.....	27
1.5.2 Никель-кадмиевые батареи	28
1.5.3 Никель-металлогидридные аккумуляторы	29
1.5.4 Серно-натриевые аккумуляторы	30
1.5.5 Никель-солевые аккумуляторы.....	31
1.5.6 Литий-ионные батареи.....	32
1.6 Топливные элементы	38
1.6.1 Водородные топливные элементы.....	40
1.6.2 Метанольные топливные элементы.....	42
1.6.3 Топливные элементы на расплаве карбоната.....	43
1.6.4 Твердооксидные топливные элементы	45
1.7 Проточные батареи	47
1.7.1 Ванадиевые редокс-батареи	49
1.7.2 Железо-хромовые редокс-батареи	53
1.7.3 Полисульфид-бромидные редокс-батареи	54
1.7.4 Другие проточные редокс-батареи	56
1.8 Сравнительный анализ источников тока для накопления и стационарного хранения энергии	57
ГЛАВА 2. Постановка задачи. Предварительные результаты	72
2.1 Гибридный принцип конструирования источников тока	72
2.2 Гибридные проточные батареи	74
2.3 Водородно-броматная проточная батарея.....	78

2.4	Постановка задачи	80
2.5	Предварительные результаты	83
	Выводы.....	92
ГЛАВА 3. Электровосстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях		
	3.1 Электровосстановление бромат-аниона через медиаторный каталитический механизм (ЕС').....	93
	3.1.1 Описание системы	93
	3.1.2 Режим «слабых токов».....	98
	3.1.3 Режим «тонкого кинетического слоя»	102
	3.2 Броматная система без добавления редокс-катализаторов. Медиаторный автокаталитический механизм (ЕС'')	109
	3.2.1 Описание системы	109
	3.2.2 Режим «слабых токов».....	113
	3.2.3 Режим «тонкого кинетического слоя»	117
	3.2.4 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования при избытке протонов.....	124
	3.3 Процесс электровосстановления бромат-аниона в условиях его избытка. Влияние рН.....	132
	3.3.1 Описание системы	133
	3.3.2 Процедура обезразмеривания.....	136
	3.3.3 Постановка задачи в безразмерном виде	138
	3.3.4 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов». Вывод основных соотношений	140
	3.3.5 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя». Вывод основных соотношений.....	148
	3.3.6 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов». Основные результаты.....	153
	3.3.7 Общие соотношения между диффузионными потоками основных реагентов для случая тонкого кинетического слоя	159
	3.3.8 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя». Основные результаты	162
	3.3.9 Универсальные аналитические процедуры расчета	166
	3.3.10 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС'' механизму. Избыток бромат-анионов.....	174
	3.4 Экспериментальное исследование электровосстановления бромат-аниона в кислых средах на вращающемся дисковом электроде.....	179
	3.4.1 Методика эксперимента.....	180
	3.4.2 Качественный анализ	182
	3.4.3 Вольтамперограммы и максимальная плотность тока	184

3.4.4	<i>Количественный анализ: модифицированная аналитическая теория....</i>	189
3.4.5	<i>Количественный анализ экспериментальных результатов в растворах фосфорной кислоты</i>	196
	Выводы.....	203
ГЛАВА 4.	Конвективно-диффузионный транспорт для процесса электровосстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде.....	206
4.1	Обобщенная модель Нернста. Избыток кислоты	206
4.1.1	<i>Описание системы</i>	<i>206</i>
4.1.2	<i>Постановка задачи для случая избытка кислоты</i>	<i>210</i>
4.1.3	<i>Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде</i>	<i>212</i>
4.1.4	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов».....</i>	<i>215</i>
4.1.5	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»</i>	<i>217</i>
4.1.6	<i>Универсальные аналитические процедуры расчета</i>	<i>221</i>
4.1.7	<i>Основные результаты</i>	<i>222</i>
4.1.8	<i>Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования для обобщенной модели Нернста</i>	<i>229</i>
4.2	Обобщенная модель Нернста. Избыток бромат-анионов.	234
4.2.1	<i>Описание системы</i>	<i>234</i>
4.2.2	<i>Постановка задачи для случая избытка кислоты</i>	<i>235</i>
4.2.3	<i>Процедура обезразмеривания.....</i>	<i>237</i>
4.2.4	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов».....</i>	<i>240</i>
4.2.5	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя».</i>	<i>242</i>
4.2.6	<i>Универсальные аналитические процедуры расчета</i>	<i>244</i>
4.2.7	<i>Основные результаты</i>	<i>245</i>
4.2.8	<i>Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования для обобщенной модели Нернста</i>	<i>252</i>
4.3	Конвективно-диффузионный транспорт при электровосстановлении бромат-аниона в стационарных условиях на вращающемся дисковом электроде. ЕС" механизм при избытке кислоты	256
4.3.1	<i>Описание системы</i>	<i>256</i>
4.3.2	<i>Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде</i>	<i>258</i>
4.3.3	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов».....</i>	<i>261</i>
4.3.4	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»</i>	<i>272</i>
4.3.5	<i>Основные результаты</i>	<i>282</i>

4.4	Конвективно-диффузионный транспорт при электровосстановлении бромат-аниона в стационарных условиях на вращающемся дисковом электроде. ЕС" механизм при избытке бромат-анионов	284
4.4.1	<i>Описание системы</i>	284
4.4.2	<i>Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде</i>	285
4.4.3	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»</i>	286
4.4.4	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»</i>	294
	Выводы.....	301
ГЛАВА 5. Электровосстановление бромат-аниона на микроэлектродах в стационарных условиях		
5.1	Аналитическое исследование электровосстановления бромат-аниона по ЕС" механизму на микроэлектроде	304
5.1.1	<i>Описание системы</i>	304
5.1.2	<i>Постановка задачи</i>	307
5.1.3	<i>Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде</i>	309
5.1.4	<i>Соотношения между безразмерными профилями концентрации. Обсуждение способа получения приближенных аналитических решений</i>	311
5.1.5	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»</i>	312
5.1.6	<i>Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»</i>	314
5.1.7	<i>Основные результаты</i>	322
5.2	Экспериментальное исследование электровосстановления бромат-аниона по ЕС" механизму на микроэлектроде: решение обратной кинетической задачи	329
ГЛАВА 6. Создание лабораторного образца испытательной ячейки, демонстрирующей реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона ..		
6.1	Постановка задачи и суть используемого подхода	338
6.2	Роль проведенных аналитических исследований в выработке функциональной концепции для проточной испытательной ячейки	340
6.2.1	<i>Учет выводов для модифицированной модели неподвижного слоя Нернста</i>	340
6.2.2	<i>Оценка теоретической энергоемкости водородно-броматной проточной системы</i>	343
6.2.3	<i>Учет выводов для обобщенной модели слоя Нернста и конвективно-диффузионного транспорта</i>	345
6.2.4	<i>Прохождение сильного тока при сопоставимых концентрациях бромат-аниона и протонов в объеме раствора</i>	348

6.2.5	<i>Описание процесса восстановления бромат-аниона на пористом электроде, расположенном между протонно-проводящей мембраной и раствором</i>	351
6.2.6	<i>Описание процесса восстановления бромат-аниона на пористом электроде, расположенном между протонно-проводящей мембраной и раствором</i>	358
6.3	Конструирование и испытание прототипа испытательной ячейки для процесса электровосстановления бромат-анионов	360
6.3.1	<i>Испытания конструкции проточных ячеек с узким каналом, дно которого – рабочий электрод</i>	361
6.3.2	<i>Влияние скорости прокачки раствора на плотность протекающего тока</i>	366
6.3.3	<i>Влияние состава раствора на плотность протекающего тока</i>	367
6.3.4	<i>Модельная проточная ячейка с каналом, заполненным пористым углеродным электродом</i>	369
6.3.5	<i>Влияние температуры на плотность протекающего тока</i>	376
6.3.6	<i>Возможность достижения полной конверсии бромат-аниона в системе</i>	380
6.4	Создание и испытание лабораторного образца испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см ² для процесса электровосстановления бромат-аниона	380
6.5	Испытательная электрохимическая ячейка для тестирования МЭБ водородно-броматной батареи	384
	Выводы	387
	ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	390
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	393
	Список литературы	394
	Благодарности	430
	Приложения	431

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВДЭ	Вращающийся дисковый электрод
ЕЭС	Единая энергетическая система
КПД	Коэффициент полезного действия
МЭБ	Мембранно-электродный блок
ОМН	Обобщенная модель Нернста
ПАО	Публичное акционерное общество
ПРБ	Проточная редокс-батарея
РКТЭ	Топливный элемент на основе расплава карбоната
СКА	Свинцово-кислотный аккумулятор
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент
ХИТ	Химический источник тока
ЭДС	Электродвижущая сила
LCOS	Усредненная стоимость хранимой энергии

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В настоящее время на территории Российской Федерации сформировались предпосылки для перехода к децентрализованной (распределенной) модели энергетики: постоянный рост потребления электроэнергии [1], необходимость реконструкции существующей энергетической инфраструктуры ввиду большого ее износа [2], а также масштабные государственные инициативы по реализации дорожной карты «Энерджинет» [3]. Модель распределенной энергетики предлагает эффективное накопление и хранение электроэнергии внутри местной электросети вблизи от потенциального потребителя, что позволяет отказаться от необходимости использования линий электропередач большой мощности. При этом во многом эта модель опирается на использование химических источников тока (ХИТ).

Среди известных типов ХИТ важное место занимают *проточные редокс-батареи* – системы, конструкционно разделенные на две части – (а) мембранно-электродный блок (МЭБ), внутри которого происходят электрохимические процессы, сопровождаемые генерацией электрического тока во внешнюю цепь, и (б) система резервуаров для хранения реагентов, используемых в *жидкой* фазе. Такое разделение обеспечивает возможность *независимого* масштабирования мощности системы (за счет увеличения площади электродов МЭБ) и энергозапаса (путем увеличения объема резервуаров с реагентами), что дает проточной редокс-батарее (ПРБ) важное преимущество в приложениях для стационарного хранения электроэнергии [4-6]. Помимо достоинства, указанного выше, ПРБ сочетают простоту конструкции с использованием дешевых материалов, не требуют использования драгоценных металлов в качестве катализаторов для гетерогенных реакций на поверхности электродов, представляют экологичные системы с длительным сроком службы и малой стоимостью изготовления и обслуживания, которые в ходе функционирования не производят вредных выбросов в атмосферу [7].

Высокий прикладной потенциал ПРБ обеспечивает неослабевающий интерес со стороны научного сообщества как к изучению свойств и принципов их работы в целях улучшения и модернизации предложенных ранее систем [8, 9], так и к разработке накопителей энергии, использующих новые перспективные реагенты или концепции на основе ПРБ [10-12].

Современные исследования ПРБ, в частности, данное исследование, в первую очередь направлены на преодоление двух фундаментальных барьеров, существенно сдерживающих развитие этого направления: (а) недостаточная удельная мощность, обусловленная малыми величинами стандартных токов обмена для используемых в ПРБ гетерогенных редокс-реакций и (б) малая по сравнению с конкурирующими ХИТ плотность энергии, обусловленная недостаточной энергоемкостью используемых реагентов в расчете на единицу объема или массы для фиксированной величины окислительно-восстановительного потенциала выбранной редокс-пары реагентов. Именно этим и обусловлена актуальность настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования

Создание *гибридных проточных редокс-батарей*, в частности, водородно-бромных, сочетающих реакцию окисления водорода на аноде и реакцию восстановления молекулярного брома на катоде, внесло значительный вклад в преодоление первого из указанных выше барьеров – привело к увеличению показателей удельной мощности для таких устройств [10], однако проблема недостаточной плотности энергии в современных ПРБ до сих пор не решена [7, 13, 14]. В связи с этим остро необходимы систематические исследования перспективных концепций проточных редокс-батарей, способных использовать *новые типы* химических окислителей и восстановителей и достичь конкурентоспособных величин как по удельной мощности, так и по плотности энергии. Также необходима новая *методология*, позволяющая развить теоретические представления о закономерностях массопереноса основных реагентов внутри таких систем, а также установить их взаимосвязь с функциональными характеристиками исследуемых источников тока. Решение

указанных проблем необходимо для создания обоснованных подходов к описанию свойств рассматриваемых систем, разработке аналитических моделей, способных предсказать основные функциональные характеристики устройства и провести эффективную оптимизацию такой системы на основании полученных фундаментальных знаний о ней.

Цель и задачи исследований

Цель настоящего исследования – разработка теоретических основ и создание комплексной методологии (сочетающей аналитические, численные и экспериментальные методы) для установления связи между процессами массопереноса реагентов и основными характеристиками катодного процесса для нового класса гибридных проточных батарей, в основе работы которых лежит медиаторный редокс-автокаталитический (ЕС^{''}) механизм с использованием семейства перспективных многоэлектронных водных окислителей – солей кислородных кислот галогенов – на примере использования бромат-анионов.

Прикладная составляющая данной работы – изготовление лабораторного образца испытательной ячейки, подтверждающей перспективность использования процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС^{''} электрохимическому механизму в качестве катодного процесса для проточной водородно-броматной батареи.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Показать принципиальную возможность реализации нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма на примере процесса электровосстановления бромат-анионов в кислой среде в присутствии следового количества молекулярного брома, для различных модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности (вращающийся дисковый электрод, сферический и дисковый микроэлектроды) при варьировании основных химических и физических параметров.

2. Установить закономерности диффузионного массопереноса основных реагентов процесса электровосстановления бромат-аниона в условиях медиаторного редокс-автокатализа.

3. Выявить и количественно охарактеризовать связь между закономерностями диффузионного массопереноса основных реагентов и основными энергетическими показателями системы – удельной плотностью тока и мощностью, характеризующими целевой электрохимический процесс.

4. Провести анализ влияния состава раствора, кислотности среды, интенсивности конвективного перемешивания реагентов на характеристики целевого электрохимического процесса.

5. Провести численную и экспериментальную верификацию разработанного в рамках работы аналитического подхода для модельных систем как путем сравнения их с результатами численного моделирования, так и с экспериментальными данными.

6. Изготовить лабораторный образец проточной испытательной ячейки для экспериментального наблюдения процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму.

7. Используя созданный лабораторный образец продемонстрировать перспективность использования процесса электровосстановления бромат аниона по ЕС" электрохимическому механизму в качестве катодного процесса для проточной водородно-броматной батареи, в частности отработать условия эффективной реализации данного процесса, а также предложить критерии, позволяющие прогнозировать оптимальный выбор параметров системы для получения наибольших пиковых значений по плотности тока и мощности целевого процесса.

Научная новизна работы

В рамках работы впервые были:

1. разработана методология исследования нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма, сочетающая аналитические, численные и экспериментальные методы исследования, которая позволяет делать

экспрессные аналитические оценки основных энергетических характеристик водородно-броматных редокс-батареи с возможностью варьирования внешних параметров в широком диапазоне;

2. для широкого ряда модельных систем (микроэлектродов различных радиусов, а также вращающегося дискового электрода с гладкой поверхностью) проведен анализ и обоснован выбор оптимальных условий для процесса электрохимического восстановления концентрированных (порядка $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) кислых водных растворов бромат-анионов в присутствии следовой по отношению к остальным реагентам концентрации молекулярного брома (порядка $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$), при которых плотность катодного тока достигает больших величин (порядка $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$), что доказывает перспективность создания источников тока на основе данного процесса;

3. доказана справедливость предсказаний аналитической модели для указанного процесса в рамках теории неподвижного слоя Нернста, как с помощью методов численного моделирования, так и экспериментально;

4. рассмотрено влияние состава раствора, а также кислотности среды на целевой электрохимический процесс, рассмотрены случаи избытка различных реагентов (бромат-аниона или кислоты), а также их сопоставимых количеств в присутствии фонового электролита;

5. предложена обобщённая модель Нернста, позволяющая в системе с несколькими реагентами аналитически рассчитать как профили концентраций реагентов, так и зависимость величины плотности катодного тока, с учетом неопределенности в выборе коэффициента диффузии в формуле Левича, справедливой для вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Впервые показано, что предложенная модель количественно позволяет учесть эффект конвективного переноса в системе;

6. дано экспериментальное подтверждение аномальной зависимости катодной плотности тока на дисковом микроэлектроде от ключевого гидродинамического параметра системы – радиуса электрода;

7. создан лабораторный образец испытательной ячейки, демонстрирующий реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму с достижением высоких пиковых мощностей и отвечающих им нагрузочных токов – на уровне $0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$ и $1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^2$, соответственно. Это подтверждает его перспективность в качестве катодного процесса для проточной водородно-броматной редокс-батареи, функционирующей на основе предлагаемых в рамках исследования принципов.

Теоретическая значимость результатов работы

Существенный фундаментальный результат работы – впервые созданная новая методология, позволяющая выявить закономерности массопереноса реагентов для процесса электровосстановления бромат-аниона и обеспечить возможность экспрессной аналитической оценки основных энергетических показателей при варьировании внешних параметров для основанного на данном процессе перспективного класса новых химических источников тока – водородно-броматных проточных редокс-батарей. При этом данная методология эффективно сочетает аналитические, численные и экспериментальные методы исследования.

Практическая значимость результатов работы

Основной прикладной результат работы – впервые реально созданный лабораторный образец испытательной ячейки, функционирующий на основе предложенных в рамках исследования принципов и демонстрирующий для исследуемого в работе катодного процесса высокие пиковые мощности ($0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$) и отвечающие им нагрузочные токи ($1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^2$). Для этого были проведены работы по подбору материалов и разработаны технологические решения для основных элементов устройства, позволяющие одновременно проводить как оптимизацию режимов его работы в ходе испытаний путем варьирования основных параметров системы (геометрии, формы проточных полей, гидродинамических режимов для прокачки реагентов), так и обеспечивающие его масштабирование для последующего создания на его

основе нового химического источника тока – водородно-броматной проточной редокс-батареи.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Теоретической и методологической основой диссертационной работы являются разработки отечественных и зарубежных ученых по тематике электрохимических источников тока на основе проточных редокс-батарей, а также в областях химического катализа, диффузионно-контролируемых процессов и материаловедения.

Информационную базу составляют монографические работы, материалы научно-технических конференций, объекты интеллектуальной собственности, статьи в периодических изданиях и научных сборниках по исследуемой проблеме.

При проведении исследований использовались следующие методы:

- методы физической химии и химической физики для диффузионно-контролируемых реакций, а также математические методы и подходы для постановки и решения аналитических задач, построения математических моделей, обладающих предсказательной силой при анализе целевого электрохимического процесса;
- методы численного моделирования для прогнозирования и верификации аналитических результатов, характеризующих целевой электрохимический процесс. Данный подход реализован в специально разработанном в рамках исследования программном обеспечении на языке FORTRAN, а также в среде разработки приложений COMSOL Multiphysics;
- электрохимические методы экспериментального исследования (циклическая с линейной разверткой потенциала и стационарная вольтамперометрия, совмещенные со спектрофотометрией в видимом и УФ диапазонах) для проведения качественного и количественного анализа целевых электрохимических процессов.

Положения, выносимые на защиту

– Процесс электровосстановления бромат-анионов в кислой среде (концентрации бромат-аниона и кислоты порядка $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в присутствии следового количества молекулярного брома (порядка $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) демонстрирует значительную величину удельной катодной плотности тока порядка $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$, достижимую благодаря автокаталитическим эффектам внутри системы, как для ряда модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности, так и в изготовленном лабораторном образце проточной испытательной ячейки.

– Наличие предсказанной в рамках аналитической теории немонотонной зависимости, в частности участка резкого аномального роста, для катодной плотности тока (на несколько порядков по величине) с уменьшением интенсивности конвекционного перемешивания для вращающегося дискового электрода в стационарных условиях доказано как с помощью методов численного моделирования, так и экспериментальным путем.

– Указанное выше немонотонное поведение, в частности, резкий рост катодной плотности тока при увеличении радиуса электрода предсказано и подтверждено экспериментально для случая дискового микроэлектрода.

– Впервые созданный образец испытательной ячейки, демонстрирующий реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС'' электрохимическому механизму, функционирующий на основе предлагаемых в рамках исследования принципов, демонстрирует высокие электрохимические показатели по удельной плотности тока ($1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и мощности ($0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

Достоверность результатов

Достоверность:

(а) результатов аналитической работы обеспечивается сопоставлением предсказаний, полученных в рамках обоснованных аналитически приближений, с результатами численного моделирования и экспериментальными данными, а также анализом разрабатываемых аналитических моделей на непротиворечивость;

(б) результатов численного моделирования обеспечивается отслеживанием величины максимально допустимой абсолютной погрешности, а также сходимости получаемых численно решений;

(в) экспериментально полученных данных обеспечивается использованием различных экспериментальных методов, а также проведением экспериментов с достаточной воспроизводимостью и их статистической обработкой с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний.

Наконец, достоверность всех полученных результатов обеспечивается их непротиворечивостью с аналогичными результатами, известными из литературных источников.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях и симпозиумах в рамках приглашенных, устных и стендовых докладов:

69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2018, устный и стендовый), 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/liquid Interface (2018, приглашенный), 3rd International Conference of Young Scientists "Topical Problems of Modern Electrochemistry and Electrochemical Materials Science" (2018, стендовый), 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2017, устный и стендовые), XII ECHEMS – "Electrochemistry in... Ingenious Molecules, Surfaces and Devices" (2017, стендовые), International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes" (2016, 2017, 2019, устные и стендовые), 6th Baltic Electrochemistry Conference (2016, устный и стендовые), 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2016, стендовые), Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (2016, устный), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2016, устный и стендовый), 1st International conference of young scientists "Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical

materials science" (2016, стендовый), 13th Meeting with international participation "Fundamental Problems of Solid State ionics" (2016, стендовый).

По материалам диссертации опубликовано более 20 статей в реферируемых научных изданиях, входящих одновременно в реферативные базы данных Web of Science, SCOPUS, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ (из них 12 – в журналах *первого кварття*, *из них 9 с импакт-фактором более 5.1*), 35 тезисов докладов разных уровней, 1 методическое пособие, 2 патента РФ, 1 индивидуальная монография.

Личный вклад автора

Постановка цели и определение задач работы, создание моделей, базирующихся на обоснованных аналитически приближениях, постановка и реализация численных экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, интерпретация полученных данных и формулировка выводов на их основе выполнены лично соискателем. Соискателю также принадлежит определяющая роль в выборе направления исследований, в выборе и проверке экспериментальных методов, использованных в работе для подтверждения предсказательной силы разработанных аналитических моделей. Обсуждение и обобщение полученных результатов, в том числе для их последующей публикации, проведено в конструктивном диалоге с научным консультантом работы. Кроме того, соискатель принимал личное участие в создании и апробации демонстрационного лабораторного образца МЭБ, а также в оптимизации его работы.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка использованных источников литературы и трех приложений. Работа изложена на 430 страницах, содержит 89 иллюстраций, 4 таблицы и 335 библиографических наименований.

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского научного фонда № 15-13-20038 и Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки...» (Соглашение № 14.574.21.0150).

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ И СТАЦИОНАРНОГО ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

1.1 Проблема накопления и стационарного хранения энергии

Мировая современная энергетика в XXI веке стоит на пороге энергетического перехода от традиционной централизованной организации энергосистем прошлого столетия к новым технологиям и практикам, базирующимся на идеях децентрализации и интеллектуализации энергосистем [2]. Внутренние предпосылки для такого перехода на территории Российской Федерации – постоянный рост потребления электроэнергии [1], необходимость реконструкции существующей энергетической инфраструктуры ввиду большого ее износа [2], масштабные инициативы, как со стороны крупных компаний реального сектора экономики, (например, создание в 2011 г. технологической платформы «Малая распределенная энергетика» и объявление ПАО Транснефть «Года Энергосбережения» в 2018 году), так и со стороны государства – реализации дорожной карты «Энерджинет» [3]. Внешние перспективы для глобального рынка технологий распределенных энергоресурсов также демонстрируют уверенные темпы развития – ежегодный прирост рынка составляет 6-9%, и по оценкам экспертов уже к 2025 году объем ввода мощностей распределенной генерации превысит объемы ввода централизованной генерации в три раза [2].

Проблема уравнивания процессов генерации и потребления электроэнергии – одна из важнейших в современной энергетике. Дисбаланс между указанными процессами приводит к снижению качества электроэнергии: отклонениям величины напряжения, частоты и формы электрического сигнала от установленных значений [15]. Отчасти сгладить пики потребления электроэнергии помогают административные меры: использование тарифов, стимулирующих ночное потребление, ограничение максимально допустимой мощности потребления электроэнергии на крупных предприятиях. Однако, учитывая оценки экспертов по дефициту генерирующих мощностей

электроэнергии в ЕЭС России на уровне 54-66 ГВт к 2035 г., этих мер недостаточно [2].

Переход на модель распределенной энергетики с внедрением автоматизированных систем управления электронагрузкой, обеспечивающих возможность распределения и управления электроэнергией в зависимости от запросов пользователей с учетом возможностей питающей сети, а также создание локальных генераторов электроэнергии в непосредственной близости от потребителя может оказаться перспективным решением указанной проблемы.

Несмотря на то, что осуществление системных и масштабных изменений в архитектуре российской электроэнергетики безусловно потребует больших финансовых вложений, на сегодняшний день все больше экспертов склоняются к мнению, что внедрение принципов распределенной энергетики в энергосистему страны суть очевидная необходимость [2].

1.2 Системы накопления и стационарного хранения энергии

Распределенная модель энергетики базируется на нескольких основных принципах, один из которых – эффективное накопление и хранение электроэнергии внутри местной электросети вблизи от потенциального потребителя. Для его реализации необходимы промышленные накопители энергии, позволяющие запасать (как на месте генерации, так и вблизи от потребителя) излишки электричества в периоды пониженного его использования, чтобы эффективно расходовать эти запасы в моменты пиковых нагрузок внутри электросети.

Системы накопления, установленные на электростанциях, позволяют снизить нагрузку на основное оборудование электростанции и отказаться от необходимости подключения резервных мощностей в моменты пиковой нагрузки. Системы накопления электроэнергии, установленные у потребителей, позволяют кратковременно превысить максимально разрешенную на данном участке электросети величину мощности, а также повышают надежность электроснабжения [16-18].

Актуальность создания энергоаккумуляторов также возрастает в связи с развитием возобновляемой энергетики – ветряных и солнечных электростанций, работа которых зависит от погодных условий. При достижении возобновляемой энергетикой вклада более 20% в суммарную мощность электрогенерации создание энергонакопителей для балансирования производства и потребления электроэнергии становится необходимостью [19].

Электрическую энергию довольно затратно хранить непосредственно в форме электричества дольше, чем в масштабе одного часа, поэтому для хранения ее переводят в другие формы энергии, оперативно преобразуя их обратно в электричество по мере необходимости. Используемая для хранения форма энергии служит критерием для следующей классификации:

- электрическая энергия: (а) электростатическая форма энергии в конденсаторах и суперконденсаторах; (б) электрический ток в сверхпроводящих магнитах;
- механическая энергия: (а) кинетическая форма энергии в маховиках; (б) потенциальная форма энергии в гидро- и пневмонакопителях;
- электрохимическая энергия: (а) вторичные химические источники тока, такие как перезаряжаемые свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, серно-натриевые, натрий-солевые, металлогидридные или литий-ионные аккумуляторы, (б) низко- и высокотемпературные топливные элементы, а также (в) проточные батареи;
- тепловая энергия (а) низкотемпературное хранение энергии, в том числе в криоусловиях; (б) высокотемпературное хранение энергии (в средах, чувствительных к теплу и изолированных системах).

Следует отметить, что в силу большого количества различных типов химических источников энергии, принципиально отличающихся по конструкции и принципу работы, в настоящее время наблюдается определенная неоднозначность в использовании определений и терминов, характеризующих такие устройства. Так, например, под вторичными химическими источниками тока, часто подразумевают герметичные аккумуляторы, функционирующие по

принципу работы гальванического элемента (от традиционных свинцово-кислотных аккумуляторов до литий-ионных батарей), допускающие многократное использование путем перезарядки батареи от внешней электрической цепи. Между тем, некоторые типы проточных батарей (например, ванадиевая редокс-батарея), способны функционировать в режиме регенерации (аналог режима заряда/заряжения для аккумуляторов), позволяющем окислить продукт электровосстановления обратно в исходный реагент, например, кислородом воздуха или пропусканием электрического тока от внешнего источника. Многие водородные топливные элементы также способны функционировать в режиме электролизёра, позволяющего окислить воду с помощью электрического тока, чтобы получить исходный восстановитель – кислород. Таким образом, под вторичными источниками тока в данной работе следует понимать не только химические источники тока, функционирующие по принципу перезаряжаемого гальванического элемента, но все типы энергонакопителей, способных реализовать полный энергетический цикл, состоящий как из процесса разряда, сопровождаемого генерацией электрического тока, так и процесса заряда/регенерации, сопровождаемого переводом продуктов электрохимических реакций в первичные реагенты.

1.3 Электрические системы накопления энергии

Несмотря на то, что хранение энергии непосредственно в форме электричества влечет за собой дополнительные трудности и затраты, такой подход оправдан в ряде задач обеспечения бесперебойного питания и поддержания качества электроэнергии (Power Control). Например, при необходимости обеспечить малое время реакции на изменения параметров энергосети, а также при запасании электричества на малых масштабах времени (менее одного часа) можно использовать электростатические системы накопления энергии или накопители электричества на сверхпроводящих магнитах.

1.3.1 Электростатические системы накопления энергии

Прямое запасание электроэнергии возможно с помощью конденсатора, в простейшем случае представляющего собой две металлические пластины (обкладки), разделенные слоем диэлектрика. Сообщив электрический заряд одной из пластин, на второй пластине индуцируется другой заряд, равный первому по абсолютной величине, но противоположный по знаку, а диэлектрический слой между пластинами поляризуется, как показано на рис. 1.1.



Рис. 1.1 – Принцип работы конденсатора

В результате работа, затраченная на пространственное разделение зарядов, равняется энергии, запасенной конденсатором. Такой механизм позволяет заряжать конденсатор значительно быстрее, чем обычные аккумуляторные батареи, а также обеспечивает устройство практически неограниченным количеством циклов заряд-разряд, очень низким собственным сопротивлением, дает возможность разряда-заряда высокими токами [16].

Основной недостаток таких систем – низкая плотность энергии, ограниченная площадью обкладок конденсатора и расстоянием между пластинами, т. е. размерами конденсатора. В целях увеличения емкости системы была предложена концепция ионистора или суперконденсатора, в котором обкладками служит двойной электрический слой на границе электрод/раствор, а роль диэлектрика выполняет электролит. Использование пористых электродов с

развитой поверхностью (например, площадь поверхности активированного углеродного электрода достигает $2000 \text{ м}^2 / \text{г}$), а также крайне малая толщина двойного электрического слоя ($\sim 1 \text{ нм}$) позволяет увеличить емкость суперконденсаторов на два порядка величины по сравнению с обычными конденсаторами такого же размера (до $10 - 100 \text{ кВт}$) [20-22].

Тем не менее, относительно высокие потери энергии по причине саморазряда суперконденсаторов ограничивают область их применения в основном в качестве компонентов устройств обеспечения бесперебойного питания и поддержания качества электроэнергии, характеризующихся низкими величинами накопленной энергии, хранимой в системе не более нескольких часов.

1.3.2 Сверхпроводящие магнитные системы накопления энергии

В накопителях энергии на сверхпроводящих магнитах электрическая энергия хранится в форме постоянного электрического тока, циркулирующего в катушке из сверхпроводящего материала практически без потерь. Для поддержания катушки индуктивности в сверхпроводящем состоянии, она погружена в жидкий или сверхтекучий гелий внутри вакуумного криостата. Таким образом система состоит из сверхпроводящего блока, криостата (криогенного холодильника и сосуда с вакуумной изоляцией) и преобразователя энергии. Энергию такого накопителя можно рассчитать, как $E = 0.5LI^2$, где L – индуктивность катушки, I – ток, циркулирующий в системе.

Технология характеризуется очень высокой эффективностью хранения энергии ($> 97\%$) и малым временем реакции на внешние воздействия скоростью ($\sim \text{мс}$), большим временем жизни и, как следствие, перспективна для приложений, требующих стабильной и непрерывной работы устройства, например, в промышленных стабилизаторах напряжения и мощности с величиной энергоёмкости в интервале $1-10 \text{ МВт}$ при времени хранения порядка секунд. Основными проблемами, ограничивающими развитие технологии, остаются ее высокая стоимость и неэкологичность по причине использования сильных магнитных полей [23].

1.4 Механические системы накопления энергии

Механические системы накопления энергии, в отличие от электрических, обычно используются в задачах длительного её хранения (Energy Management), например, для замены основных генераторов энергии. К таким системам не предъявляют жестких требований по времени выхода на рабочий режим – оно может достигать десятков минут – однако механические накопители энергии должны обладать большой мощностью (порядка десятков МВт) и энергоемкостью (с временем разряда от нескольких часов до дней) а также отвечать требованиям простоты конструкции в целях повышения надежности и дешевизны в эксплуатации. Исключение – маховики и гироскопы – которые используются для поддержания напряжения в сети при переключении электрогенерирующих устройств (Bridging Power) на временах порядка минуты за счет сочетания очень высокой мощности и огромным сроком службы в сотни тысяч циклов «заряд-разряд».

1.4.1 Гравитационный энергонакопитель

Простейшим методом накопления энергии является подъем груза электроподъемником на высоту, с последующим опусканием при раскручивании вала электрогенератора. Пилотная установка гравитационного накопителя энергии этого типа построена в Новосибирске [24]. Энергоемкость E груза, поднятого на высоту $h = 100$ м, составляет $E = gh = 0.28$ Вт-час / кг.

Накопитель энергии такого типа – прост, чрезвычайно громоздок, однако обладает очень хорошим коэффициентом полезного действия (КПД), более 80%, а также длительным сроком службы – около 50 лет [24].

1.4.2 Гидроэлектроаккумуляторы

В настоящее время основным методом накопления энергии является перекачка воды из низинного в высокогорное водохранилище при избытке электроэнергии, сопровождаемая последующим сбросом воды обратно через гидротурбины при возникновении потребности в энергии. В настоящее время наибольшее число накопителей энергии – гидроэлектроаккумуляторы, которые

обеспечивают более 99% от общего числа запасаемой в мире электроэнергии (около 120 ГВт суммарно) и около 3% - от общего числа производимого электричества [18]. Мощность гидронакопителей энергии колеблется в интервале от 100 – 3000 МВт при сохранении чрезвычайно длительной продолжительности хранения (до нескольких лет), большого эксплуатационного ресурса и высокой эффективности – с учетом процессов испарения, а также потерь при преобразовании энергии – около 70-85%. Пример такой системы на территории РФ, обеспечивающий Московский регион электроэнергией – Загорская ГАЭС.

Основной недостаток технологии – необходимость возведения больших плотин или резервуаров для воды, что приводит к высоким капитальным затратам, длительному времени ввода в эксплуатацию, а также конструкционным и экологическим ограничениям [25, 26].

1.4.3 Пневмонакопители

Накопление энергии путем закачки воздуха в подземные полости или специальные резервуары позволяет достичь для отдельного накопителя величины мощности до 10 МВт. Обычно такой накопитель состоит из пяти компонентов: двигатель или генератор, воздушный компрессор, система турбин, полость или резервуар и вспомогательное оборудование [16]. Избыток электроэнергии переводится в избыточное давление воздуха, закачиваемого внутрь полости с помощью компрессора. По потребности, сжатый воздух высвобождается из полости, нагревается путем сжигания ископаемого топлива и используется для производства электроэнергии по принципу работы газовой турбины.

Данная технология обладает умеренной скоростью реакции на изменение состояния энергосети, хорошо подходит для ежедневного использования и эффективна в условиях частичной нагрузки. Показатели мощности пневмонакопителей достаточно велики – лежат в интервале 50 – 300 МВт, КПД систем обычно составляет около 70-90%. Недостатки таких систем во много схожи с недостатками гидроаккумуляторов: в первую очередь – это специальные

требования к географическому ландшафту, а также высокие капитальные затраты при возведении таких объектов.

В последнее время повышенное внимание также привлекают «улучшенные адиабатические пневмонакопители» (AA-CAES), совмещающие в себе технологии термического и пневматического накопления энергии [27, 28].

1.4.4 Маховики и гироскопы

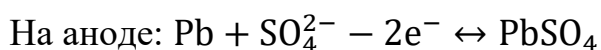
Маховик позволяет осуществить перевод электричества в форму кинетической энергии вращательного движения: при заряде электромотор раскручивает массивное тело маховика, чтобы затем при необходимости конвертировать энергию вращения обратно в электричество с помощью генератора. Для снижения влияния внешних воздействий на работу маховика, а также для уменьшения потерь, обусловленных трением при вращении, устройство обычно помещают внутрь герметичного резервуара в условия глубокого вакуума. Одно из основных преимуществ маховиков над другими накопителями энергии – большое время жизни, характеризуемое сотнями тысяч полных циклов «разряд/заряд» [16,29]. Системы накопления энергии на основе маховиков характеризуются, как большой эффективностью (90-95%), так и значительной мощностью. Среди недостатков систем – малая плотность энергии и большие энергетические потери в режиме «ожидания» за счет трения при вращении. Совокупность указанных достоинств и недостатков делает маховики подходящим выбором для широкого ряда различных приложений в энергетике, таких как улучшение качества электроэнергии, сглаживание пиков мощности, поддержка интеграции возобновляемых источников энергии, улучшение стабильности и других областях применения, требующих обеспечения высокой мощности на малых временах [29]. Так, например, энергонакопители на основе маховиков успешно используются для поддержания напряжения в сети при переключении между электрогенерирующими устройствами (Bridging Power), характеризуемыми мощностью в интервале 1-10 МВт и временем работы в масштабе секунд.

1.5 Источники тока на основе гальванического элемента

Аккумуляторы или вторичные химические источники тока, функционирующие по принципу гальванического элемента – одни из наиболее широко распространённых энергонакопителей. Многообразие химических реакций, лежащих в основе работы таких устройств, типов конструкции аккумуляторов, а также модульный подход, используемый для создания массивов из таких батарей, позволяют в достаточно широких пределах варьировать основные эксплуатационные показатели энергосистем на их основе. Прикладные задачи, решаемые с помощью вторичных химических источников тока, занимают широкую нишу между устройствами на базе суперконденсаторов для поддержания качества электроэнергии (Power Control) с практически мгновенной реакцией на изменения параметров электросети и энергокомплексами на механическом или термическом принципах работы для длительного хранения энергии, используемые для замены основных генераторов энергии в течение длительного времени (Energy Management). В зависимости от задачи химические вторичные источники тока демонстрируют мощности до 40 МВт, а также способны хранить энергию на временном интервале от минут до дней.

1.5.1 Свинцово-кислотные аккумуляторы

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) – одни из первых химических источников тока, широко используемых в настоящее время [30]. Принцип работы СКА основан на химических реакциях свинца и диоксида свинца в водном растворе серной кислоты (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):



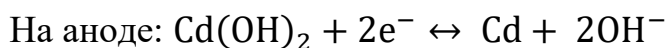
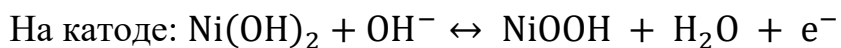
Аккумуляторы различаются по типам конструкции с незначительным разбросом по основным характеристикам: необслуживаемые герметичные устройства (SLA) с электролитом в виде геля (GLA), регулируемым клапаном (VRLA) или в связанном состоянии в стекловолокне (AGM), и обслуживаемые,

с возможностью добавления дистиллированной воды в ходе эксплуатации для уменьшения плотности электролита.

Основные преимущества таких устройств – простота и надежность конструкции, высокая эффективность (80-90%), а также широкий диапазон рабочих температур $(-40) \div (+40) \text{ }^\circ\text{C}$ (при относительно небольшой потере энергоемкости при падении температуры: падение на 1°C приводит к уменьшению емкости $\sim 1\%$ относительно энергоемкости устройства в нормальных условиях). Ключевые недостатки – малая емкость энергии (Удельная предельная теоретическая энергоёмкость около $133 \text{ Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$) и малое время жизни (500-1000 циклов разряд/заряд). В основном, такие устройства используются для обеспечения бесперебойного питания и поддержания качества электроэнергии (Power Control), в настоящее время в эксплуатацию введены системы мощностью до 10 МВт и энергоемкостью до 40 МВт-час [31, 32].

1.5.2 Никель-кадмиевые батареи

Никель-кадмиевый вторичный химический источник тока представляет собой катод из гидрата закиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с добавлением графитового порошка и анод из гидрата закиси кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или металлического кадмия Cd (также в виде порошка), погруженные в щелочной электролит – калия гидроксид KOH с добавкой лития гидроксида LiOH . Принцип работы таких аккумуляторов основан на следующих электрохимических реакциях (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):



Такие накопители отличаются высокой надежностью (срок службы современных аккумуляторов с ламельной структурой составляет до 25 лет), не требуют частого обслуживания, относительно большой теоретической энергоёмкостью: $237 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, а также отличаются большими разрядными и зарядными токами, благодаря низкому внутреннему сопротивлению [33, 34].

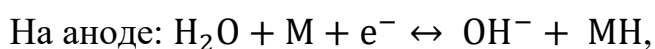
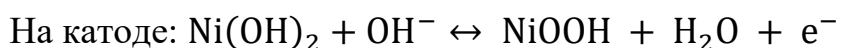
По ряду причин, например, сложности утилизации кадмия и его токсичности (в особенности при образовании паров) [35-37]. в настоящее время использование никель-кадмиевых аккумуляторов сильно ограничено из экологических соображений. Процесс изготовления таких батарей достаточно сложен, что приводит к существенному недостатку таких источников тока – дороговизне. Другие недостатки системы – относительно малое время жизни (не более 2500 циклов разряд/заряд) и «эффект памяти» при заряде батареи [38].

Современные устройства на основе никель-кадмиевых аккумуляторов обладают мощностью до 30 МВт с временем разряда от нескольких минут до нескольких часов, используются для обеспечения бесперебойного питания и поддержания качества электроэнергии (Power Control), а также приложениях требующих больших разрядных токов [39].

1.5.3 Никель-металлогидридные аккумуляторы

Результатом замены кадмий-содержащего анода в никель-кадмиевых аккумуляторных батареях на более экологичные металлогидридные соединения стало появление никель-металлогидридных вторичных химических источников тока. В качестве катода в системе также, как и в никель-кадмиевых аккумуляторах, используется гидрат закиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, тогда как в качестве анода – интерметаллиды: обычно AB_5 (А – смесь редкоземельных металлов, В – никель, кобальт, марганец или алюминий) или AB_2 (А – титан или ванадий, В – цирконий или никель, модифицированный хромом, кобальтом, железом или марганцем) [40].

В основе принципа работы таких аккумуляторов заложены следующие электрохимические реакции (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):



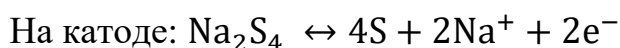
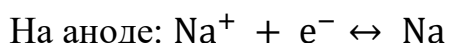
где в качестве М выступает интерметаллидное соединение.

Использование интерметаллидного анода вместо кадмий-содержащего позволило увеличить теоретическую энергоёмкость на 20% (до 300 Вт·ч/кг), [41]

и в значительной степени избавиться от «эффекта памяти», характерного для кадмиевых батарей, однако привело к уменьшению срока службы батареи (до 500 циклов «заряд/разряд») и большему саморазряду [42]. В результате развития технологии уже к началу 2000-х годов многие из указанных недостатков удалось преодолеть и достичь для никель-металлогидридных аккумуляторов высокой эффективности (до 80%), срока службы до 1000-1800 циклов, а также уменьшить величину саморазряда, как за счет модернизации материалов и конструкции батарей [43,44], так и за счет подбора режима заряда [45-47]. В настоящее время развитие технологии в целях дальнейшей модификации материалов, конструкции, режимов заряда и разряда продолжается [48,49].

1.5.4 Серно-натриевые аккумуляторы

Серно-натриевый аккумулятор – пример вторичного химического источника тока, который функционирует при повышенной температуре (300-350 °С), поддерживаемой непрерывно. Для такого накопителя в качестве анода используют расплав натрия, катода – расплав серы (в смеси с графитом), разделенные твердым керамическим электролитом (сепаратором) из полиалюмината натрия (β -глинозема). Керамический сепаратор селективен относительно положительных ионов натрия, образующихся в результате окисления натрия на границе раздела фаз натрий-твёрдый электролит при разряде. Образовавшиеся ионы натрия движутся через твёрдый электролит в катодную полость, заполненную графитовым волокном с развитой поверхностью для обеспечения эффективного токоподвода к жидкой сере. Таким образом, электрохимические реакции, протекающие при рабочей температуре 300 °С, имеют вид (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):



Наряду с высокими электрохимическими показателями серно-натриевых аккумуляторов (например, теоретической энергоёмкостью 760 Вт·ч/кг и напряжением разомкнутой цепи 2.08 В), среди преимуществ таких устройств –

низкая стоимость и неограниченные природные запасы исходных компонентов (натрия и серы) [50].

Главные недостатки конструкции натрий-серного аккумулятора — необходимость постоянного поддержания высокой температуры внутри устройства (что приводит к паразитной нагрузке на нагревание до 20% от общей мощности батареи), хрупкость и малый ресурс сепаратора, а также дорогостоящие материалы для герметизации батареи. Также среди недостатков следует отметить значительную потерю ёмкости при циклировании, что приводит, в том числе, к необходимости использования графитового войлока переменного сопротивления [50].

Следует отметить, что в течение последнего десятилетия значительное развитие получили серно-натриевые батареи, пригодные для использования при комнатной температуре (RTNa-S аккумуляторы), лишенные основных недостатков традиционных серно-натриевых аккумуляторов – необходимости обеспечения высокотемпературного теплового режима и потери емкости при циклировании [51-55].

1.5.5 Никель-солевые аккумуляторы

Никелево-натриево-хлоридный или никель-солевой аккумулятор представляет собой вторичный химический источник тока и является по сути результатом развития традиционных натриево-серных источников тока. В никель-солевых аккумуляторах, в отличие от натриево-серных, из состава исключена едкая сера, обладающая негативным коррозионным влиянием на керамические элементы и, как следствие, снижающая срок службы батареи. В никель-солевом аккумуляторе, более известном как ZEBRA (по названию первого проекта, использующего такие накопители энергии [56]), по сравнению с натриево-серным, при разрядном процессе в качестве катода вместо серы выступает хлорид никеля, разделенные с металлическим натриевым анодом керамическим сепаратором из β -глинозёма. Таким образом, электрохимические реакции, протекающие при рабочей температуре 250 °С, имеют вид (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):

На аноде: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$

На катоде: $\text{Ni} + 2\text{NaCl} \leftrightarrow \text{NiCl}_2 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$

По сравнению с традиционными серно-натриевыми источниками тока основные достоинства технологии ZEBRA – экологичность, простота утилизации и высокий срок службы устройств (до 4500 циклов «заряд/разряд»), недостатки – меньшие плотности энергии и мощности, однако, тем не менее, значительно превышающие показатели для традиционных свинцово-кислотных батарей [57, 58].

1.5.6 Литий-ионные батареи

Поскольку литий возглавляет электрохимический ряд активности металлов (электрохимический потенциал $-3,045 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода), и обладает наименьшим зарядовым электрохимическим эквивалентом (отношением массы к заряду иона), то аккумуляторные батареи на основе лития демонстрируют наибольшие показатели по количеству энергии на единицу массы (удельной плотности энергии) среди электрохимических аккумуляторов, конкурируя только с серебряно-цинковыми аккумуляторами для специальных приложений [59]. Несмотря на то, что поливалентные катионы позволяют добиться большей емкости заряда в расчете на один ион, дополнительный заряд резко снижает их подвижность. При использовании твердотельных электродов подвижность ионов зачастую – определяющий фактор для конечных мощностных характеристик накопителя энергии: таким образом малый атомный вес и размер атомов лития, способствуют их быстрому диффузионному массопереносу, что делает литий предпочтительнее поливалентных ионов.

Принцип работы первых литиевых аккумуляторов был основан на способности лития интеркалировать в другие материалы, т.е. проникать в кристаллическую решетку с образованием обратимой химической связи (например, в оксиды металлов) [60]. Перспективные результаты были показаны с использованием электродов из диоксида вольфрама и дисульфида титана [61].

К сожалению, из-за нестабильности металлического лития в моменты пиковой нагрузки, а также в процессе зарядки, аккумуляторы могут воспламениться или взорваться [62]. Также при циклировании батареи металлический литий, восстанавливаясь на аноде, может формировать игольчатые или плоские дендриты, рост которых приводит к увеличению риска короткого замыкания между электродами.

Прорывной оказалась идея отказаться от использования металлического лития в пользу оксидов переходных металлов структуры NaFeO_2 , обладающих способностью обратимо интеркалировать/деинтеркалировать ионы лития при относительно больших потенциалах [63]. В дальнейшем, на основе этих исследований были предложены современные LCO (LiCoO_2) и LMO (LiMn_2O_4) катоды для литий-ионных аккумуляторов [63, 64].

Перспективы создания анода на основе графита и углеродистых материалов для химических генераторов энергии впервые обсуждались в работах [65, 66]. В дальнейшем, в работе [67] было показано преимущество использования нефтяного кокса вместо графита для решения проблемы соинтеркаляции растворителя, приводящего к разрушению углеродной структуры [68], а также продемонстрирован положительный эффект этиленкарбонатной добавки как для графита, так и для кокса.

В дальнейшем эти результаты положили начало идее формирования на электродах ион-проводящего защитного слоя – SEI (Solid-Electrolyte Interface), препятствующего деградации электродных материалов при контакте с электролитом [69, 70].

Объединение идей по использованию катодов на основе оксидов переходных металлов и анодов из низкотемпературных коксов привело к созданию первого литий-ионного аккумулятора [71], а уже несколько лет спустя компания Sony выпустила первый коммерческий продукт.

В настоящее время можно выделить шесть основных типов литий-ионных аккумуляторов, отличающихся материалом интеркалируемого катода на основе халькогенидов металлов, оксидов переходных металлов или полианионных

соединений, и, как следствие, обладающих своим набором преимуществ и недостатков.

Наиболее распространенные LCO аккумуляторы с LiCoO_2 катодом отличаются высокими удельными энергетическими показателями (теоретическая энергоемкость $240 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$) при малой величине саморазряда и хорошей циклируемости (до 1000 циклов «заряд/разряд») [72, 73].

Основные недостатки таких аккумуляторов – высокая стоимость изготовления (по причине высокой цены на кобальт), недостаточная термостабильность (по причине экзотермического образования кислорода при нагревании аккумулятора), а также быстрое падение энергоемкости при работе в режимах с большими токами или при глубоком разряде (по причине необратимого перехода кристаллической решетки от гексагональной к моноклинной симметрии) [70].

LNO батареи с LiNiO_2 катодом очень близки по строению и энергетическим показателям к LCO аккумуляторам, однако более дешевы за счет использования никеля вместо кобальта. При этом при использовании чисто никелевых катодов следует учитывать, что Ni^{3+} ионы более склонны к восстановлению, чем Co^{3+} , поэтому устройства с никелевыми катодами демонстрируют еще меньшую термическую стабильность [74]. Также за счет замещения ионы Ni_2^+ могут блокировать пути, по которым происходит диффузия ионов Li^+ в аккумуляторе, что снижает эффективность процессов в аккумуляторе [75]. Для решения указанных сложностей перспективен подход частичного замещения никеля кобальтом, а также добавка небольшого количества марганца или алюминия для улучшения термической стабильности и электрохимической производительности [76].

Результатом такого подхода стало появление аккумуляторов с NCA катодом на основе $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Такие устройства хорошо зарекомендовали себя в электромобилях благодаря улучшенным по сравнению с LNO и LCO показателям термической стабильности [77].

Литий-ионные аккумуляторы с LMO катодом на основе LiMnO_2 обладают преимуществами еще более низкой цены, чем LNO, а также менее токсичны, однако ряд структурных эффектов (стремлению перехода решетки слоистого типа к шпинельной организации, а также эффекту выхода ионов марганца из структуры в ходе циклирования) приводит к меньшему сроку службы таких батарей [78, 79].

Результат развития технологии аккумуляторов с LNO и LMO катодами – батарея с $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NMO) катодом – позволяет частично решить проблему удешевления литий-ионных аккумуляторов за счет отказа от кобальта при сохранении высоких энергетических показателей, присущих кобальтсодержащим батареям [80]. При этом добавление небольшого количества кобальта в такие системы – использование семейства катодов со структурой $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM или NMC) – ведет к увеличению стабильности системы при сохранении как высокой электрохимической эффективности, так и дешевизны по причине пониженного содержания кобальта по сравнению с LCO катодами [81-83].

Использование трехмерных шпинелей вместо традиционных двумерных каналов слоистых структур позволяет осуществить переход к трехмерному диффузионному переносу ионов лития и минимизировать негативное влияние дефектов на энергоемкость системы, а также увеличить термическую устойчивость аккумуляторных батарей. Использование литий-марганцевой шпинели $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ дает дополнительное удешевление благодаря широкой доступности и экологичности Mn [84].

Помимо оксидов переходных металлов перспективные материалы катода для литий-ионных аккумуляторов – полианионные соединения. Присутствие полианионов $(\text{XO}_4)^{3-}$, где $X = \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Mo}, \text{W}$ в кристаллической решетке увеличивает окислительно-восстановительный потенциал катода, а также стабилизирует его структуру [85]. Так, например, LiFePO_4 (LFP), представляет собой материал из ряда оливинов, весьма перспективный по совокупности энергоемкостных характеристик и термостабильности [86]. Несмотря на то, что

LiFePO_4 принадлежит к классу диэлектриков, в наноразмерном состоянии его удельная электронная и ионная проводимость резко увеличиваются. Ряд исследований показал, что использование высокопроводящего углеродного покрытия в таких материалах, а также допирование последних катионами позволяет использовать LFP структуры в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов [87, 88]. В дальнейшем были предложены другие перспективные структуры из ряда оливинов, например LiMnPO_4 (LMP), LiCoPO_4 (LCP), а также всевозможные смешанные структуры с Ni, Mn, Fe, Co, работы по увеличению мощности, энергоемкости и стабильности которых продолжаются [89-91]. Стоит также упомянуть $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ структуры (LVP), а также углеродный наноккомпозит LVP/C, демонстрирующие очень высокое рабочее напряжение (4 В) вкпе с достаточной энергоемкостью [92-94].

Большое количество исследований, посвящено не только полианионным соединениям из ряда оливинов, но и другим структурам, например в последние годы перспективными кандидатами на роль катодных материалов выступает ряд таворитов [95-97]. Также ряд работ основан на идее протекания окислительно-восстановительной реакции оксидов, нитридов и сульфидов металлов с литием в твердой фазе, сопровождаемой как изменением кристаллической структуры, так и разрывом или созданием химических связей. Несмотря на недостаточную обратимость реакций конверсии, а также разницу напряжений в системе между режимами заряда и разряда, множество исследователей активно разрабатывали данное направление [98, 99].

Что касается анодных материалов для литий-ионных батарей, в подавляющем большинстве аккумуляторов используется углеродные материалы, в основном – графит [70, 100, 101]. Дешевизна и доступность таких материалов в сочетании с их относительно высокими энергоемкостью и мощностью, а также хорошей циклируемостью – залог их повсеместного использования в качестве анодов литий-ионных батарей. Аноды на основе графита в ходе интеркаляции ионами лития могут значительно изменять свой объем (до 10%), что может привести к повреждению как защитного слоя (SEI),

так и разрушению самого материала анода. В качестве аналога графита на сегодняшний день коммерчески доступны твердые углеродные материалы с меньшим размером графитовых зерен, и, как следствие, меньше подверженные процессу эксфолиации. Также наличие нанопустот и дефектов в таких материалах приводит к увеличению их энергоемкости [70, 102, 103].

Еще менее подвержены объемному расширению LTO аноды на основе структуры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, преимущества которых – высокая термическая стабильность и циклируемость, а недостатки – дороговизна за счет использования титана и малое рабочее напряжение [104-107].

Перспективными представляются анодные материалы, основанные на формировании электрохимического «сплава» между материалом анода и ионами лития. Так, например, использование Si, Sn, Sb и другие элементов в материале анода позволяет добиться величин массовой и объемной энергоемкостей на порядок больше, чем у графитовых анодов, однако процесс формирования таких соединений сопровождается колоссальными изменениями в их объеме (до 255%), что негативно отражается на циклируемости и стабильности таких материалов [108].

Подытоживая можно заключить, что литий-ионные аккумуляторы на сегодняшний день – лидеры среди аккумуляторных батарей, т.к. способны обеспечить высокую энергоемкость (до 250 Вт · ч / кг) и мощность (до 340 Вт / кг), эффективность близкую к абсолютной, а также надежность и большой срок службы благодаря высокой циклируемости (до 2000 циклов) [16, 70, 109, 110].

В настоящее время литий-ионные батареи – одна из наиболее разработанных областей электрохимической энергетики, занимающая около 50% рынка небольших портативных и мобильных электрических устройств. Однако серьезным недостатком литий-ионных батарей остается их высокая стоимость масштабирования при необходимости увеличения мощности и энергоемкости системы накопления энергии, обусловленная дополнительными трудностями при создании и управлении модулями из большого числа батарей,

например, необходимости создания защитных шунтирующих контуров во избежание перезаряда аккумуляторов. В результате сфера приложений литий-ионных аккумуляторов ограничена энергонакопителями для обеспечения устройств мощностью до 1-100 кВт, с отдельными пилотными проектами стационарных накопителей энергии мощностью до 10 МВт, что ограничивает их приложения для нужд стационарного хранения энергии [16,109].

1.6 Топливные элементы

Рассмотренные в предыдущих разделах гальванические элементы обычно представляют собой автономные и, как правило, герметичные системы, принцип работы которых основан на взаимодействии двух металлов и/или их оксидов в электролите, приводящем к возникновению в замкнутой цепи электрического тока. Электрохимические генераторы или топливные элементы, напротив, – открытые системы, в которых электричество генерируется благодаря химическому преобразованию окислителя и восстановителя в газовой фазе, подаваемых в систему из специальных резервуаров, вынесенных за пределы системы. Полученные продукты реакции при этом также выводят из системы, сохраняя их в соответствующих емкостях при необходимости. Таким образом, конструкция топливного элемента предполагает две части, разнесенные пространственно: (1) систему резервуаров для хранения реагентов и продуктов реакции, а также (2) электрохимический реактор (обычно, мембранно-электродный блок, МЭБ), внутри которого протекают целевые электрохимические процессы [111]. Внутри МЭБ катодное и анодное полупространства электрохимической ячейки с погруженными в электролит электродами разделены ионселективной перегородкой или мембраной – сепаратором. На поверхности катода и анода внутри МЭБ, непрерывно контактирующих с потоками реагентов, протекают соответствующие гетерогенные реакции, и, в отличие от гальванических элементов, (где материал электродов непосредственно участвует в химических реакциях), в топливном элементе электроды, выступая только в роли катализаторов, не расходуются. В идеальном случае топливный элемент может генерировать электрический ток

неограниченно долго до тех пор, пока к электродам подводятся потоки окислителя и восстановителя.

В общем случае, на катоде топливного элемента идет реакция восстановления окислителя, на аноде – реакция окисления восстановителя или «топлива», сопровождаемые генерацией электрического тока во внешнюю цепь. Некоторые конструкции топливных элементов – обратимы, что позволяет запустить электрохимические процессы на поверхности катода и анода в обратную сторону: при одновременной подаче потоков отработанных продуктов реакции к электродам, такое устройство способно, потребляя электричество из внешней цепи, восстанавливать отработанные продукты реакции до первоначальных окислителя и восстановителя [111-113]. Обратимость топливного элемента и быстрое переключение между режимом разряда (режим гальванического элемента) и режимом заряда (режим электролизёра) делают его перспективным устройством для временного накопления энергии и ее последующего превращения обратно в электричество [111, 114].

Топливные элементы обладают существенным преимуществом перед гальваническими источниками тока, благодаря модульному делению на систему баков и МЭБ – возможностью независимого масштабирования энергоемкости системы, благодаря изменению объема баков с реагентами и продуктами реакций, и мощности системы – путем изменения площади поверхности электродов, т.е. масштабирования МЭБ [111, 112]. Таким образом системы для временного накопления энергии, созданные на основе топливных элементов, обладают дополнительной гибкостью для оптимизации их мощностных и энергетических характеристик в широком диапазоне значений (от Вт до МВт) [114, 115].

Основные типы водородных топливных элементов будут рассмотрены ниже, а именно: низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной и метанольные топливные элементы, а также высокотемпературные щелочные топливные элементы, топливные элементы на основе расплавленного карбоната и твердотельные топливные элементы.

1.6.1 Водородные топливные элементы

Наиболее широко известный тип топливных элементов – водородные. Такие устройства, потребляя кислород и водород, вырабатывают электричество и воду. Обратимые водородные топливные элементы могут также работать в режиме электролизёра: производить кислород и водород из воды и электрического тока из внешней цепи. В общем случае конструкция водородного проточного элемента, обеспечивающего полный энергетический цикл, включает блок электролизёра для преобразования электрической энергии в водород, систему хранения водорода и систему преобразования водорода обратно в электрическую энергию. Дополнительный интерес водородные топливные элементы привлекают в связи с развивающимися в последнее время идеями по получению водорода термохимическим или фотохимическим путями из возобновляемых ресурсов.

Использование кислорода из атмосферного воздуха в водородных топливных элементах позволяет избежать необходимости хранения окислителя. Благодаря экологичности продуктов реакций (азот и пары воды) можно отказаться от резервуаров и для их хранения, выводить продукты из системы в окружающую среду, и, таким образом, хранить в системе только восстановитель (например, водород). [111, 112]. Такой подход позволяет резко увеличить энергоёмкость системы: теоретическая энергоёмкость для чистого водорода достигает 3000 Вт·ч / кг [116], однако оценки энергоёмкости для водородного топливного элемента с учетом веса резервуаров для хранения водорода дают менее 600 Вт·ч / кг [111, 117].

С одной стороны, реакция восстановления кислорода на катоде в совокупности с анодной реакцией окисления водорода позволяют достигнуть высоких показателей по удельной мощности таких систем [111, 118]. С другой – для ускорения протекания указанных реакций на обоих электродах, необходимо использование дорогостоящих катализаторов из благородных металлов (обычно Pt или ее сплавы), что приводит к значительному удорожанию системы. Следует также отметить, что платиновый катализатор, нанесенный на поверхность

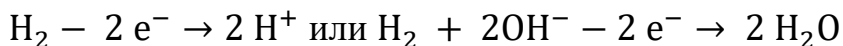
катода, постепенно необратимо расходуется из-за действия промежуточных продуктов восстановления O_2 [118].

Несмотря на достаточно высокие показатели эффективности системы при разряде (40-60% без учета выделяющегося в ходе работы тепла и до 90% с использованием систем, позволяющих перевести вырабатываемое тепло в электричество), стационарные системы накопления энергии на основе топливных элементов, функционирующие в режиме полного цикла (генерация водорода за счет электричества с последующем преобразованием водорода обратно в электрическую энергию) демонстрируют достаточно низкую общую эффективность системы (20-50%), а также обладают ограниченным сроком службы [111, 116, 117]. Среди других проблем, характерных для водородных топливных элементов, следует отметить, что для нормального их функционирования требуется тщательный контроль над количеством образующейся и испаряющейся воды при работе системы, над поддержанием постоянной температуры всех частей МЭБ во избежание термических повреждений [111, 116, 119-121].

Принцип работы низкотемпературного топливного элемента с протонообменной мембраной кратко изложен ниже. В катодное пространство поступает кислород (воздух или чистый O_2), так, что на катоде идет реакция (в зависимости от pH среды):



На анод поступает "топливо", т. е. восстановитель – чаще всего H_2 , например:



Суммарная химическая реакция имеет вид:



Электроды разделены сепаратором/мембраной, который должен быть чисто ионным проводником, например, мембраной Нафион с высокой протонной проводимостью. Электродвижущая сила (ЭДС) цепи при стандартных условиях составляет примерно 1.2 В.

Направления транспортных потоков на рис. 1.2 отвечают режиму разряда, т.е. генерации им электричества во внешней цепи за счет суммарной химической реакции (1.1). Водород поступает на анод из резервуара, на катод подается воздух, из которого для реакции используется кислород, а азот выбрасывается из устройства вместе с парами воды. Разность потенциалов между токоподводами катода (где происходит восстановление O_2) и анода (где происходит окисление H_2) U равна ЭДС при нулевом токе и меньше ЭДС при разряде.

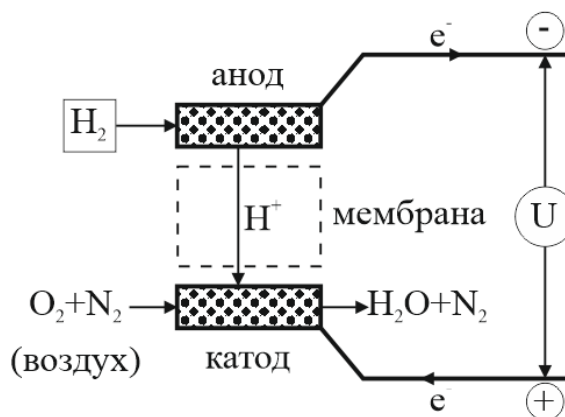
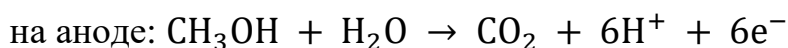


Рис. 1.2 – Схематическое устройство водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной в качестве сепаратора

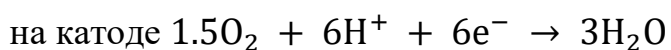
1.6.2 Метанольные топливные элементы

Другой пример топливного элемента с протонообменной мембраной – прямой метанольный топливный элемент. Такое устройство не требует предварительного разложения топлива для получения водорода, используя слабоконцентрированный (около 1-3 моль / л) раствор метанола в качестве восстановителя. [122].

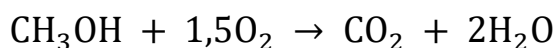
Принцип работы такого элемента основан на гетерогенном окислении метанола на поверхности электрода, покрытого платиновым катализатором с образованием диоксида углерода:



Процесс сопровождается потреблением воды на аноде и ее образованием на катоде. Положительные ионы (H^+) переносятся через протонселективную мембрану (часто, мембрану Nafion) к катоду, где они реагируют с кислородом для получения воды:



В ходе суммарной химической реакции



электроны переносятся по внешней цепи от анода к катоду, обеспечивая протекание электрического тока для питания внешних устройств.

Из-за потребления воды в ходе электрохимической реакции на аноде функционирование метанольного топливного элемента невозможно без его обеспечения водой либо за счет пассивного диффузионного транспорта (например, осмоса), либо путем перекачки с помощью насоса. Несмотря на необходимость хранения воды, за счет высокой энергетической емкости метанола такие топливные элементы обладают одним из самых больших показателей по энергоемкости (теоретическая энергоемкость – до 1600 Вт·ч / кг) [118].

Среди недостатков метанольных топливных элементов следует отметить проблему кроссовера метанола сквозь протонообменную мембрану, что ограничивает использование раствора метанола более высоких концентраций, недостаточно высокую мощность из-за медленной кинетики используемых реакций, а также ограничения в использовании метанольных топливных элементов по причине огнеопасности и токсичности метанола [118, 122].

1.6.3 Топливные элементы на расплаве карбоната

В топливных элементах на основе расплава карбоната (РКТЭ или MCFC) в качестве электролита используют расплавленную карбонатную соль, суспендированную в пористой керамической матрице. Обычно используемые соли включают карбонат лития, карбонат калия и карбонат натрия.

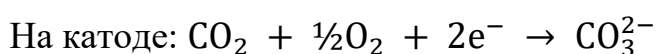
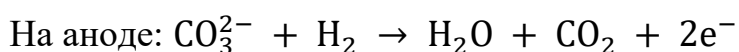
Такие устройства относятся к высокотемпературным топливным элементам и функционируют при температуре около 650°C. При нагревании до указанной температуры соли карбонатов плавятся и образуют карбонат-ионы, обеспечивающие ионную проводимость, т. е. выполняющие роль электролита.

Высокотемпературный режим работы таких топливных элементов дает им ряд преимуществ. Во-первых, высокая рабочая температура резко улучшает

кинетику реакций, что позволяет отказаться от использования дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов в пользу недорогих катализаторов на основе оксидов металлов для реакции на катоде (например, оксида никеля) или металлических сплавов, (например, никель-алюминиевый или хром-никелевый сплавы), используемые на аноде [111,123].

Во-вторых, высокая температура снижает эффект отравления ячейки угарным газом. Таким образом топливные элементы на расплаве карбоната могут работать на разных видах топлива, включая природный газ, биогаз и газ, полученный из угольных пластов, без необходимости внешнего риформинга топлива [111, 118].

Водород в используемом топливе реагирует с ионами карбоната из электролита с образованием воды, двуокиси углерода, электронов и небольших количеств других химических веществ на поверхности анода. Электроны проходят через внешнюю цепь, создавая электричество и возвращаясь к катоду. Там кислород из воздуха и углекислый газ, полученный в результате анодной реакции, реагируют с электронами с образованием ионов карбоната, которые восполняют потери электролита на аноде, замыкая электрохимический цикл, состоящий из следующих реакций:



Один из недостатков топливных элементов на основе расплава карбоната, обусловленных высокой рабочей температурой устройства – длительный выход на рабочий режим. Это затрудняет использование таких систем в мобильных приложениях, смещая возможные области применений в сторону стационарного хранения энергии и других, где требования ко времени выхода на рабочий режим менее строгие. Другая проблема технологии – недостаточный срок службы ячеек из-за высокой коррозионной активности нагретого до 650°C карбонатного электролита. Взаимодействие компонентов системы с расплавом карбоната приводит к их деградации, в частности коррозии катода и анода. Исследователи

решают эту проблему, исследуя коррозионно-стойкие материалы для компонентов системы [124-127], а также совершенствуя конструкции топливных элементов с целью увеличения срока службы топливных элементов без снижения производительности [128-130].

Высокотемпературные топливные элементы на основе расплава карбоната обычно используются в высокоэнергоемких системах для стационарного хранения энергии. Благодаря совмещению химических источников тока и систем утилизации тепла, обильно выделяемого в ходе работы топливных элементов удается достичь эффективности по электрохимическому преобразованию топлива в электроэнергию от 40 до 60%, общей энергоэффективности системы с учетом утилизации тепла – от 70 до 80% [118, 129, 130].

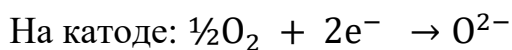
1.6.4 Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ или SOFC) работают при еще более высоких температурах (800-1000 °С), чем РКТЭ. Электролит в таком топливном элементе – проницаемый для ионов кислорода твердый керамический материал (например, оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия Y_2O_3) [131]. Использование твердого электролита дает возможность реализовать различные конструкции таких топливных элементов: наиболее распространены планарные и трубчатые геометрии [111, 118].

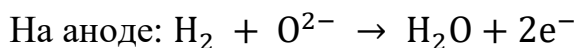
Электроды для твердооксидных топливных элементов обычно изготавливают из оксидов редкоземельных металлов. Отрицательные электроды для твердооксидных топливных элементов обычно изготавливают из керамических материалов, основанных на кобальте или никеле ($Co-ZrO_2$ или $Ni-ZrO_2$ кермет). Положительные электроды делают или из иттрием стабилизированного соединения $LaSrMnO_3$, либо из перовскитов на основе лантанидов [111, 118].

Ионная проводимость в электролите осуществляется транспортом ионов кислорода (O_2^-) – продуктами реакции восстановления на катоде. Энергия генерируется миграцией анионов кислорода от катода к аноду для окисления

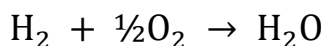
газообразного топлива, которое обычно представляет собой смесь водорода и окиси углерода:



Электрохимическое окисление ионов кислорода водородом или монооксидом углерода происходит на стороне анода:



Таким образом общая химическая реакция имеет вид:



Преимущества и недостатки химических источников тока на твердооксидных топливных элементах во многом схожи с источниками на РКТЭ. Среди преимуществ следует отметить возможность отказа от использования дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов благодаря высокой рабочей температуре. Такие системы, по сравнению с РКТЭ, еще более устойчивы к отравлению монооксидом углерода, поскольку в условиях высокой температуры он окисляется до получения диоксида углерода. В результате в твердооксидных топливных элементах можно использовать широкий перечень топлив без необходимости их риформинга для предварительного извлечения водорода. ТОТЭ также демонстрируют наибольшую устойчивость к отравлению катализаторов серой, которая в небольших количествах присутствует в большинстве углеводородных топлив [111, 118].

Недостатки твердооксидных топливных элементов – длительный выход на рабочий режим, а также ограниченный срок службы вкупе с необходимостью использования дорогих теплостойких материалов [111, 118, 132].

В последние годы усилился интерес к топливным элементам, функционирующим при более низких температурах (около 600 °С) [118, 133]. Перспективное направление исследований – создание топливного элемента, в котором ионная проводимость достигается посредством переноса протонов вместо ионов кислорода через электролит [134, 135]. Результирующее понижение температуры функционирования для протонопроводящих топливных элементов позволит упростить технологию соединения и уплотнения

отдельных элементов конструкции друг относительно друга, снизив негативные эффекты от термического расширения [132].

Из-за длительного времени выхода на рабочий режим ТОТЭ преимущественно используются в приложениях стационарного хранения и генерации электроэнергии: в настоящее время в мире представлены прототипы таких систем энергоемкостью от 1 кВт до 100 кВт и общей эффективностью от 60 до 85% [111, 118, 136, 137].

1.7 Проточные батареи

Проточная батарея или проточная редокс-батарея – химический источник тока, конструкция которого использует одновременно принципы работы топливного и гальванического элементов.

По аналогии с топливным элементом проточная батарея представляет собой открытую систему, в которой электричество генерируется благодаря химическому преобразованию окислителя и восстановителя, подаваемой в электрохимический реактор из специальных резервуаров, вынесенных за ее пределы. В отличие от топливных элементов, где только электроактивные химические вещества (например, водород, метанол и кислород) протекают через реактор в виде потоков газа, а электролит всегда остается в пределах реактора, в проточной батарее химическая энергия обеспечивается окислителем и восстановителем, растворенными в жидкостях, выполняющих роль электролита, и непрерывно прокачиваемыми через анодное и катодное полупространства реактора, обычно разделенные мембраной [7, 138].

Также по аналогии с химией гальванических элементов, часто не требующей дорогостоящих катализаторов, в проточной батарее в роли реагента на катоде вместо кислорода, традиционного для топливных элементов, используется другой окислитель, который дает возможность осуществлять реакцию восстановления на дешевых углеродных материалах без дорогостоящих катализаторов [139, 140].

Конструкционно проточная батарея состоит из двухкамерной электрохимической ячейки-реактора с электродами и сепаратором, резервуаров

с растворами, содержащими редокс-активные компоненты, и системы подачи растворов в ячейку, включающей трубопроводы и насосы [7, 138]. Благодаря тому, что активные компоненты – участники токогенерирующей реакции – находятся в жидкой фазе, проточная батарея функционально делится на две части – разрядный блок и блок хранения растворов. Это, по сути, одно из основных отличий проточной батареи от аккумуляторов с твердыми активными компонентами: проточная батарея допускает возможность варьирования объема энергозапаса (изменяя объем резервуаров для хранения растворов) и мощности разряда (изменяя площадь электродов в разрядном блоке) независимо друг от друга [7, 16]. Такая архитектура также позволяет достичь длительного срока службы, обеспечивает возможность глубокой зарядки / разрядки без необратимых структурных изменений для компонентов системы, безопасна при раздельном хранении электролитов в резервуарах, и, наконец, демонстрирует малые времена отклика [10].

Следует отметить, что продукт электровосстановления окислителя для большинства типов проточных батарей можно регенерировать внутри разрядного устройства, т.е. окислить его в исходный реагент, например, кислородом воздуха или пропусканием электрического тока от внешнего источника [7, 138].

Такой режим – режим регенерации (аналог режима заряда/заряжения для аккумуляторов) позволяет замкнуть энергетический цикл и причислить проточные батареи, обладающие свойством обратимости, к вторичным химическим источникам тока. Важное преимущество таких систем – возможность не только электрохимической, но и почти мгновенной механической перезарядки батареи путем замены отработанных жидких электролитов в резервуарах на регенерированные. При этом процесс регенерации отработанных продуктов может быть осуществлен независимо в другом устройстве, например независимом стационарном реакторе регенерации, что имеет огромное значение для портативных и мобильных приложений, приближая процесс перезарядки систем на основе проточных батарей к

принципу функционирования автозаправочных станций, где топливо хранится до востребования.

Большое разнообразие принципиально пригодных к использованию редокс-пар (как органической, так и неорганической природы), электролитов и растворителей позволяет выводить экономические (в части стоимости сырья и материалов) и экологические показатели отдельных типов проточных батарей на труднодостижимый для других перезаряжаемых электрохимических источников тока уровень [7, 140, 141]. Однако, наличие значительного числа не принимающих непосредственного участия в электрохимических реакциях компонентов (растворитель, электролиты и др.), приводит к относительно невысоким характеристикам по плотности хранимой энергии и мощности разряда, в связи с чем основной нишей современных проточных батарей остается стационарное хранение энергии и распределение нагрузки в электросетях с генераторами периодического действия (солнечные батареи, ветряки и т.п.) [7, 138, 139].

1.7.1 Ванадиевые редокс-батареи

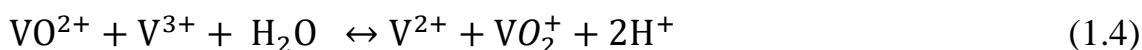
Ванадиевая проточная окислительно-восстановительная батарея или ванадиевая редокс-батарея (VRB), представляет собой вторичный химический источник тока, в котором используются ионы ванадия в разных состояниях окисления для хранения химической потенциальной энергии [7, 143, 144]. Принцип работы ванадиевой окислительно-восстановительной батареи основан на способности ванадия существовать в растворе в четырех разных состояниях окисления, что дает возможность сохранить энергию за счет использования ванадиевых окислительно-восстановительных пар – V^{2+} / V^{3+} на отрицательном и V^{4+} / V^{5+} в положительных полуэлементах. Активные химические вещества растворены в жидком электролите – в водном растворе серной кислоты концентрации около нескольких моль / л. При этом анодное и катодное полупространства разделены протонообменной полимерной мембраной [7, 16].

Во время цикла разряда V^{2+} окисляется до V^{3+} на аноде, и электрон уходит во внешнюю цепь для совершения полезной работы. Пришедший из внешней

цепи электрон на катоде реагирует с VO^{2+} меняя степень окисления ванадия с V^{5+} до V^{4+} . Одновременно для поддержания электронейтральности системы ионы водорода (H^+) диффундируют от анода к катоду через протонообменную проницаемую полимерную мембрану, которая разделяет полупространства ячейки. Таким образом, основные химические реакции в ванадиевой проточной батарее (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда) можно записать в виде:



Общая химическая реакция ванадиевой редокс-батареи имеет вид:



Заряженные ионы ванадия и вода также могут диффундировать сквозь мембрану. Обычно, мембранные источники тока крайне чувствительны к эффектам кроссовера веществ через сепаратор, приводящим к отравлению электродов или реагентов в противоположных полуячейках. Так в проточных батареях, если вещество проходит сквозь разделитель и необратимо реагирует с противоположным потоком реагента, то в результате саморазряда происходит не только снижение эффективности системы в конкретном цикле заряда/разряда, но и необратимые потери емкости и мощности системы. Нейтрализовать эффект от кроссовера реагентов в таком случае возможно только после дорогостоящих и трудозатратных процедур по разделению электролита и восстановлению реагентов [7, 16]. Однако, поскольку ванадий является единственным химическим элементом, присутствующим в системе, его кроссовер не приводит к необратимым химическим изменениям состава растворов или отравлению электродов, но лишь к частичной потере заряда батареи [7, 143-145]. Изучению явления кроссовера в целях минимизации потерь энергии в ванадиевых батареях посвящен ряд работ [146-149].

Важное преимущество ванадиевых источников тока – возможность регенерации *обоих* реагентов (и окислителя, и восстановителя) с помощью того же разрядного устройства, пропуская через него отработанные растворы при

наложении напряжения выше ЭДС системы от внешнего источника. Имеется возможность уменьшения числа резервуаров для такой батареи до двух, как показано на рис. 1.3, в. В одном из резервуаров находится смешанный раствор обоих компонентов, принимающих участие в реакции (1.3), т.е. V^{2+} и V^{3+} , а во втором резервуаре – смесь реагентов и продуктов реакции (1.2), т.е. V^{5+} и V^{4+} . Циркуляция растворов между резервуарами и разрядным устройством происходит всегда в одну сторону, тогда как направления тока во внешней цепи и электрохимических реакций на электродах меняются на противоположные в зависимости от режима работы, который определяется наличием или отсутствием источника напряжения во внешней цепи.

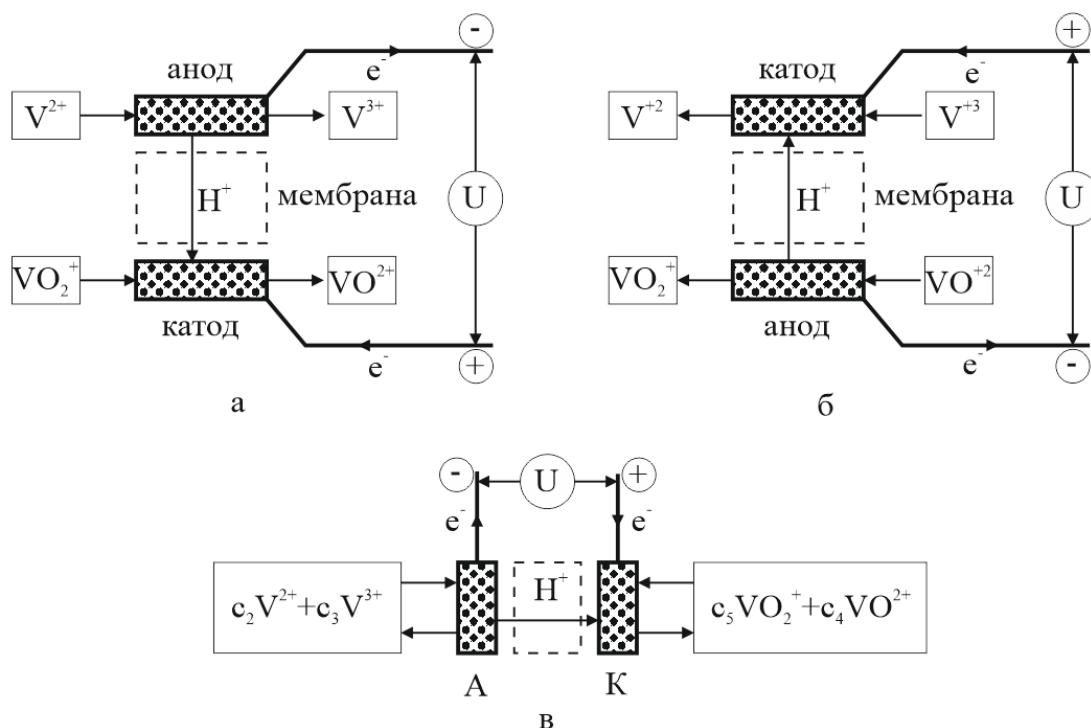


Рис. 1.3 – Схематическое устройство ванадиевой проточной батареи с протон-обменной мембраной в качестве сепаратора: а – процесс разряда батареи; б – процесс заряжения батареи; в – альтернативное устройство ванадиевой батареи, при котором используются только два резервуара

При разомкнутой внешней цепи между токоподводами электродов устанавливается равновесная разность потенциалов, зависящая от соотношений между концентрациями растворов в резервуарах: c_2 и c_3 , а также c_5 и c_4 . При

замыкании цепи без внешнего источника электрической энергии батарея начинает функционировать в режиме разряда (рис. 1.3 а) вырабатывая электричество для внешней цепи за счет протекания реакций (1.2) и (1.3) справа налево, что приводит к постепенному уменьшению концентраций c_2 и c_5 и росту концентраций c_3 и c_4 в соответствующих резервуарах – с постепенным уменьшением выходного напряжения U . При включении во внешней цепи источника электрической энергии, который создает между токоподводами батареи напряжение U , превышающее равновесную разность потенциалов для данных концентраций веществ в резервуарах, батарея переходит в режим заряжения/заряда (рис. 1.3 б) с протеканием реакций (1.2) и (1.3) слева направо, что приводит к постепенному росту концентраций c_2 и c_5 и уменьшению концентраций c_3 и c_4 в соответствующих резервуарах – с постепенным увеличением выходного напряжения U .

Такое строение батареи оптимально подходит для работы в качестве устройства для временного накопления энергии для ее последующего превращения обратно в электричество, например при генерации электроэнергии за счет солнечных и ветровых источников, для которой характерно существенное изменение во времени (день-ночь или изменение силы ветра), которое не согласуется с временным изменением потребностей в электроэнергии. Поэтому выработанная, например, в солнечный день электроэнергия должна быть переведена в другую форму (например, в энергию химической реакции за счет перевода части V^{+3} и VO^{+2} в VO_3^- и V^{+2} внутри резервуаров на рис. 1.3 б или рис. 1.3 в. В период роста потребностей в электроэнергии батарея начинает функционировать в режиме разряда (рис. 1.3 а или рис. 1.3 в) за счет ранее накопленной химической энергии в резервуарах.

На сегодняшний день ванадиевая редокс-батарея – наиболее исследованная и коммерциализованная технология среди проточных батарей: в мире успешно функционируют демонстрационные системы на основе ванадиевых источников тока с мощностью и энергоемкостью на масштабе МВт [150], в настоящее время завершаются работы по строительству ванадиевого комплекса мощностью 200

МВт и энергоемкостью 800 МВт · ч [151]. При использовании кислых водных электролитов с растворенными в них ванадиевыми соединениями (с концентрацией 1.5-2 моль / л), плотность энергии такой системы достигает 15-25 Вт · ч / кг [152]. Несмотря на ряд преимуществ перед другими проточными батареями, столь низкая плотность энергии делает ее менее привлекательной по сравнению с конкурентными разработками. Кроме того, высокая токсичность растворимого ванадия и коррозионная активность редокс-пары VO_2^+ / VO^{2+} также препятствуют развитию и коммерциализации технологии [7, 143, 144].

1.7.2 Железо-хромовые редокс-батареи

Железо-хромовые проточные редокс-батареи – одни из первых проточных батарей, были впервые предложены NASA в США и Mitsui в Японии в 1970-х - 1980-х годах и Mitsui в Японии [153-155].

Химическая энергия в таких системах сохраняется за счет использования редокс-пар Fe^{2+} / Fe^{3+} (на катоде) и Cr^{2+} / Cr^{3+} (на аноде), в виде растворенных в воде активных веществ. В качестве вспомогательного электролита в таких системах обычно используется соляная кислота, а катодное и анодное полупространства разделены сепаратором – обычно, протонообменной мембраной.

Основные химические реакции в железо-хромовой проточной батарее (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда) можно записать в виде:



Общая химическая реакция железо-хромовой проточной батареи имеет вид:



Благодаря одноэлектронному переносу в обеих электрохимических реакциях, их протекание возможно на каталитически слабоактивных электродах. Если для железной редокс-пары реакции протекают с остаточной скоростью даже на обычных углеродных катодах, то для хромовой пары кинетика реакций – значительно медленнее, что приводит к необходимости использования катализаторов на аноде [156].

Железо-хромовая проточная батарея – классический пример проточной редокс-батареи, которая обладает всеми преимуществами и недостатками, характерными для таких систем. В ранних реализациях железо-хромовой проточной батареи диффузия ионов железа и хрома через сепаратор создавала дисбаланс между положительным и отрицательным электролитами, что приводило к необратимой потере мощности системы. Частично избежать этого эффекта позволяет внедрение в систему специальной балансирующей электрохимической ячейки [155]. Современные составы электролитов используют смесь железа и хрома в обоих полупространствах электрохимической ячейки, что резко снижает необратимые потери и позволяет использовать недорогие, пористые разделительные материалы [156]. Использование таких сепараторов также позволяет избежать эффекта «мембранного загрязнения», приводящего к деградации показателей проницаемости для мембраны.

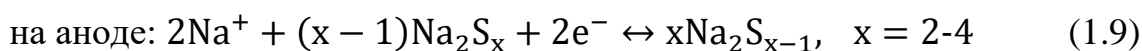
Электрохимическая эффективность современных железо-хромовых батарей находится в диапазоне 70-80% и повышается при более высоких рабочих температурах в диапазоне 40-60 °С [7, 157-159], плотность энергии такой системы достигает 25-35 Вт · ч / кг [154,160]. Химия железа и хрома является экологически чистой по сравнению с другими электрохимическими системами, поскольку присутствующие в ней виды железа и хрома имеют очень низкую токсичность, а разбавленный водный электролит обладает очень низким давлением паров. Эти факторы в совокупности делают железо-хромовую проточную батарею одной из самых безопасных проточных систем хранения энергии на сегодняшний день.

1.7.3 Полисульфид-бромидные редокс-батареи

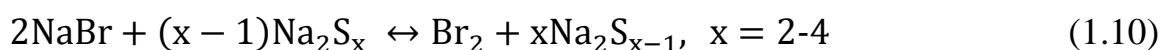
Принцип работы проточных редокс-батарей может быть основан на окислительно-восстановительной реакции не только катионов, но и анионов. Полисульфид-бромидная редокс-батарея – пример такого источника тока, где в качестве анолита и католита используют водные щелочные растворы полисульфида натрия (Na_2S_x) и бромида натрия (NaBr) в качестве анолита и

католита, соответственно [161]. Соответствующие редокс-пары – S_{x+1}^{2-}/S_x^{2-} на аноде и Br_2 / Br^- на катоде. Br_2 существует в форме Br_3^- в католите, тогда как элементарная сера объединяется с сульфидными анионами с образованием полисульфидов в анолите. Католит и анолит разделены ионообменной мембраной, по которой осуществляется перенос ионов натрия между полупространствами электрохимической ячейки, тем самым замыкая электрическую цепь.

Основные химические реакции в полисульфид-бромидной редокс-батарее (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда) можно записать в виде:



Общая химическая реакция имеет вид:



По сравнению, например, с ванадиевыми проточными батареями, полисульфид-бромидные системы используют недорогие материалы (полисульфид и бром), поэтому из экономических соображений весьма перспективны для широкого ряда приложений, в том числе для стационарного хранения энергии. Однако ряд недостатков, присущих таким системам, существенно ограничивают прикладной интерес к ним, а именно: (1) необходимость использования дорогостоящих комплексообразователей для связывания токсичных и коррозионноактивных паров брома, которые могут образоваться в ходе работы батареи; (2) приводящая к снижению эффективности и энергоемкости системы проблема загрязнения электролитов из-за содержания в них различных видов активных веществ; (3) использование катионов натрия (вместо имеющих меньший размер протонов) для замыкания электроцепи и соблюдения условия баланса зарядов в системе приводит к большему сопротивлению сепаратора и, соответственно, снижает удельную мощность системы [152,161]. Таким образом, на сегодняшний день, для технологии полисульфид-бромидных систем наблюдается необходимость в поиске новых материалов, которые позволят решить указанные проблемы без удорожания

стоимости изготовления и эксплуатации системы, в частности: новых доступных и стойких мембран, обеспечивающих высокую проводимость и селективность для ионов натрия, а также химически стабильных электродов, обладающих высокой электрохимической активностью [161,162].

1.7.4 Другие проточные редокс-батареи

На сегодняшний день в источниках тока, функционирующих по принципу проточных редокс-батарей, используются разнообразные комбинации активных веществ, электролитов и растворителей [7, 140, 141]. Среди водных растворов с неорганическими активными веществами, помимо ванадиевых и железо-хромовых проточных батарей, следует выделить железо-титановые системы, а также всевозможные сочетания ванадия с различными активными веществами: семейства ванадий-бромных, ванадий-цериевых, ванадий-марганцевых, ванадий-полигалоидных проточных батарей. Проточные батареи на основе только органических веществ или смеси органических и неорганических компонентов – активно развиваемая в настоящее время тематика. Примерами органических проточных систем служат ванадий-глиоксальные, ванадий-цистиновые, ванадий-ацетилацетонатные, метил-виологен-гидроксил-ТЕМРО системы, а также широкий спектр батарей, использующих органические растворители (батареи на основе комплексов рутения, фтор-2,5-ди-трет-бутил-1-мета-окси-4-(2'-метоксиэтокси)бензол системы и другие).

Эффективность окислительно-восстановительных пар, используемых в таких батареях, может быть оптимизирована путем изменения их химической структуры. В последние годы исследование данной тематики идет чрезвычайно активно, предложены многочисленные системы на основе новых групп высокорастворимых органических молекул, способных обеспечить большие значения, как для рабочего напряжения ячейки, так и для емкости заряда, сравнимые с традиционными накопителями энергии на основе металлов. В работах [140, 141] обобщены последние достижения, основные вызовы и возможности для дальнейшего развития органических редокс-батарей.

1.8 Сравнительный анализ источников тока для накопления и стационарного хранения энергии

К системам накопления и хранения энергии предъявляют множество требований: к энергоемкости, мощности (как удельной, так и пиковой), КПД в цикле «разряд/заряд», количеству циклов «разряд/заряд», надежности и времени жизни, величине потерь энергии при хранении (в частности, по причине саморазряда), времени выхода в режим под нагрузкой, а также ряда технических и экономических ограничений, формирующих величины усредненной стоимости хранимой энергии (LCOS). Зачастую такие требования могут быть противоречивы: например, источник тока на базе суперконденсатора, позволяет минимизировать время отклика системы на изменения во внешней электроцепи, однако обычно не предназначен для хранения электричества на масштабах больших, чем несколько минут. Наоборот, система хранения энергии на базе гидронакопителя и гидротурбины позволяет практически неограниченное время хранить электричество в форме запасенной потенциальной энергии, однако для выхода на рабочий режим ей может потребоваться время от нескольких минут до часов. Поэтому создание универсального источника энергии, удовлетворяющего одновременно всем технологическим и функциональным требованиям и, при этом привлекательного с экономической точки зрения, вряд ли возможно. Из анализа выделенных выше преимуществ и недостатков основных концепций, использующихся для создания источников тока, можно достаточно четко выделить границы применимости для каждой из существующих ныне систем накопления и хранения энергии.

Проведем сравнительный анализ основных технологий накопления электроэнергии, последовательно сравнивая энергетические характеристики системы (удельных плотностях мощности и энергии), затем - технологические параметры (срок службы системы, циклируемость), и, наконец, опираясь на экономические оценки (стоимость создания и эксплуатации системы, цена за Вт · ч или кВт · ч или величина усредненной стоимости хранимой энергии

LCOS) [142]. Цель такого анализа – выявить наиболее перспективные технологии накопления электроэнергии для нужд распределенной энергетики.



Рис. 1.4 – Зависимость удельных плотности мощности от плотности энергии (диаграмма Рагони) для основных технологий накопления и хранения электрической энергии [163]

Один из общепринятых способов сравнения технологий хранения электроэнергии по основным энергетическим характеристикам – построение т.н. графика Рагони, впервые предложенного в работе [163] и отражающего зависимость удельной плотности мощности (измеряемой в Вт · кг⁻¹) от удельной плотности энергии (измеряемой в Вт · ч кг⁻¹) (см. рис. 1.4 и таблицу 1.1).

Рис. 1.4 наглядно демонстрирует деление основных технологий для запасаания электроэнергии по функциональным группам:

– энергонакопители, предназначенные для обеспечения бесперебойного питания и поддержания качества электроэнергии (Power Control), к которым предъявляются повышенные требования по удельной и пиковой мощности (до 1

МВт) и ко времени реакции на изменения параметров электросети в интервале от нескольких миллисекунд до секунды) при относительно слабых требованиях к энергоемкости, рассчитанной на полную разрядку системы за время до нескольких минут;

– накопители энергии, используемые для поддержания напряжения в сети при переключении электрогенерирующих устройств (Bridging Power) с полной мощностью в интервале от 1 кВт до 10 МВт (удельной мощностью от 10 Вт / кг) и энергоемкостью, рассчитанной на полную разрядку за время около 1 часа (удельной энергоемкостью в интервале от 10 Вт · ч и выше) при времени выхода на режим под нагрузкой порядка секунд;

– устройства длительного хранения энергии, используемые для замены основных генераторов энергии в течение длительного времени (Energy Management), мощностью от 1 кВт до десятков и сотен МВт, к которым предъявляются повышенные требования по энергоемкости, рассчитанной на полную разрядку за время от нескольких часов до дней, при относительно слабых требованиях по пиковой и удельной мощности и времени выхода на режим под нагрузкой, которое может достигать десятков минут.

Исходя из рис. 1.4 можно сделать выводы, что (1) в качестве устройств для обеспечения качества электроэнергии в сети и бесперебойного питания электропотребителей наилучшим образом подходят конденсаторы, суперконденсаторы и сверхпроводящие магниты, а также маховики и гироскопы; (2) в основе устройств для поддержания напряжения в электросети при переключении между различными системами энергообеспечения возможно использование источников тока, функционирующих по принципу гальванических элементов; (3) требованиям к устройствам для стационарного хранения энергии в течение длительного времени удовлетворяют гравитационные накопители энергии, гидронакопители, а также устройства, накапливающие энергию в форме сжатого под давлением воздуха. Благодаря конструкционным особенностям топливных элементов и проточных батарей, обеспечивающим возможность независимо масштабировать мощность и

энергоёмкость таких систем, последние успешно применяют как в энергосистемах поддержания напряжения группы (2), так и для длительного хранения электроэнергии, группы (3). Поскольку данная работа посвящена в первую очередь стационарным приложениям накопления и хранения электроэнергии для распределенных энергосетей, то дальнейший анализ в первую очередь будет сконцентрирован именно на этих функциональных группах.

Таблица 1.1 – Удельные плотности энергии и мощности для основных технологий накопления и хранения электрической энергии

Принцип работы источника тока	Гравиметрическая плотность энергии, Вт · ч/ кг⁻¹	Удельная плотность мощности, Вт / кг⁻¹	Источник
Электростатический конденсатор	0.01 – 0.1	$1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$	[164]
Суперконденсатор	1 - 75	$1 \cdot 10^3 - 1.4 \cdot 10^3$	[164, 165]
Сверхпроводящий магнит	0.5 - 30	$5 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^6$	[16, 166]
Гравитационный накопитель	0.1 – 0.5	0.5 – 1.5	[24, 167]
Гидроаккумулятор	0.2 – 0.5	0.5 – 5	[16, 168]
Пневмонакопитель	3 – 60	2 – 24	[139, 169]
Маховик	10 – 30	400 – 1500	[16, 170, 171]
Свинцово-кислотная батарея	33 – 42	80 – 300	[16, 169, 172, 173]
Никель-кадмиевая батарея	50 – 75	150 – 500	[16, 139, 169, 173]
Никель-металлогидридная батарея	60 – 70	200 – 1500	[139, 169, 173]
Серно-натриевая батарея	150 – 240	150 – 250	[16, 139, 169]
Никель-солевой аккумулятор	100 – 125	150 – 200	[16, 139, 169, 173]

Принцип работы источника тока	Гравиметрическая плотность энергии, Вт · ч/ кг⁻¹	Удельная плотность мощности, Вт / кг⁻¹	Источник
Литий-ионный аккумулятор	75 – 265	80 – 250	[16, 169, 173-175]
Топливный элемент с протонообменной мембраной	300 – 1000	4 – 675	[16, 139, 169, 176]
Метанольный топливный элемент	140 – 960	2 – 20	[169, 177]
Топливный элемент на основе расплава карбоната	100 – 610	8 – 36	[169, 178]
Твердооксидный топливный элемент	410 – 1500	10 – 80	[169, 178]
Ванадиевая проточная батарея	10 – 50	30 – 170	[16, 157, 169]
Железо-хромовая проточная батарея	5 – 25	22 – 116	[157]
Полисульфид-бромная проточная батарея	10 – 45	5 – 28	[179, 180]
Железо-титановая проточная редокс- батарея	10 – 50	14 – 74	[182, 278]
Органическая проточная редокс- батарея	10 – 40	1 – 100	[141]

Помимо требований к удельной энергоёмкости и мощности для приложений стационарного хранения энергии существенную роль играет масштабируемость технологии, а также ее надежность. Так, если минимальным требованиям к накопителям электроэнергии в распределенных энергосетях по основным параметрам – удельной энергоёмкости и мощности, согласно таблице 1.1, удовлетворяет большинство современных химических источников тока (вторичные источники тока, функционирующие по принципу гальванических

элементов, топливные элементы и проточные батареи), то требования по масштабированию энергосистем и их надежности в ходе эксплуатации накладывают существенные дополнительные ограничения на выбор технологии.

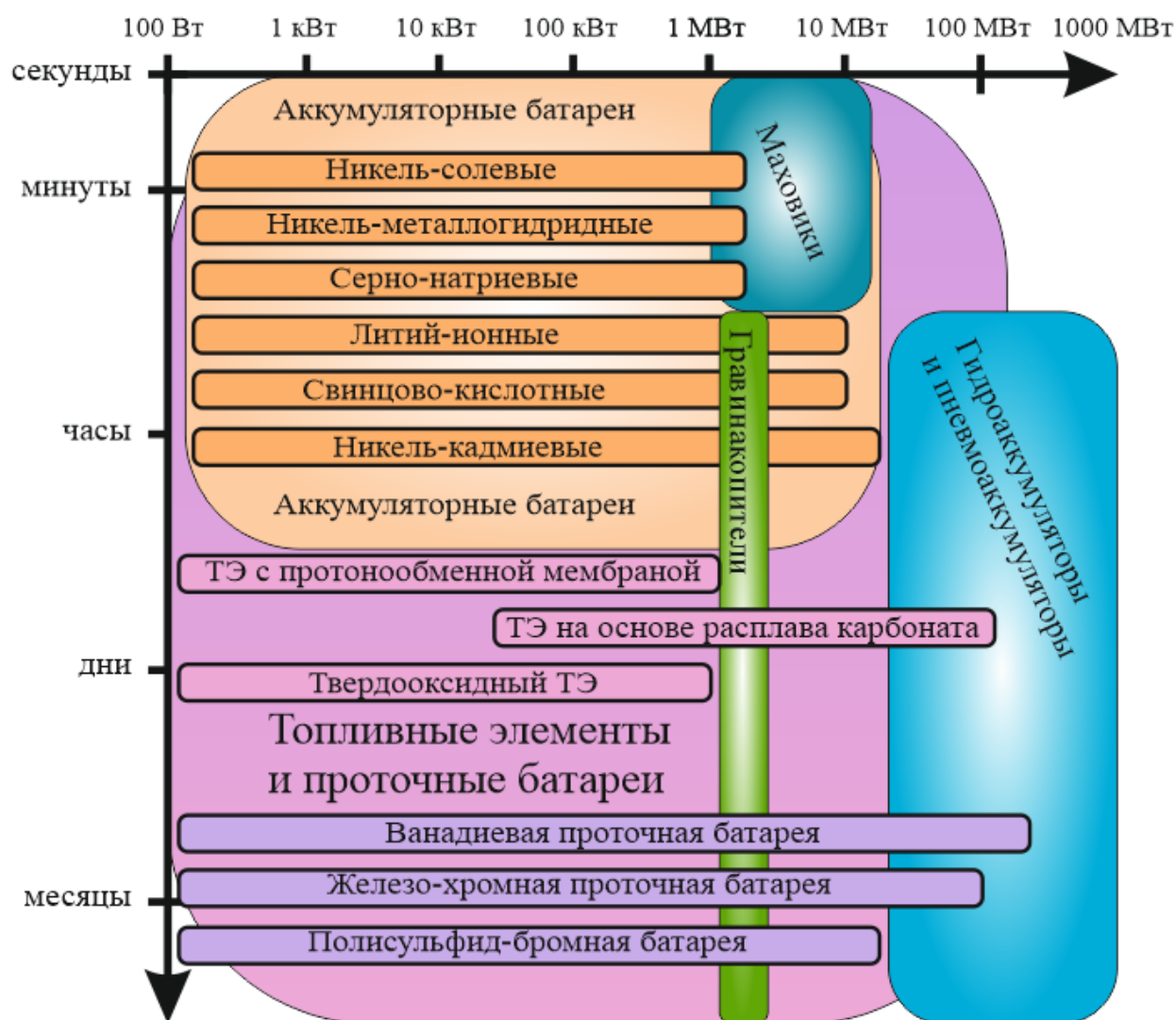


Рис. 1.5 – Характерные масштабы по времени хранения и объему запасаемой энергии для основных технологий энергосбережения

Результаты проведенного сравнения существующих технологий по совокупности технологических параметров (средней эффективности, общей энергоемкости для реальных прототипов систем, характерным интервалам времен хранения энергии, а также среднему сроку службы) представлены в таблице 1.2. Из перечня технологий исключены те системы, которые не достигли стадии введенных в эксплуатацию прототипов.

Также результат сравнения иллюстрирует рис. 1.5, на котором показано деление технологий хранения электроэнергии с точки зрения характерных масштабов по времени хранения и объему запасаемой энергии (суммарной энергоемкости системы).

В результате сравнения можно сделать вывод, что на масштабах энергосбережения в несколько десятков, сотен или тысяч МВт наиболее предпочтительны механические системы энергосбережения (гидроаккумуляторы и пневмонакопители), тогда как вторичные химические источники тока, функционирующие по принципу гальванических элементов, в том числе и литий-ионные аккумуляторы ограничены сверху пределом около 10 МВт. Проточные батареи и топливные элементы, благодаря разделению на разрядный блок и систему хранения реагентов (или в случае топливных элементов – использующих воздух в качестве окислителя), а также практически отсутствующему в таких системах саморазряду, наилучшим образом поддаются масштабированию по показателям мощности и энергоемкости (причем эти параметры можно варьировать независимо). Это позволяет занять этим системам максимально широкий интервал отмеченный на рис. 1.5 фиолетовым цветом, как по характерным временам энергосбережения – от минут до месяцев, так и по суммарной энергоемкости – прототипы таких систем демонстрируют энергозапас в масштабах от сотен Вт до сотен МВт (см. таблицу 1.2). Таким образом, для функциональных групп (2) и (3) с точки зрения совокупности потенциала по масштабируемости и надежности в широком интервале энергонакопителей от сотен Вт до сотен МВт наиболее привлекательными технологиями выглядят ванадиевые и железо-хромовые проточные батареи, различные типы топливных элементов, никель-кадмиевые и литий-ионные аккумуляторы, (принимая во внимание недавние инициативы по масштабированию литий-ионных источников тока на масштаб до 100 МВт [192]).

Таблица 1.2 – Сравнение масштабируемости, надежности и эффективности основных технологий накопления и хранения электрической энергии

Принцип работы источника тока	Средняя эффективность системы, %	Суммарная энергоёмкость (для введённых в эксплуатацию систем-прототипов), МВт · ч	Характерные времена хранения энергии	Средний срок службы, лет (количество циклов)	Источник
Гравитационный накопитель	70-80	0.1 – 3	1 – 24 ч и более	50	[24]
Гидроаккумулятор	70-87	100 – 3000	1 – 24 ч и более	30 – 60	[25, 26, 183]
Пневмонакопитель	70-89	50 – 300	1 – 24 ч и более	20 – 40	[16, 27, 28, 183]
Маховик	70-90	1 – 20	менее 15 мин	15 – 20	[16, 29, 183]
Свинцово-кислотная батарея	80-90	$1 \cdot 10^{-5} - 10$	неск. с – неск. дней	5 – 10 (200-1000)	[31, 32, 183]
Никель-кадмиевая батарея	60-80	$1 \cdot 10^{-5} - 30$	неск. с – неск. ч	10 – 15 (500-2500)	[39, 183]

Принцип работы источника тока	Средняя эффективность системы, %	Суммарная энергоёмкость (для введённых в эксплуатацию систем-прототипов), МВт · ч	Характерные времена хранения энергии	Средний срок службы, лет (количество циклов)	Источник
Никель-металлогидридная батарея	65-90	$1 \cdot 10^{-5} - 5$	неск. с – неск. ч	10 – 15 (1000-1800)	[43, 44]
Серно-натриевая батарея	75-90	$1 \cdot 10^{-5} - 5$	неск. с – до 10 ч	5 – 15 (2500-5000)	[50, 52-55]
Никель-солевой аккумулятор	75-90	$1 \cdot 10^{-5} - 5$	неск. с – неск. ч	5 – 15 (2500-4500)	[56-58]
Литий-ионный аккумулятор	75-92	$1 \cdot 10^{-5} - 10$	неск. с – неск. дней	5 – 15 (2000-5000)	[16, 70, 109, 110]
Топливный элемент с протонообменной мембраной	20-85	$1 \cdot 10^{-5} - 2$	неск. с – неск. месяцев	1 – 3	[184-186]

Принцип работы источника тока	Средняя эффективность системы, %	Суммарная энергоёмкость (для введённых в эксплуатацию систем-прототипов), МВт · ч	Характерные времена хранения энергии	Средний срок службы, лет (количество циклов)	Источник
Топливный элемент на основе расплава карбоната	70-80	1 – 100	неск. мин. – неск. месяцев	5 – 10	[118, 129, 130, 187]
Твердооксидный топливный элемент	60-85	$1 \cdot 10^{-5} - 1$	неск. мин. – неск. дней	2 – 5	[111, 118, 136, 137, 188]
Ванадиевая проточная батарея	65-85	$1 \cdot 10^{-5} - 200$	неск. с – неск. месяцев	10 – 20 (10000)	[150, 189]
Железо-хромовая проточная батарея	70-80	$1 \cdot 10^{-5} - 100$	неск. с – неск. месяцев	10 – 20	[7, 157-159]

Принцип работы источника тока	Средняя эффективность системы, %	Суммарная энергоёмкость (для введённых в эксплуатацию систем-прототипов), МВт · ч	Характерные времена хранения энергии	Средний срок службы, лет (количество циклов)	Источник
Полисульфид-бромная проточная батарея	70-80	$1 \cdot 10^{-5} - 12$	неск. с – неск. месяцев	5 – 15	[152, 161, 190, 191]

Таблица 1.3 – Сравнение стоимости мощности и энергии для перспективных накопления и хранения электрической энергии

Хим. система		Стоимость мощности, руб. кВт ⁻¹	Стоимость энергии, руб. кВт ⁻¹ · ч ⁻¹
Аккумуляторы	Свинцово-кислотные	175-600	150-400
	Никель-кадмиевые	150-1500	600-1500
	Литий-ионные	175-4000	500-2500
Топливные эл-ты	С протонообменной мембраной	1700-3100	1800-3100
	Расплав-карбонатные	2000-3000	1000-1300
	Твердооксидные	1250-1700	1300-1700
Проточные батареи	Ванадиевые	175-1500	150-1000
	Железо-хромовые	155-1400	140-1100

Немаловажную роль для внедрения технологий накопления и хранения электроэнергии играют показатели стоимости, а именно: стоимость мощности и энергии. Под стоимостью мощности, измеряемой в руб. кВт⁻¹, в общем случае, следует понимать цену за генерацию одного кВт с помощью энергоаккумулятора, созданного на основе соответствующей технологии, учитывающую все издержки на создание такой системы и не учитывающее стоимость ее обслуживания. Под стоимостью энергии, измеряемой в руб. кВт⁻¹ · ч⁻¹ – аналогичную величину, но за сбережение одного кВт · ч. Указанные показатели сильно зависят от общей энергоемкости электронакопителя: чем лучше

технология поддается масштабированию, тем меньше разброс по цене за один кВт или кВт · ч для электронакопителя с суммарной энергоемкостью и мощностью на масштабах кВт или МВт. Поэтому в нижеприведенной таблице 1.3 стоимостные показатели даны в виде интервалов, где большая стоимость соответствует большему масштабу [193-198].

Исходя из таблицы 1.3 по экономическим показателям, в расчете на широкое применение топливные элементы (как низко-, так и высокотемпературные) в целом существенно уступают конкурентным технологиям. Для низкотемпературных топливных элементов высокая стоимость обусловлена необходимостью использования платинового катализатора на катоде (и, в меньшей степени, – на аноде), а также дорогостоящей ионообменной мембраны-сепаратора. В целом, стоимость этих компонентов может в совокупности достигать до 50% от цены системы в целом [198, 199]. Высокотемпературные топливные элементы не нуждаются в использовании дорогостоящих катализаторов, однако необходимость использования дорогостоящих термостойких материалов и специальных элементов, герметизирующих конструкцию, также негативно отражается на экономических показателях для таких систем [124-127].

Среди вторичных источников тока, функционирующих по принципу гальванического элемента, по требованиям экологичности и безопасности из вышеуказанного списка следует исключить никель-кадмиевые батареи, из-за высокой токсичности кадмия [35-37]. Наконец, возвращаясь к таблице 1.1, можно сделать вывод, что проточные редокс-батареи на основе ванадия обладают лучшими показателями по энергоемкости и мощности, чем проточные системы на основе железа и хрома, при сравнимых экономических показателях [157].

В результате проведенного сравнения можно сделать вывод, что литий-ионные аккумуляторы перспективны для использования в энергонакопителях в интервале энергий приблизительно до 100 кВт, тогда как для энергонакопителей

на масштабе от 100 кВт и выше следует отдать предпочтение более дешевым свинцово-кислотным аккумуляторам и проточным батареям. При этом согласно таблице 1.2 свинцово-кислотные аккумуляторы обладают гораздо меньшей циклируемостью по сравнению с проточными системами, а также неспособны к глубокому разряду и длительному хранению энергии вследствие паразитных процессов, приводящих к саморазряду [16, 31, 32].

Таким образом, на интервале от сотен кВт до сотен МВт проточные батареи обладают рядом существенных преимуществ перед конкурирующими технологиями – долгий срок службы, хорошая циклируемость и возможность глубокого разряда без последствий, конструкционно независимое масштабирование энергоемкости и мощности, отсутствие саморазряда и химическая стабильность используемых реагентов могли бы служить залогом прекрасных перспектив для данной технологии в приложениях энергосбережения, как для накопителей энергии, используемых для поддержания напряжения в сети при переключении электрогенерирующих устройств (Bridging Power), так и в устройствах длительного хранения энергии, используемых для замены основных генераторов энергии в течение длительного времени (Energy Management) мощностью до сотен МВт.

Однако широкому распространению и коммерциализации проточных батарей в настоящее время препятствуют недостаточно эффективные энергетические показатели, в первую очередь малая энергоемкость используемых реагентов. Paul Zigouras, директор EPC Corporation, красноречиво обрисовал существующую ситуацию следующим образом: «Проточные батареи – великая идея, но, к сожалению, в настоящее время не существует жидкости, которая содержала бы в себе достаточное количество энергии. Лучшие образцы, доступные экспериментально, обладают всего лишь одной пятой от необходимой величины плотности энергии. Я полон надежд, однако полон и сомнений, что когда-либо будет открыта такая жидкость, которая сможет достичь необходимого уровня по энергии» [200].

Иными словами, необходимым условием для увеличения коммерческой привлекательности проточных редокс-батарей, является создание проточных систем с гораздо более эффективными энергетическими показателями при сохранении низкой стоимости и основных технологических характеристик, присущих таким системам.

Таким образом, можно заключить, что в настоящее время целый ряд технологий для создания современных химических источников тока активно и динамично развивается. Это обусловлено все большей их привлекательностью в качестве тех или иных вариантов прикладных решений задачи стационарного накопления и хранения электроэнергии для нужд распределенной энергетики. При этом темпы развития основных технологий энергосбережения показывают, что в последующие 5 лет технологический и экономический разрыв между технологиями традиционной и распределенной энергетики значительно сократится, что позволит осуществить переход от централизованной к децентрализованной модели энергосбережения на основе широкого внедрения ряда технологий для химических накопителей энергии. Однако, по совокупности таких параметров, как стоимость, технологичность и эффективность целевых электрохимических процессов, ни одна из представленных выше технологий не является в полной мере конкурентоспособной традиционной энергетике на сегодняшний день. Решение проблемы предлагается в рамках настоящей диссертационной работы путем перехода к гибриднему принципу конструирования источников тока: создав на основе концепций топливного элемента и проточной редокс-батареи гибридный электрохимический генератор на многоэлектронном водном окислителе – бромат-анионе, речь о котором пойдет в следующих главах.

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1 Гибридный принцип конструирования источников тока

На основании анализа, проведенного в главе 1, можно сделать вывод, что для ряда электрохимических систем наблюдается сильная асимметрия по показателям положительного и отрицательного электродов, приводящая к ситуации, когда фактически показатели эффективности системы в целом преимущественно определяются эффективностью только одного из процессов: катодного или анодного, по сути сводя задачу к оптимизации именно этого процесса. Для таких случаев история развития технологии преподает нам важный урок: если вы можете выделить слабое место в конструкции устройства – замените эту часть конструкции другой частью. Вы можете проиграть в производительности по какому-либо параметру, но данное изменение способно перевести устройство из разряда совершенно нефункциональных в разряд жизнеспособных с точки зрения функциональности устройств. Так в случае с литиевыми батареями в жертву был принесен вышеупомянутый металлолитиевый электрод, переход от которого в пользу литий-интеркалированного графита привел к 30% уменьшению в теоретической плотности энергии, но позволил создать батарею, обладающую долгим жизненным циклом.

В общем случае, естественное следствие указанного подхода – комбинирование конструкции и химии для катодной и анодной полужеек электрохимической системы таким образом, чтобы максимально уравновесить систему по показателям. При проведении такой оптимизации нет необходимости оставаться в рамках одной конструкции или принципа работы для источника тока: возможность комбинирования различных технологий – ключ к получению новых устройств накопления энергии, одновременно сочетающих в себе преимущества конденсаторов, гальванических или топливных элементов, проточных батарей и других технологий.

В настоящее время такой подход к созданию новых источников энергии используется повсеместно. Так увеличение энергоемкости обычного двойнослойного конденсатора за счет фарадеевского накопления энергии с участием обратимых окислительно-восстановительных электрохимических процессов в приповерхностном слое электродного материала лежит в основе нового типа электрохимических конденсаторов – суперконденсаторов [20-22, 201-206]. Сочетание различных химий гальванических элементов привело к появлению литий-серных аккумуляторов, обладающих выдающимися показателями по удельной энергоемкости – экспериментально достигнута величина более $500 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ [207-214]. Еще большие показатели по энергоемкости (сравнимые с энергоемкостью бензинового топлива) демонстрирует гибридный топливного элемента и литий-ионного аккумулятора – литий-воздушный аккумулятор, где генерация электрического тока происходит за счет окисления лития на аноде и восстановления кислорода из воздуха [215-224].

Несмотря на ряд затруднений связанных с использованием металлических анодов, выбором катализаторов и электролитов, метал-воздушные электрохимические источники – результат объединения идеи прокачки электролита сквозь систему и конструкции гальванического элемента – весьма перспективны, например, для транспортных энергетических приложений [225-234].

Попытки создания гибридных систем на основе проточных редокс-батарей обычно нацелены на увеличение их удельных показателей энергоемкости и мощности. Один из примеров такой гибридной проточной системы - цинк-бромная проточная редокс-батарея, где восстановление брома до бромида на катоде сопровождается анодным окислением металлического цинка. При этом реагенты хранятся в форме водного раствора брома и твердого цинкового покрытия, полученного методом гальванизации на поверхности проводящего электрода. Цинк-бромная батарея позволяет использовать только два резервуара (для электролитов) и демонстрирует показатели энергоемкости, сопоставимые со

свинцово-кислотными аккумуляторами [16, 235-243]. Аналоги цинк-бромных гибридных проточных систем – цинк-хлорная и цинк-цериевая батареи [244, 245].

2.2 Гибридные проточные батареи

Принцип комбинирования различных электрохимических подходов может сыграть решающую роль и для разрешения проблем традиционных топливных элементов, где можно пожертвовать "бесплатным окислителем" - кислородом из воздуха, заменив его другим реагентом, который будет транспортироваться вместе с системой (тогда как водородная реакция сохраняется на аноде), поскольку такая замена немедленно устраняет критические важные проблемы обычных топливных элементов: высокую стоимость системы, в связи с большой загрузкой платины, и недолговечность катода, в связи с растворением Pt катализатора в положительном интервале потенциалов относительно потенциала стандартного водородного электрода.

Однако адекватный выбор этого нового окислителя представляет крайне сложную задачу, поскольку соответствующая катодная реакция должна удовлетворять сразу многим требованиям. Она должна отвечать высокой плотности энергии, реакция должна быть кинетически быстрой для обеспечения высокой энергетической эффективности устройства, должна существовать возможность провести электроокисление продукта реакции - предпочтительно со стехиометрической регенерацией водорода (что сразу ликвидировало бы и актуальные для топливных элементов проблемы как отсутствия недорогого, устойчивого и "чистого" источника водорода, так и соответствующей инфраструктуры для него), все реагенты и продукты катодной реакции должны быть текучими, т.е. газами, жидкостями или высококонцентрированными жидкими растворами (проведение редокс-процесса в растворе является очевидным образом предпочтительным по сравнению с пастами и суспензиями, которые до сих пор не использовались ни в одной коммерчески выпускаемой проточной батарее), и т.д.

Существует большое число редокс-превращений, имеющих требуемый уровень плотности энергии. Их характерной чертой является водородная реакция на аноде и многоэлектродный процесс на катоде. Однако необходимость удовлетворить одновременно еще и другим необходимым условиям (прежде всего, быстрая кинетика катодного процесса, большая растворимость реагентов и продуктов, их анионная природа и т.д.) сразу исключают большинство таких кандидатов. На основании ряда работ, можно сделать вывод, что одними из наиболее перспективных систем являются водород-галогеновые гибридные проточные батареи, в первую очередь благодаря быстрой, обратимой кинетике, которая приводит к отличной производительности системы и использованию недорогих реагентов [7, 10, 138, 246-260].

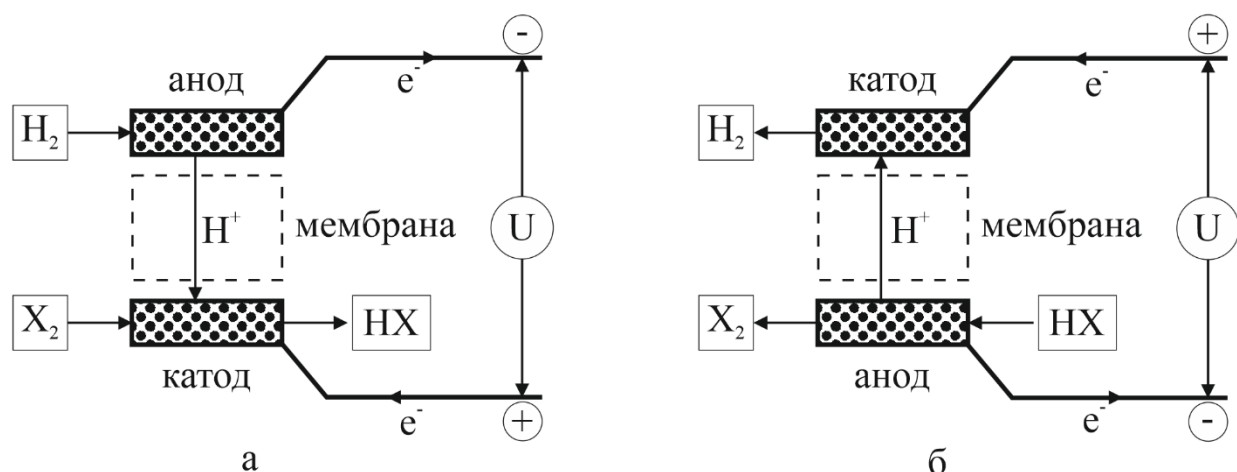
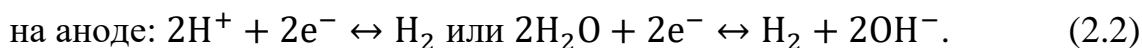


Рис. 2.1 – Схематическое устройство водородно-галогеновой проточной батареи с протон-обменной мембраной в качестве сепаратора: а – процесс разряда батареи; б – режим зарядки батареи

На рис. 2.1 схематически изображена водород-галогеновая гибридная проточная батарея. В качестве реагентов используются галоген-окислитель X_2 (например, Br_2 , Cl_2 или I_2) в форме водного раствора и восстановитель – водород (H_2). Разность потенциалов между галогеновым и водородным электродами U равна ЭДС (от 0.54 В для I_2 до 1.4 В для Cl_2) при разомкнутой внешней цепи, меньше ЭДС в режиме разряда (рис. 2.1 а) и больше ЭДС в режиме зарядки

батареи (рис. 2.1 б). Следует отметить, что не рассматриваемый здесь F_2 обладает наибольшей разностью потенциалов относительно стандартного водородного электрода (3,05 В) однако в силу технологических трудностей при выделении газообразного фтора из смеси газов, его использование неоправданно из энергетических соображений и проблемы совместимых с этим реагентом материалов.

При разряде реагенты – окислитель X_2 в водной фазе и восстановитель H_2 в виде газа – поступают из своих резервуаров, соответственно, на катод и анод, где происходят реакции (слева направо – режим заряда, справа налево – разряда):



Общая химическая реакция имеет вид:



Протоны от анода проходят через мембрану в католит (раствор в контакте с катодом), состав которого изменяется внутри разрядного устройства с X_2 на HX , и раствор HX поступает в соответствующий резервуар. При зарядке батареи все эти процессы происходят в обратную сторону.

Наиболее перспективные галогены, которые можно использовать в качестве окислителя в такой системе, – это Cl_2 и Br_2 , т.к. стандартные потенциалы соответствующих окислительно восстановительных пар у этих веществ наибольшие (1.36 В и 1.09 В, соответственно для Cl_2 / Cl^- и для Br_2 / Br^-). В последнее время интерес исследователей в основном сместился в сторону водородно-бромной системы в силу ее более высокой удельной мощности при voltaической эффективности системы более 90%, а также большей растворимости окислителя в водном растворе и меньшем давлении паров.

Серьезный недостаток водородно-галогеновых систем на основе хлора и брома – сильная токсичность и коррозионная активность галогенового окислителя, концентрированный раствор которого необходимо хранить в резервуаре. Другое ограничение для данных систем – опасность деградации

каталитического слоя на отрицательном электроде из-за кроссовера галогенов сквозь сепаратор. Последний должен не только обеспечивать высокую селективность, но и обладать малым внутренним сопротивлением, чтобы не ограничивать общую производительность ячейки.

Переход от традиционных проточных редокс-батарей на основе ванадия к водород-бромной гибридной химии привел к значительному росту удельных показателей мощности в проточных системах. На сегодняшний день для H_2 / Br_2 системы экспериментально продемонстрированы удельные показатели по мощности $1.4 - 1.5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$ [250, 261], тогда как для ванадиевых проточных редокс-батарей наибольшая пиковая мощность, достигнутая в лабораторных условиях, по разным источникам колеблется от 0.4 до $1.3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$ [262].

В настоящее время, в ванадиевых проточных батареях используется жидкий электролит, концентрация ванадия в котором обычно лежит в интервале $1.5 - 2$ моль / л [7, 143, 144, 152], отвечающий удельной энергии системы от 20 до $50 \text{ Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$ [16, 157, 169]. Предприняты отдельные попытки увеличить содержание ванадия в растворе до 3M путем добавления стабилизирующих агентов в пересыщенные растворы ванадия [14, 263], что позволяет увеличить энергоемкость таких батарей еще на $40-90\%$.

Концентрация насыщенного раствора брома в воде при нормальных условиях – около 0.21 моль / л [264]. В водород-бромных системах обычно используют смесь растворенного в воде брома и бромистоводородной кислоты (до 8 моль / л) [261], что позволяет достичь энергоемкости около $170 \text{ Вт} \cdot \text{ч кг}^{-1}$ [265], все еще значительно меньшей, чем, например, для литий-ионных аккумуляторов.

Таким образом можно сделать вывод, что несмотря на перспективные показатели по удельной мощности, как соединения на основе ванадия, так и галогены, демонстрируют недостаточную растворимость в воде, что приводит к ограничениям по величине удельной энергоемкости, достижимой в проточных батареях на основе этих реагентов.

2.3 Водородно-броматная проточная батарея

Решение проблемы недостаточной энергоемкости водородно-галогеновых проточных батарей было предложено в 2015 году Ю.В. Толмачевым в работе [266] – отказаться от использования растворенных галогенов в пользу нового семейства водных многоэлектронных окислителей – растворов галогеновых оксокислот.

В качестве перспективного объекта исследования в работе [266] выступает бромат лития LiBrO_3 , который должен превращаться на катоде в бромид лития LiBr . Благодаря очень высокой растворимости обоих веществ в воде (согласно работе [266] даже при комнатной температуре концентрация насыщенного раствора бромата лития составляет около $9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а бромида – более $10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и переносу 6 электронов на один затраченный бромат-ион данной реакции соответствуют очень высокие плотности заряда, более $1000 \text{ А} \cdot \text{ч кг}^{-1}$ [266], которые более, чем на порядок, превышают аналогичные показатели для других окислительно-восстановительных систем, предложенных к настоящему времени для использования в проточных редокс-батареях, включая водород-бромную ($\text{H}_2 - \text{Br}_2$) систему.

Другие достоинства данного окислителя, упомянутые в работе [266], экспериментально опирающейся на наработки [267], – его долговременная химическая стабильность (при не очень низких pH), низкая токсичность реагента и продукта, отсутствие химических элементов, количество которых на Земле ограничено, коммерчески малодоступных или экологически вредных, низкая стоимость единицы вырабатываемой электрической энергии (за счет как относительно недорогого реагента, так и отсутствия дорогостоящих катализаторов для катодной реакции, в частности, благородных металлов), низкие токи его саморазряда на электроде, отсутствие пожаро- и взрывоопасности.

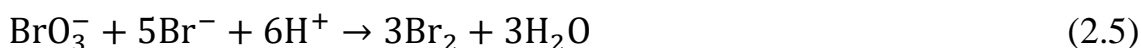
Также помимо бромата лития, весьма перспективным представляется использование коммерчески доступного бромата натрия, обладающего растворимостью в воде до 2 моль · л⁻¹ [266].

Причина, по которой бромат-анион (как и другие оксогоалогенат-ионы) не привлекал внимания для применений в электрохимической энергетике ранее, – его низкая электрохимическая активность: на всех изученных электродах, включая благородные металлы, реакция его прямого электровосстановления протекает с высокой скоростью при столь высоких перенапряжениях, что ее использование на катоде для производства электрической энергии становится бессмысленным.

Согласно фундаментальной идее Ю.В. Толмачева [266] высокие скорости восстановления бромат-иона могут быть достигнуты благодаря редокс-медиаторному катализу за счет сочетания обратимой даже на электродах без дорогостоящих катализаторов реакции восстановления брома



с гомогенным процессом конпропорционирования внутри фазы раствора



который проходит необратимо при достаточно высокой кислотности раствора. В результате циклического повторения этих реакций происходит превращение бромат-аниона в бром, последний накапливается в объеме раствора и превращается в бромид-анион вновь участвуя в реакции (2.4), и, тем самым, замыкая электрохимический цикл.

Теоретическое исследование справедливости этой идеи было начато в работе [268] для простейшего случая одномерного транспорта реагентов и продуктов через диффузионный приэлектродный слой в стационарных условиях для вращающегося дискового электрода. В рамках используемой в работе [268] модели неподвижного слоя Нернста [269, 270], предполагается что за пределами приэлектродного диффузионного слоя толщины z_d концентрации всех реагентов в системе постоянны и равны своим объемным значениям за счет

мгновенного конвективного перемешивания, тогда как внутри диффузионного слоя массоперенос осуществляется только за счет диффузии. Для ВДЭ толщина диффузионного слоя z_d является одинаковой для всех точек его поверхности, так что диффузионный транспорт в этом случае является одномерным, что чрезвычайно перспективно для получения аналитических решений для закономерностей транспорта реагентов в такой системе.

Было предсказано, что сочетание реакций (2.4) и (2.5) может приводить к радикальному изменению закономерностей прохождения процесса, в частности, наличие минимума и максимума у "максимального тока", который может проходить через систему (при достаточно большом отрицательном потенциале), в зависимости от толщины диффузионного слоя, которые разделены областью *аномальной* зависимости между этими характеристиками, где максимальный ток очень резко растет при *увеличении* толщины диффузионного слоя, т. е. при более слабой конвекции. При достаточно больших величинах толщины диффузионного слоя было предсказано приближение максимального тока к формально введенному предельному диффузионному току восстановления бромата, несмотря на отсутствие электроактивности бромата на электроде. Теоретические оценки позволили ожидать прохождения тока очень большой интенсивности (порядка 1 А см^{-2}) при высоких концентрациях бромат-аниона в растворе.

2.4 Постановка задачи

Выводы, сделанные в работах [266, 268], продемонстрировали чрезвычайную перспективность растворов галогеновых оксокислот для возможного их использования в качестве окислителей в высокоэнергоемких и мощных источниках тока, работающих по принципу проточных редокс-батарей, для широкого круга приложений.

Экспериментальные свидетельства работы [266] носят скорее предварительный характер и оставляют широкий ряд вопросов касательно закономерностей протекания рассматриваемых электрохимических процессов.

При этом аналитические выкладки теории, предложенной в работе [268] и обосновывающие сделанные предположения, ограничены лишь простейшим частным случаем для одномерной модельной системы и не могут претендовать на универсальность. Предсказывая чрезвычайно интересный качественный эффект, – наличие аномальной зависимости для величины плотности тока как функции интенсивности конвективного перемешивания раствора в сочетании с резким ростом величины плотности тока на порядки, – данная модель оставляет без должного внимания области применимости основных приближений, лежащих в ее основе. В этом контексте вызывает интерес как качественное, так и количественное сравнение предсказаний этой модели с экспериментальными данными, а также с результатами численного моделирования, при попытке решить соответствующую транспортную задачу в общем случае, не прибегая к приближениям или обобщениям для получения аналитического, но приближенного, решения. Должного внимания требуют исследования влияния состава объема раствора на целевые электрохимические процессы: эффекты варьирования как концентрации окислителя, так и кислотности электролита, рассмотрение не только случая избытка ионов гидроксония, но и, ситуации (гораздо более близкой к реальным приложениям), когда в избытке по сравнению с кислотой находится окислитель (бромат-анион), обеспечивая тем самым наибольшую плотность энергии в системе при минимально необходимой кислотности среды.

Отдавая должное простоте и удобству используемой в работе [268] модели неподвижного слоя Нернста, следует однако учитывать, что один из наиболее неожиданных результатов, полученных в работе [268] – наличие аномального поведения зависимости плотности тока в системе как функции конвективного перемешивания раствора, требует более аккуратного учета влияния конвекции в системе, нежели, как это сделано в рамках модели Нернста.

Следует заметить, что использование данной модели для системы с несколькими реагентами приводит к возникновению фундаментальной

неопределенности в выборе коэффициента диффузии D при расчете толщины диффузионного слоя z_d по формуле Левича [271], справедливой для вращающегося дискового электрода:

$$z_d = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}, \Omega = \left(\frac{2\pi}{60}\right) f [\text{об. мин}^{-1}], \quad (2.6)$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, Ω – скорость вращения вращающегося дискового электрода, связанная с частотой f , измеряемой числом оборотов в минуту. Действительно, в случае одновременного присутствия в растворе молекулярного брома (Br_2), бромид-аниона (Br^-), бромат-аниона (BrO_3^-) и протонов (H^+) в форме ионов гидроксония (H_3O^+), возникает неопределенность какой из коэффициентов диффузии из перечня указанных реагентов выбрать в качестве D .

Наконец, представляет интерес изучение процесса электровосстановления бромат-аниона и в других системах, помимо вращающегося дискового электрода, например, на микроэлектродах сферической или дисковой формы, для которых возможны как постановка и решение соответствующей одномерной (в силу осевой симметрии такой системы) транспортной задачи аналитическими методами, так и выполнение экспериментальных или численных исследований.

Также помимо модельных систем, удобных для выявления транспортных закономерностей целевых электрохимических процессов, крайне важна постановка экспериментов в реальных проточных системах в целях создания лабораторного образца мембранно-электродного блока для проточной водородно-броматной редокс-батареи.

Таким образом, представленные экспериментальные и аналитические свидетельства сделали актуальным проведение последовательного детального теоретического и экспериментального исследования закономерностей процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств молекулярного брома для различных составов раствора и устройства системы.

Цель такого исследования, выполненного в рамках настоящей диссертационной работы, – не только получение ответов на поставленные выше вопросы, но и формирование аналитической и экспериментальной методологии исследования электрохимических процессов, лежащих в основе функционирования нового типа источников тока – водородно-броматных проточных редокс-батарей.

2.5 Предварительные результаты

В таком контексте особый интерес перед началом систематического исследования представляет качественная экспериментальная проверка теоретических предсказаний работы [268] относительно: (1) необычной зависимости величины плотности тока j^{\max} , максимально достижимой в системе при фиксированном составе раствора (далее, «максимальной плотности тока») от толщины диффузионного слоя z_d (определяемой условиями конвективного движения электролита, т.е. скоростью вращения электрода) в стационарных условиях при одномерном транспорте веществ, в частности, существование "аномальной области", в которой максимальный ток резко (на несколько порядков по величине) растет при увеличении толщины диффузионного слоя (т.е. уменьшении скорости вращения электрода); (2) существования области толщин диффузионного слоя, внутри которой j^{\max} проходит через максимум при определенной толщине слоя, а также наличие еще одной области толщин диффузионного слоя, где максимальный ток становится близким по величине к предельному диффузионному току разряда бромата, т.е. достигает очень больших величин в достаточно концентрированных растворах бромата.

Для проведения этих исследований был использован метод вращающегося дискового электрода, позволяющий считать диффузионный транспорт в системе одномерным внутри диффузионного слоя, толщина которого z_d связана формулой Левича (6) со скоростью вращения электрода Ω , которая связана непосредственно с частотой вращения электрода f (об/мин или об/сек). Таким

образом, экспериментальное исследование процесса восстановления бромата в сильноокислых растворах при различных составах раствора на ВДЭ с его равнодоступной поверхностью позволяет осуществить проверку адекватности этой теоретической концепции, что будет в дальнейшем представлять базу для описания процессов, протекающих внутри проточной ячейки на основе бромата в качестве окислителя.

В экспериментальной работе были использованы потенциостаты Элинс Р-45Х и Autolab PGSTAT302N, ротатор, вращающийся диск с кольцом и электрохимическая ячейка Pine Instruments. Часть измерений проведена с помощью установки ВДЭ, изготовленной в лаборатории, и имеющей более ограниченный диапазон скоростей вращения.

Для приготовления электролитов использовались трижды дистиллированная вода, реактивы NaBrO_3 , KBr (Sigma-Aldrich), фосфорная и серная кислоты квалификации о.с.ч. Непосредственно перед измерениями из электролита удаляли растворенный кислород продувкой аргона чистотой не менее 99,999%. Диск электрод из стеклоуглерода Pine Instruments имел рабочую площадь 0,196 см². Потенциал электрода измеряли с помощью насыщенного хлоридсеребряного электрода, отделенного от рабочего электролита двумя диафрагмами из спеченного пористого стекла. В качестве материала ВДЭ был выбран стеклоуглерод, так как наиболее вероятным материалом катода создаваемой проточной батареи являются углеродные материалы (войлок, бумага, ткань).

Вольтамперограммы восстановления бромата при различных скоростях вращения ВДЭ измеряли при комнатной температуре наложением серии скачков потенциала с измерением тока после стабилизации его значений (в последние 2 с из 10 с между скачками потенциала, рис. 2.2). Измерения проводились в растворе бромат-аниона концентрации 0.5 моль / л с серной кислотой концентрации 1 моль / л.

Следует заметить, что при обратной развертке потенциала наблюдался гистерезис кривых в области потенциалов смешанной кинетики, т.е. в области резкого изменения плотности тока с потенциалом. Гистерезис, вероятно, связан с процессами адсорбции/десорбции оксоанионов, бромид-иона и брома на поверхности электрода, влияющими на скорость электрохимической стадии восстановления бромат-аниона. В области предельных токов гистерезис был несущественным, так как при этих потенциалах кинетика процесса определяется скоростью массопереноса и химической реакции в реакционном слое электролита, не зависящих от состояния поверхности электрода.

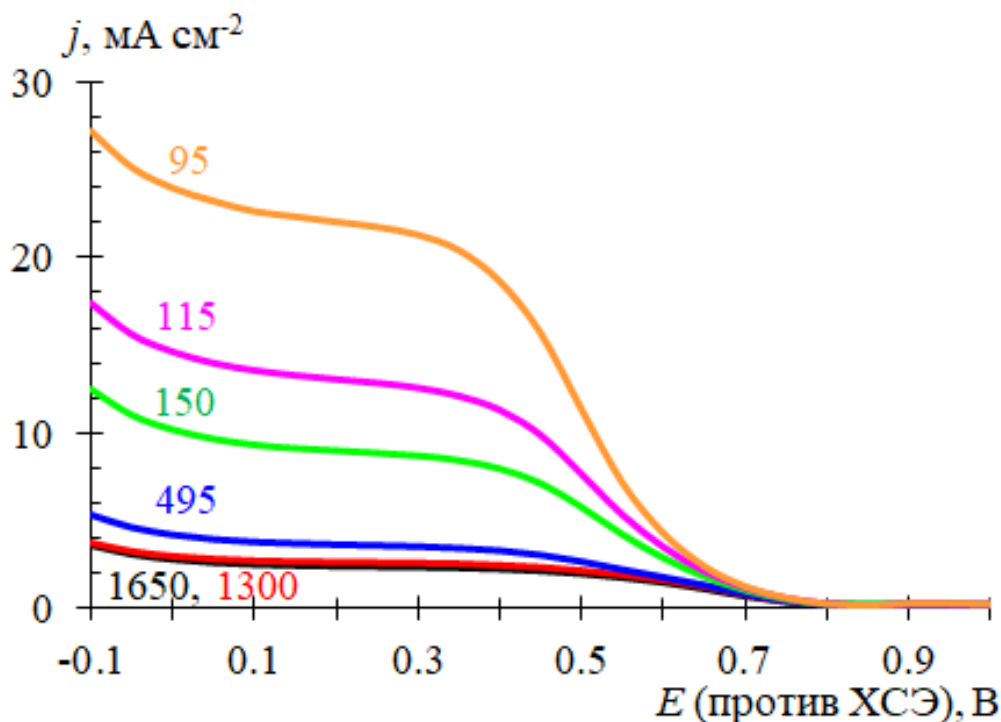


Рис. 2.2 – Набор квазистационарных вольтамперограмм для различных частот вращения ВДЭ (указаны на рисунке в об/сек), измеренных при ступенчатом изменении потенциала. Состав раствора: 1 М H_2SO_4 + 0.5 М NaBrO_3

Из рис. 2.2 следует, что максимальная плотность тока j^{\max} , отвечающая платообразному участку, демонстрирует аномальную зависимость от скорости вращения ВДЭ, т.е. она резко растет при уменьшении скорости вращения – в

соответствии с предсказаниями работы [268]. Таким образом можно сделать вывод о том, что теоретические предсказания работы [268] относительно существования аномальной области для указанной зависимости подтверждены экспериментально.

Как было показано выше в кислых растворах электровосстановление бромат-аниона протекает через образование промежуточного продукта – частицы Br_2 . Процесс является автокаталитическим, скорость процесса определяется скоростью рН зависимого конпропорционирования бромат-аниона и бромид-аниона с образованием Br_2 по реакции (2.5). Согласно литературным данным, кинетика конпропорционирования бромат- и бромид-анионов зависит не только от концентраций этих ионов, но и от концентрации протонов в электролите [272-278]. Таким образом, прежде чем приступать к изучению концентрированных растворов бромат-аниона и кислоты, отдельного внимания требует вопрос минимально возможной для проведения необратимой реакции конпропорционирования кислотности среды.

Детальные исследования кинетики восстановления бромат-аниона были проведены в растворах серной кислоты (сильная кислота) и фосфорной кислоты (кислота средней силы) различной концентрации (подробнее см. главу 3). Эксперименты, проведенные в разбавленных растворах этих кислот и в растворах слабых кислот (уксусная кислота) показали, что восстановление бромат-аниона в этих средах практически не происходит из-за низкой скорости рН зависимой реакции конпропорционирования. Поэтому такие среды не представляют интереса для использования бромата в качестве окислителя на катоде проточной батареи. Кроме того, увеличение концентрации серной или фосфорной кислоты приводит к уменьшению влияния электромиграции на транспорт бромат-аниона благодаря тому, что кислота выступает в качестве фонового электролита.

Прежде чем приступать к изучению концентрированных растворов бромата и кислоты, в которых ожидается, что величина максимального тока становится

близкой по величине к предельному диффузионному току разряда бромат-аниона, были проведены контрольные эксперименты по измерению зависимости предельного тока восстановления брома (в отсутствие бромат-аниона) от скорости вращения. Согласно уравнению Левича [271, 280], скорость доставки реагирующих частиц к поверхности ВДЭ пропорциональна квадратному корню из скорости вращения диска, что и приводит к формуле (2.7).

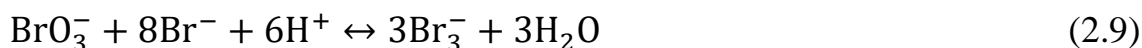
для плотности предельного тока $j_{\text{Br}_2}^{\text{lim}}$:

$$j_{\text{Br}_2}^{\text{lim}} = I_{\text{Br}_2}^{\text{lim}}/S = 0.62nFC^0D_{\text{Br}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (2.7)$$

где $I_{\text{Br}_2}^{\text{lim}}$ – полный предельный катодный ток со всей поверхности электрода, n – число электронов, участвующих в реакции (согласно реакции (2.4) $n = 2$ для брома), F – число Фарадея, S – площадь дискового электрода (см^2), C^0 – концентрация разряжающихся частиц (брома) в объеме раствора ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$), D_{Br_2} – коэффициент диффузии этих частиц ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), ω – скорость вращения ($\text{радиан} \cdot \text{с}^{-1}$), ν – кинематическая вязкость ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). В присутствии избытка бромидов растворенный бром существует в электролите, главным образом, в виде иона Br_3^- . Электрохимическое восстановление брома в этом случае осуществляется по реакции:



Эта реакция является быстрой, ее ток обмена на стеклоуглероде составляет около $40 \text{ мА} \cdot \text{см}^2$ [281]. Бром был введен в электролит добавлением заданного количества NaBrO_3 к кислому раствору, содержащему избыток KBr , что привело к быстрой реакции в объеме раствора:



На рис. 2.3 а приведено несколько вольтамперограмм, измеренных при различных скоростях вращения ВДЭ. На рис. 2.3 б приведена зависимость плотности предельного тока восстановления брома в координатах $j^{\text{lim}}(f^{1/2})$, где f – скорость вращения ВДЭ ($\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Как следует из рис. 2.3 б, зависимость плотности предельного тока восстановления брома от скорости вращения хорошо описывается уравнением Левича, о чем свидетельствуют также и численные расчеты предельного тока по этому уравнению (значения коэффициента диффузии иона Br_3^- для этого расчета были взяты из работы [282]). Рис. 2.3 б демонстрирует нормальную зависимость плотности предельного тока j^{lim} от частоты вращения f : монотонный спад тока при уменьшении f .

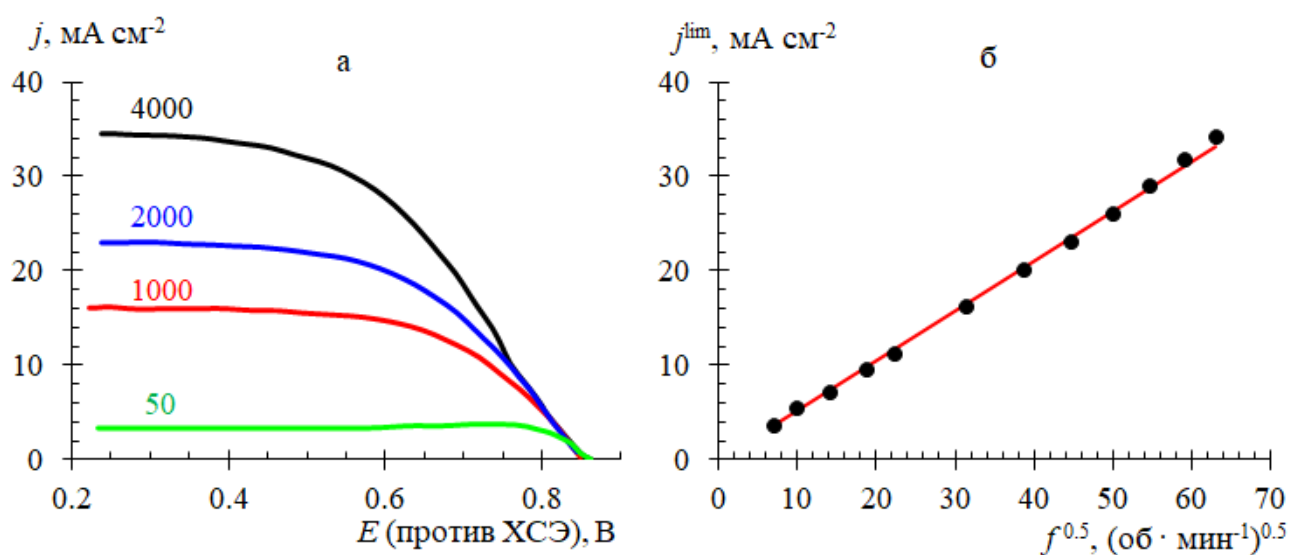


Рис. 2.3 – (а) Вольтамперограммы, измеренные на ВДЭ из стеклоуглерода при различных скоростях вращения в 3,4 М H_3PO_4 + 0.2 М KBr + 0.02 М NaBrO_3 ; (б)

Зависимость предельного тока восстановления брома от скорости вращения ВДЭ

Проведение аналогичных экспериментов для концентрированных растворов бромат-аниона в кислоте приводит к значительно более сложной зависимости величины максимального тока от скорости вращения ВДЭ.

Для процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств молекулярного брома, согласно работе [268], ожидается существование области толщин диффузионного слоя z_d (а, следовательно, интервала частот вращения f), внутри которой максимальный

ток j^{\max} проходит через максимум и при этом сопоставим с *формально введенным* предельным диффузионным током разряда бромат-аниона $j_{\text{BrO}_3^-}^{\text{lim}}$, *если бы бромат был электроактивен на электроде*. Расчет этой величины можно провести, используя определение диффузионного тока, как потока электронов (с обратным знаком) по Фику:

$$j_{\text{BrO}_3^-}^{\text{lim}} = nFD_{\text{BrO}_3^-} \text{grad}(C_{\text{BrO}_3^-}), \quad (2.10)$$

Которая для одномерного случая в рамках неподвижного слоя Нернста согласно [271] может быть представлена, как функция z_d (или f):

$$j_{\text{BrO}_3^-}^{\text{lim}} = nFD_{\text{BrO}_3^-} C^0 / z_d, \quad (2.11)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции (при прямом восстановлении бромат-аниона до брома $n = 5$), F – число Фарадея, C^0 – концентрация разряжающихся частиц (бромат-аниона) в объеме раствора (моль · см⁻³), $D_{\text{BrO}_3^-}$ – коэффициент диффузии этих частиц (см² · с⁻¹), известный из [282]. Согласно (2.11) в условиях достаточно кислой среды для концентраций бромат-аниона ~ 1 моль / л величина $j_{\text{BrO}_3^-}^{\text{lim}}$ может достигать значений ~ А · см² в определенной области толщин диффузионного слоя z_d (соответствующем интервале частот f).

Экспериментальные измерения проводили для фиксированной концентрации бромата натрия 0,5 М NaBrO₃, растворенного в кислом водном растворе фосфорной кислоты. Концентрацию кислоты варьировали от 3.4 М до 8 М. Источники используемых реактивов, оборудование и методика проведения эксперимента аналогичны, описанной выше для случая электровосстановления брома.

На рис. 2.4 для четырех значений концентраций фосфорной кислоты (3.4 М, 5 М, 6.5 М и 8 М) представлены зависимости максимальных токов восстановления для 0,5 М NaBrO₃ от скорости вращения дискового электрода. Каждой точке данной зависимости соответствует вольтамперограмма, где для фиксированной скорости вращения получена величина максимального тока,

соответствующая выходу зависимости плотности тока от величины потенциала «на плато» (по аналогии с рис. 2.2), т.е. переходу в режим предельного диффузионного тока, когда его величина в системе контролируется диффузионным транспортом реагента из объема раствора к электроду, но не кинетическими ограничениями.

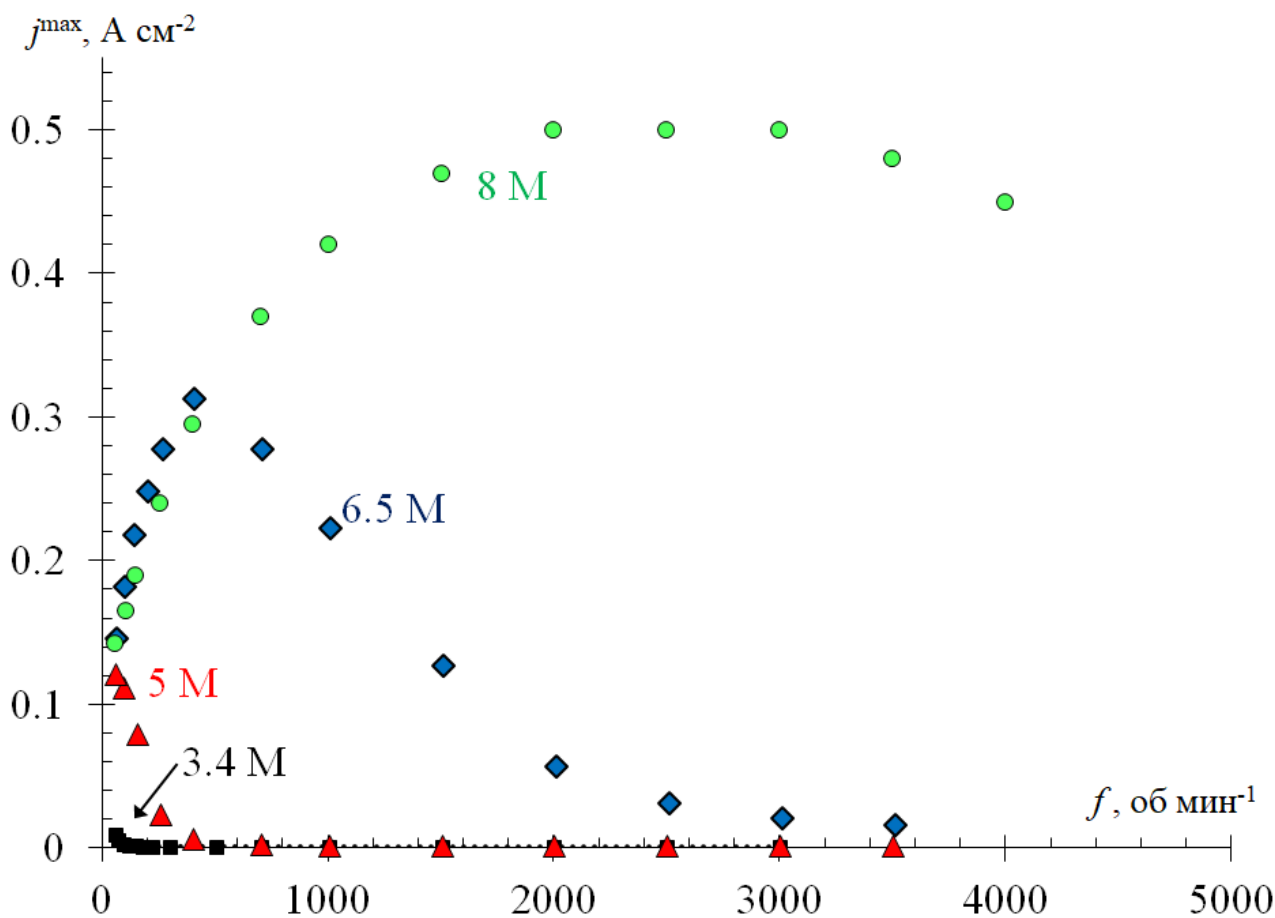


Рис. 2.4 – Экспериментальные данные зависимости плотности максимального тока j^{\max} от частоты вращения f вращающегося дискового электрода для процесса электровосстановления бромата натрия (концентрация $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3$) в четырех растворах фосфорной кислоты с концентрациями: $3,4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (черные квадраты), $5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (красные треугольники), $6,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (синие ромбы), $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (зеленые кружки)

Как следует из рис. 2.4, зависимость плотности максимального тока j^{\max} от частоты вращения f вращающегося дискового электрода действительно, как и предсказывает [268], проходит через максимум, наблюдаемый в интервале частот вращения 300-500 об · мин⁻¹ для концентрации 6.5 моль · л⁻¹ H₃PO₄ и в интервале частот вращения 1500-3500 об · мин⁻¹ для концентрации 8 моль · л⁻¹ H₃PO₄. Для меньших концентраций кислоты (менее 5 моль · л⁻¹) зависимость демонстрирует аномальную область роста величины плотности тока при уменьшении частоты вращения дискового электрода.

При этом сравнение зависимостей, приведенных на рис. 2.4, показывает чрезвычайно сложное поведение: например, налицо сильное воздействие увеличения концентрации кислоты на форму зависимости и на величины наблюдаемых токов для электровосстановления бромат-аниона. Так при скорости вращения ВДЭ 3000 об · мин⁻¹ увеличение концентрации фосфорной кислоты от 3.4 М до 8 М, т.е. в 2.4 раза увеличивает величину тока восстановления бромата j^{\max} от 0.9 мА · см⁻² до 0.5 А · см⁻², т.е. более, чем в 500 раз.

Таким образом, проведенные предварительные экспериментальные исследования по крайней мере на качественном уровне подтверждают основные предсказания работы [268] и доказывают экспериментальную возможность восстановления бромат-аниона на углеродном электроде в кислой среде с высокой плотностью тока при умеренных перенапряжениях. Тем не менее зависимость максимального тока от скорости вращения ВДЭ для такой системы демонстрирует весьма сложное поведение, а также чрезвычайно сильно зависит от концентрации кислоты и, как будет показано в следующей главе, других параметров системы, например, концентрации бромат-аниона.

Выводы

1. Продемонстрирована перспективность гибридного подхода к созданию источников тока для нужд распределенного энергосбережения, в частности обозначены перспективы использования растворов галогеновых оксокислот в качестве окислителей для высокоэнергоемких и мощных источников тока, работающих по принципу проточных редокс-батарей, для широкого круга приложений.

2. Проведены предварительные экспериментальные исследования с целью проверки основных теоретических предсказаний работы [268] для процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде.

3. Для случая вращающегося дискового электрода экспериментально подтверждена необычная форма зависимости величины максимальной плотности тока j^{\max} от толщины диффузионного слоя z_d в стационарных условиях при одномерном транспорте веществ.

4. Экспериментально показано существование области толщин диффузионного слоя, внутри которой j^{\max} проходит через максимум при определенной толщине слоя, а также наличие еще одной области толщин диффузионного слоя, где максимальный ток становится близким по величине к предельному диффузионному току разряда бромата, т.е. достигает очень больших величин в достаточно концентрированных растворах бромата.

5. Несмотря на то, что первичные экспериментальные данные позволяют ожидать высоких плотностей тока разряда в каналах проточной батареи, работающей на основе исследуемого процесса, для создания такой системы и оптимизации гидродинамических условий ее функционирования необходимо проведение систематического анализа процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде аналитическими, численными и экспериментальными методами. Методология и результаты этого исследования изложены в следующей главе настоящей диссертационной работы.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

3.1 Электровосстановление бромат-аниона через медиаторный каталитический механизм (ЕС')

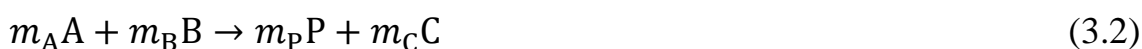
3.1.1 Описание системы

Если кинетика гетерогенной реакции электровосстановления анионов недостаточно быстра в силу малой каталитической активности катода или даже, если в приемлемом интервале потенциалов такая реакция не протекает вообще без значительного перенапряжения (как в случае электровосстановления бромат-аниона), то известным способом решения проблемы неэлектроактивности основного реагента (обозначим его для краткости А реагент) является использование гомогенного катализатора и переход к медиаторному каталитическому механизму (ЕС') электрохимического процесса [283-293]. Такой подход основан на добавлении в раствор компонентов обратимой редокс-пары, В и С, приводящих к протеканию целевого процесса через набор электрохимических и химических стадий. В общем случае схему реакции можно записать в виде:

(преимущественно обратимая) электрохимическая стадия:



(преимущественно необратимая) химическая стадия:



Этот механизм широко изучен для различных режимов процесса, в основном в рамках предположения о равенстве всех стехиометрических коэффициентов, m_i , единице, тогда как качественно основные закономерности механизма остаются неизменными для всех других значений коэффициентов, в частности для неравных значений для m_C и m_B . С другой стороны, крайне важно, чтобы соотношение стехиометрических коэффициентов перед С и В, m_C/m_B , было одинаково в выражениях (3.1) и (3.2). В таком случае протекание реакций

(3.1) и (3.2) в рамках электрохимического цикла, не изменяет общего количества компонентов окислительно-восстановительной (редокс-) пары, $m_C C + m_B B$, так что она играет роль редокс-медиаторного катализатора.

В таких системах в случае процесса восстановления в объеме раствора обычно находятся как электрохимически неактивный окислитель A достаточно большой концентрации A^0 , так и окисленный компонент обратимой окислительно-восстановительной пары, C , концентрация C^0 которого значительно меньше, чем концентрация A^0 окислителя.

В целях иллюстрации аналитических предсказаний для медиаторного каталитического механизма (ЕС') рассмотрим процесс электровосстановления электрохимически неактивного окислителя A в присутствии компонентов редокс-пары B и C на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях. Поверхность такого электрода согласно аналитической модели Левича [271], обладает свойством равнодоступности, т.е. пространственное распределение концентрационных профилей $A(z)$, $B(z)$, $C(z)$ для всех реагентов в растворе носит одномерный характер: концентрации зависят от единственной пространственной координаты z , нормальной к поверхности электрода ($z = 0$ соответствует точке на поверхности), а плотность тока j одинакова во всех точках его поверхности.

Для упрощения анализа эффекты конвективного переноса учтем в рамках теории неподвижного слоя Нернста [269, 270], где вне диффузионного слоя Нернста (при $z > z_d$) концентрации всех реагентов можно считать постоянными и равными объемным значениям, тогда как внутри слоя (при $z \leq z_d$) конвективными эффектами можно пренебречь, считая транспорт веществ чисто диффузионным (см. рис. 3.1). Напомним, что толщина диффузионного слоя z_d обратно пропорциональна квадратному корню из частоты вращения диска согласно формуле Левича (6), что позволяет контролируемым образом варьировать один из основных транспортных параметров системы за счет изменения скорости вращения дискового электрода.

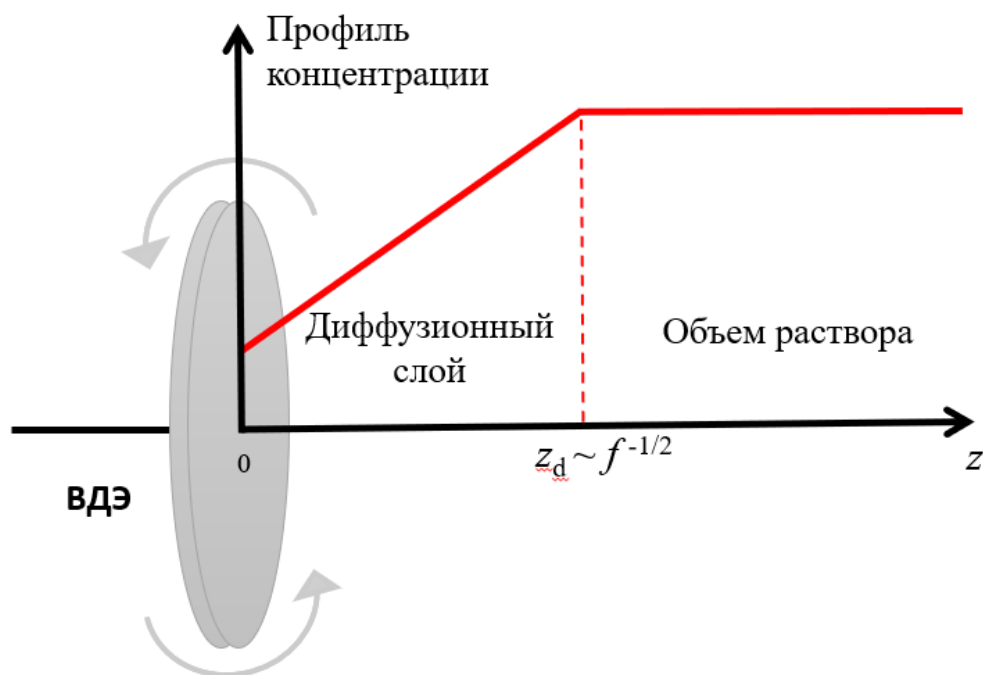


Рис. 3.1 – Иллюстрация модели неподвижного слоя Нернста для вращающегося дискового электрода (ВДЭ)

Предполагается, что реакции (3.1) и (3.2) происходят в присутствии фонового электролита, находящегося в избытке. За счет наличия фонового электролита внутри диффузионного слоя миграционные вклады в потоки остальных компонентов существенно ослабляются, для их концентраций снимается условие локальной электронейтральности, а их транспорт происходит только за счет диффузии. Тогда набор транспортных уравнений внутри диффузионного слоя имеет вид:

$$D_A \frac{d^2 A}{dz^2} = V, \quad D_B \frac{d^2 B}{dz^2} = m_B V, \quad D_C \frac{d^2 C}{dz^2} = -m_C V, \quad (3.3)$$

где скорость V для химической стадии – реакции (3.2) – пропорциональна произведению локальных концентраций реагентов А и В с константой скорости реакции k в качестве коэффициента пропорциональности:

$$V = V(z) = kA(z)B(z). \quad (3.4)$$

В то время как стехиометрические коэффициенты m_B и m_C определяются реакцией (3.2), величину m_A можно положить равной единице ($m_A = 1$) для облегчения выкладок.

Согласно используемой модели на внешней границе диффузионного слоя концентрация каждого реагента должна быть равна концентрации в объеме раствора:

$$A(z) = A^0, \quad B(z) = 0, \quad C(z) = C^0, \quad C^0 \ll A^0 \quad \text{для } z \geq z_d. \quad (3.5)$$

Уравнения баланса для каждого компонента с учетом стехиометрических коэффициентов реакции (3.2) определяют диффузионные потоки на поверхности электрода:

$$D_A \frac{dA(z)}{dz} = 0, \quad D_B \frac{dB(z)}{dz} = -\left(\frac{m_B}{n}\right) \frac{j}{F}, \quad D_C \frac{dC(z)}{dz} = \left(\frac{m_C}{n}\right) \frac{j}{F}, \quad \text{для } z = 0, \quad (3.6)$$

где j – плотность катодного тока, F – постоянная Фарадея.

Решение этой системы из 3 уравнений второго порядка (3.3) с 6 граничными условиями, (3.5) и (3.6), определяет единственное решение, т.е. профили всех концентраций в зависимости от параметров системы: A^0 , C^0 , D_A , D_B , D_C , v , f , k и j .

В качестве примера будем использовать следующий набор стехиометрических коэффициентов: $m_A = 1$, $m_B = 6$, $m_C = 3$, $n = 6$. Его выбор обусловлен совпадением с набором, используемым в следующем разделе 3.2 для ЕС" механизма, в целях удобства сравнения результатов анализа.

Поставленную задачу можно привести к безразмерному виду, что существенно сократит число независимых параметров:

$$y = z/z_d, \quad x_{dk} = z_d/z_k, \quad J = j/j_A^{\text{lim}}, \quad J_{CA} = \frac{j_C^{\text{lim}}}{j_A^{\text{lim}}} = \frac{D_C C^0}{m_C D_A A^0}, \quad (3.7)$$

где предельные диффузионные токи j_C^{lim} и j_A^{lim} по реагентам А и С, определяются аналогично (3.11).

Введем безразмерные профили концентраций $a(y)$, $b(y)$ и $c(y)$ для А, В и С реагентов, соответственно:

$$a(y) = \frac{A(z)}{A^0}; \quad b(y) = \frac{D_B B(z)}{D_A A^0}; \quad c(y) = \frac{D_C C(z)}{D_A A^0}. \quad (3.8)$$

Введение таких безразмерных величин удобно тем, что их отношения для различных компонентов ($b(y)/a(y)$ и $c(y)/a(y)$) не зависят от плотности тока j и определяются отношениями соответствующих размерных концентраций (с точностью до отношения коэффициентов диффузии), так что можно непосредственно сравнивать амплитуды концентраций компонентов редокс-пары В / С у поверхности электрода с объемной концентрацией реагента А.

Тогда уравнения (3.3) с учетом (3.4) и значений стехиометрических коэффициентов, заданных выше, можно записать в виде

$$\frac{d^2 a}{dy^2} = \frac{1}{6} x_{dk}^2 a(y) b(y), \quad \frac{d^2 b}{dy^2} = x_{dk}^2 a(y) b(y), \quad \frac{d^2 c}{dy^2} = -\frac{1}{2} x_{dk}^2 a(y) b(y). \quad (3.9)$$

Граничные условия (3.5) и (3.6) примут вид:

$$a(y) = 1, \quad b(y) = 0, \quad c(y) = \frac{C^0 D_C}{A^0 D_A} = 3J_{CA}, \quad \text{для } y \geq z_d, \quad (3.10)$$

$$\frac{da(y)}{dy} = 0, \quad \frac{db(y)}{dy} = -6J, \quad \frac{dc(y)}{dy} = 3J, \quad \text{для } y = 0. \quad (3.11)$$

Дважды интегрируя уравнения (3.9) с учетом граничных условий (3.10) и (3.11), получим дополнительные соотношения между концентрациями:

$$1 - a(y) = -\frac{1}{6} b(y) + J(1 - y) = \frac{1}{3} c(y) + J(1 - y) - J_{CA}, \quad (3.12)$$

которые в размерном виде из соответствующего интегрирования (3.3) с учетом граничных условий (3.5) и (3.6) принимают вид:

$$1 - \frac{A(z)}{A^0} = -\frac{1}{6} \frac{D_B B(z)}{D_A A^0} + \frac{j}{j_A^{\text{lim}}} \left(1 - \frac{z}{z_d}\right) = \frac{1}{3} \frac{D_C C(z)}{D_A A^0} + \frac{j}{j_A^{\text{lim}}} \left(1 - \frac{z}{z_d}\right) - J_{CA}, \quad (3.13)$$

Таким образом, решение линейного дифференциального уравнения для $b(y)$ с учетом граничных условий (3.10) и (3.11) позволяет вывести выражения для других концентрационных распределений с помощью соотношений (3.12).

Аналитические решения поставленной задачи можно получить для следующих двух режимов: режим «слабых токов» и режим «тонкого кинетического слоя» (см. ниже).

3.1.2 Режим «слабых токов»

Для режима «слабых токов» протекающий в системе ток настолько слаб, что потребление реагента А вблизи поверхности электрода не приводит к значительному перепаду его концентрации, так что общее падение концентрации реагента через диффузионный слой невелико по сравнению с ее объемным значением:

$$A^0 - A(0) \ll A^0, \quad (3.14)$$

что накладывает ограничение на величину плотности тока j , которая должна быть малой величиной по сравнению с предельным диффузионным током для вещества А, j_A^{lim} (определенную согласно формуле (2.10)):

$$j \ll j_A^{\text{lim}}, \quad j_A^{\text{lim}} = nFD_A A^0 / z_d, \quad J \ll 1 \quad (3.15)$$

Тогда можно считать, что концентрация реагента А всюду приближенно равна объемной, $a(y) \approx 1$ в уравнении (3.9), что приводит к линейному дифференциальному уравнению для $b(y)$.

Формулы (3.5) и (3.6) вводят важный параметр z_k , характеризующий систему, – «толщину кинетического слоя (для слабых токов)»:

$$z_k = \left(\frac{D_B}{m_B k A^0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.16)$$

Отношение $\chi_{dk} = \frac{z_d}{z_k}$ для толщин диффузионного и кинетического слоев, введенное ранее, определяет форму профилей концентрации основных реагентов.

Если $\chi_{dk} \ll 1$, т.е. диффузионный слой намного тоньше кинетического, то реагент В, генерируемый на электроде посредством гетерогенной реакции (3.1), покидает диффузионный слой без взаимодействия с веществом А. Таким образом, химическая стадия (3.1) не оказывает влияния на распределение

концентраций реагентов внутри диффузионного слоя, и весь процесс сводится к разряду вещества С из объема раствора на поверхности электрода и диффузии образующегося в результате этого процесса вещества В в объем раствора.

Поскольку объемная концентрация вещества С намного ниже, чем вещества А, $C^0 \ll A^0$, (3.5), плотность тока J ограничена J_{CA} – отношением величин предельных диффузионных токов по веществам С и А:

$$J < J^{\max} \approx J_{CA}, \quad J_{CA} \ll 1. \quad (3.17)$$

В размерном виде эти условия имеют вид:

$$j < j^{\max} \approx j_C^{\lim}, \quad j_C^{\lim} = \left(\frac{n}{mC}\right) F D_C C^0 / z_d, \quad j_C^{\lim} \ll j_A^{\lim}, \quad (3.18)$$

так что условие режима «слабых токов», уравнение (3.14), выполняется автоматически.

При этом профиль концентрации для $B(z)$ принимает вид:

$$b(y) \approx \frac{6J}{x_{dk}} \frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})}, \quad (3.19)$$

Откуда согласно (3.13), профиль концентрации для $a(y)$ и $c(y)$ соответственно равны:

$$a(y) \approx 1 - J(1-y) + \frac{J}{x_{dk}} \frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})}, \quad (3.20)$$

$$c(y) \approx 3 \left\{ J_{CA} - \frac{J}{x_{dk}} \left(\frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})} \right) \right\}, \quad (3.21)$$

Если $x_{dk} \gg 1$, т.е. диффузионный слой намного толще кинетического, то вещество В, генерируемое на электроде, потребляется согласно реакции (3.2) внутри кинетического слоя, расположенного глубоко внутри диффузионного. Следует отметить, что при этом толщина кинетического слоя z_k не зависит от толщины диффузионного слоя z_d (рис. 3.2 б). В результате химической стадии (3.2) также происходит потребление вещества А, что приводит к уменьшению его концентрации внутри кинетического слоя, тем самым вызывая диффузионный перенос А из объема раствора (рис. 3.2 а). Продукт реакции С, образующийся из веществ А и В внутри диффузионного слоя, диффундирует к поверхности электрода для восстановления вещества В (рис. 3.2 в).

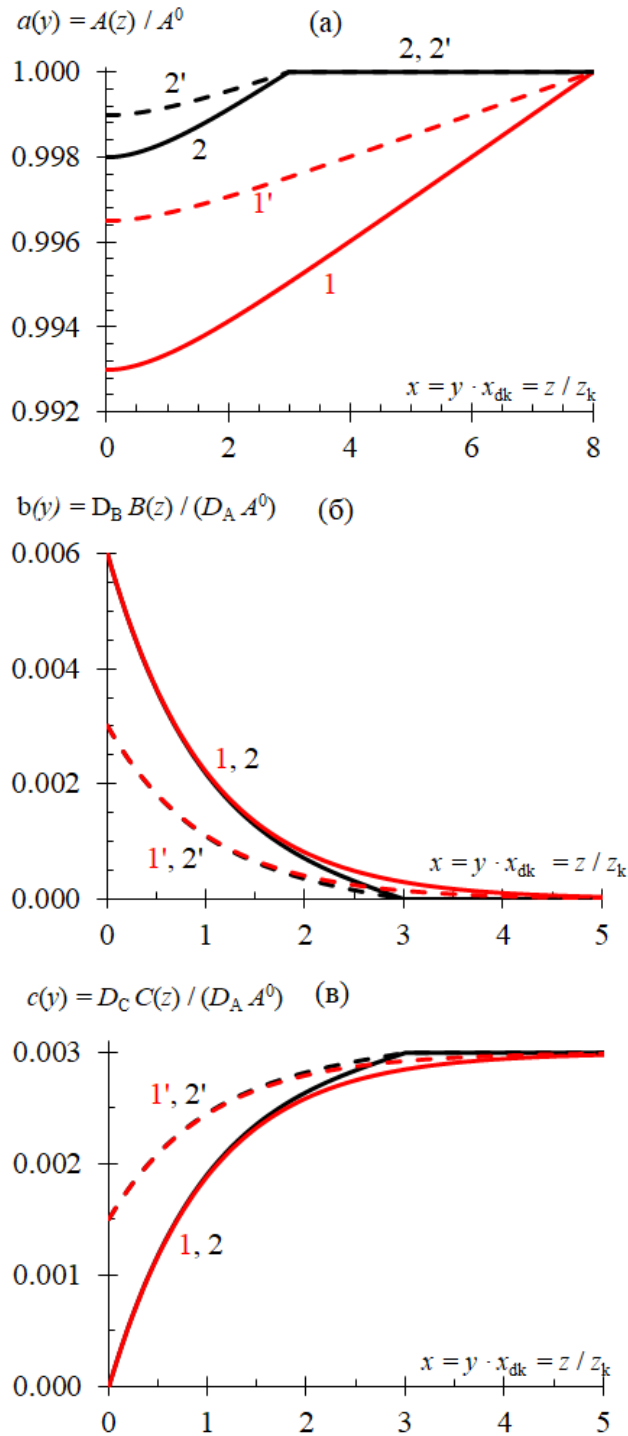


Рис. 3.2 – Профили концентраций (а) $a(y) = A(z)/A^0$, (б) $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и (в) $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 3$ (кривые 2, 2') соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 8.8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и $x_{dk} = z_d/z_k = 8$ (кривые 1, 1') соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 3.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Плотность тока: $j = j^{\text{max}} = j^{\text{cat}} = 30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (сплошные кривые 1, 2) или $j = 0.5j^{\text{max}} = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (штриховые кривые 1', 2')

Это означает, что реагенты В и С участвуют в окислительно-восстановительном цикле, циркулируя внутри кинетического слоя.

В результате размерная плотность тока, j , ограничена величиной каталитического тока j^{cat} :

$$j < j^{max} \cong j^{cat} = x_{dk} j_C^{lim}, \quad j^{cat} = \left(\frac{n}{m_C}\right) \frac{FD_C C^0}{z_k}, \quad (3.22)$$

а для безразмерной плотности тока, J , ограничение принимает вид:

$$J < J^{max} \cong \frac{j^{cat}}{j_A^{lim}} = x_{dk} J_{CA}. \quad (3.23)$$

Для построения рис. 3.2 использовался следующий набор параметров: стехиометрические коэффициенты: $m_A = 1$, $m_B = 6$, $m_C = 3$, $n = 6$, другие параметры: $A^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$, $J_{CA} = 10^{-3}$, $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$ [282, 294], $k = 33$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ (для $k_0 = 1.2$ (моль \cdot л $^{-1})^3 \cdot$ с $^{-1}$ и активности протонов $a_H = 5.3$ моль \cdot л $^{-1}$, соответствующей 2 моль \cdot л $^{-1}$ серной кислоты [282, 272, 273]), $z_k = 3.6$ мкм. Представленный набор параметров совпадает с набором, используемым в следующих разделах для ЕС'' механизма, в целях удобства сравнения результатов анализа.

Поскольку толщина диффузионного слоя намного превышает толщину кинетического слоя, $z_d \gg z_k$ для графиков на рис. 3.2 профили концентрации для видов В и С практически не зависят от их отношения $x_{dk} = z_d/z_k$ (за исключением внешней границы кинетического слоя), что иллюстрирует сравнение зависимостей для $x_{dk} = 3$ и $x_{dk} = 8$.

Из анализа выражений (3.19) и (3.21) легко видеть, что в системе при увеличении плотности тока j значения концентраций $A(z)$ и $C(z)$ на поверхности электрода уменьшаются. При этом плотность тока достигает своего максимального значения, когда на поверхности электрода величина концентрации $C(z)|_{z=0}$ обращается в нуль, тогда как значения концентраций остальных реагентов для любого z остаются положительными:

$$C(0) = 0, \quad (3.24)$$

что соответствует условию для $c(0)$:

$$c(0) = 0. \quad (3.25)$$

В соответствии с выражением (3.24) величины максимальной плотности тока j^{\max} для $x_{dk} = 3$ и $x_{dk} = 8$ практически идентичны, поскольку $j^{\max} \cong j^{\text{cat}}$, тогда как последний не зависит от толщины диффузионного слоя z_d . При фиксированном значении x_{dk} $B(z)$, равно как и величина $C^0 - C(z)$ пропорциональны плотности протекающего в системе тока, j (сплошные и штриховые линии на рис. 3.2 б и рис. 3.2 в).

3.1.3 Режим «тонкого кинетического слоя»

Если кинетический слой намного тоньше диффузионного, что подразумевает условие

$$x_{dk} = \frac{z_d}{z_k} \gg 1, \quad (3.26)$$

можно рассматривать как случай слабых, так и сильных токов. Поскольку кинетический слой относительно тонок, а производная dA / dz обращается в нуль на поверхности электрода, (3.6), можно приблизительно считать концентрацию $A(z)$ постоянной внутри кинетического слоя, т.е. $A(z) \cong A(0)$, или $a(y) \cong a(0)$.

В таком случае вновь можно получить аналитическое решение линейного дифференциального уравнения для $b(y)$:

$$\frac{d^2 b}{dy^2} \approx x_{dk}^2 a(0) b(y), \quad (3.27)$$

учитывая граничные условия (3.10) и (3.11):

$$b(y) \approx 6J \frac{x_{kj}}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right), \quad (3.28)$$

а также, учитывая соотношение (3.12), получить выражения и для остальных профилей концентрации:

$$a(y) \approx 1 - J(1 - y) + \frac{J}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right), \quad (3.29)$$

$$c(y) \approx 3 \left\{ J_{CA} - \frac{J}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right) \right\}, \quad (3.30)$$

Если для величины j также выполняется условие режима «слабых токов», (3.15), то найденный таким образом профиль $b(y)$ практически идентичен профилю, найденному выше согласно (3.19), соответствующему толщине кинетического слоя, равной z_k . Это означает, что расчет профилей концентрации для $x_{dk} = 3$ или для $x_{dk} = 8$ с использованием выражений для режима «тонкого кинетического слоя» приведет практически к тем же графикам, что и для режима «слабого тока» (рис. 3.2).

Напротив, если плотность тока j становится сравнимой с предельным диффузионным током по реагенту А, $j \sim j_A^{\text{lim}}$, перепад концентрации вещества А внутри диффузионного слоя, $A^0 - A(0)$ становится сравнимой с его объемным значением, A^0 . Тогда толщина кинетического слоя, введенная по аналогии с (3.16)

$$z_{kj} = \left(\frac{D_B}{m_B k A(0)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

растет как функция j в связи с уменьшением $A(0)$.

Введем для удобства соответствующую ей безразмерную величину x_{kj} :

$$x_{kj} \equiv \frac{z_{kj}}{z_k} = (a(0))^{-1/2}. \quad (3.32)$$

Подставив выражения (3.28) и (3.32) в выражение (3.12), связывающее величины $a(0)$ и $b(0)$, получим трансцендентное уравнение для величины x_{kj} (а следовательно и z_{kj}) при заданной плотности тока J :

$$1 - x_{kj}^{-2} \approx J \left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dk}} \right). \quad (3.33)$$

Согласно (3.24) плотность тока может стать сравнимой с предельным диффузионным током по реагенту А, только для очень больших величин параметра x_{dk} : $x_{dk} \geq \frac{1}{J_{CA}}$.

Решая уравнение (3.33), можно построить зависимость величины z_{kj} как функции плотности тока j . Указанная зависимость представлена на рис. 3.3 для $J_{CA} = 0.001$ и $x_{dk} = z_d/z_k = 1000$. Следует отметить, что толщина

кинетического слоя z_{kj} , зависящая от j , также много меньше толщины диффузионного, как этого требует приближение «тонкого кинетического слоя», (3.26):

$$\frac{z_d}{z_{kj}} \gg 1. \quad (3.34)$$

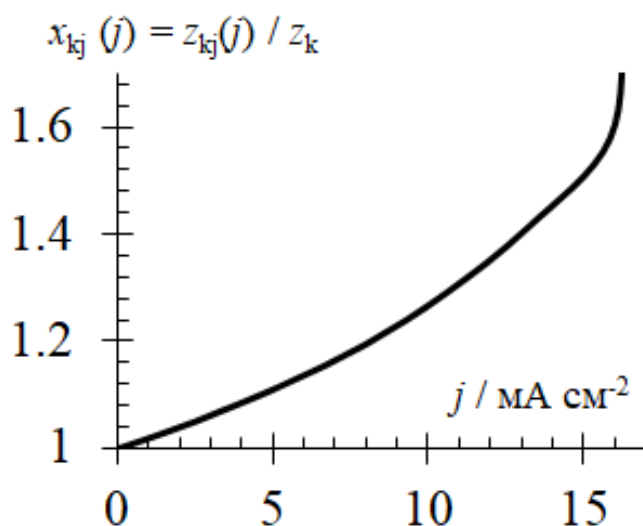


Рис. 3.3 – Зависимость толщины кинетического слоя, z_{kj} , (отнесенного к соответствующей величине z_k для режима «слабых токов») от плотности тока, j , для $x_{dk} = z_d/z_k = 1000$

Соответствующие профили концентрации для $x_{dk} = 1000$ и $J_{CA} = 10^{-3}$ приведены на рис. 3.4 при различных значениях плотности тока j . В соответствии с рис. 3.3 и выражением (3.34), изменение профилей концентраций реагентов В и С локализуется в непосредственной близости от поверхности электрода. Это означает, что весь объем реагента В, образующегося на электроде за счет реакции (3.1), расходуется внутри кинетического слоя за счет химической стадии (3.2), а все вещество С, образующееся в результате этой стадии, диффундирует к поверхности электрода, чтобы снова участвовать в реакции (3.1). Таким образом, для реагентов В и С эти реакции образуют каталитический редокс-цикл,

благодаря которому вещество А опосредованно превращается в продукт реакции, вещество Р.

В результате повторения данного цикла концентрация А уменьшается внутри кинетического слоя, что приводит к возникновению градиента концентрации в приэлектродной области и диффузионному переносу вещества А из объема раствора через диффузионный слой.

Интенсивность этих процессов определяется величиной протекающего тока j (см. рис. 3.4): его увеличение приводит к большим амплитудам изменения концентраций В и С внутри кинетического слоя (рис. 3.4 б,в), а также к большему наклону профиля $a(y)$ вне кинетического слоя (рис. 3.4 а).

Для каждого значения главного параметра $x_{dk} = z_d/z_k$ интервал возможных значений плотности тока j ограничивается сверху значением, которое называется «максимальной плотностью тока», j^{\max} . Зависимость этой величины, отнесенной к величине j_A^{\lim} , $J^{\max} \equiv j^{\max}/j_A^{\lim}$, как функция x_{dk} показана в виде кривой 1' на рис. 3.5 б.

Ввиду соотношения (2.6)) между частотой вращения дискового электрода f и толщиной диффузионного слоя z_d приведенные выше результаты для профилей концентрации и максимального тока позволяют предсказать их зависимость от величины f . Такую зависимость величины j^{\max} от f , отражает кривая 1 на рис. 3.5. На этом рисунке по вспомогательной оси абсцисс также отложены соответствующие величины параметра x_{dk} .

Как видно из формулы (3.18), для достаточно больших частот вращения дискового электрода, соответствующих малым x_{dk} , максимальный ток j^{\max} близок к предельному диффузионному току по реагенту С (добавленному в раствор компоненту редокс-пары): $j^{\max} \cong j_C^{\lim}$ (кривая 2 на рис. 3.5 а), т.е. его значение обратно пропорционально толщине диффузионного слоя z_d для интервала $x_{dk} \ll 1$.

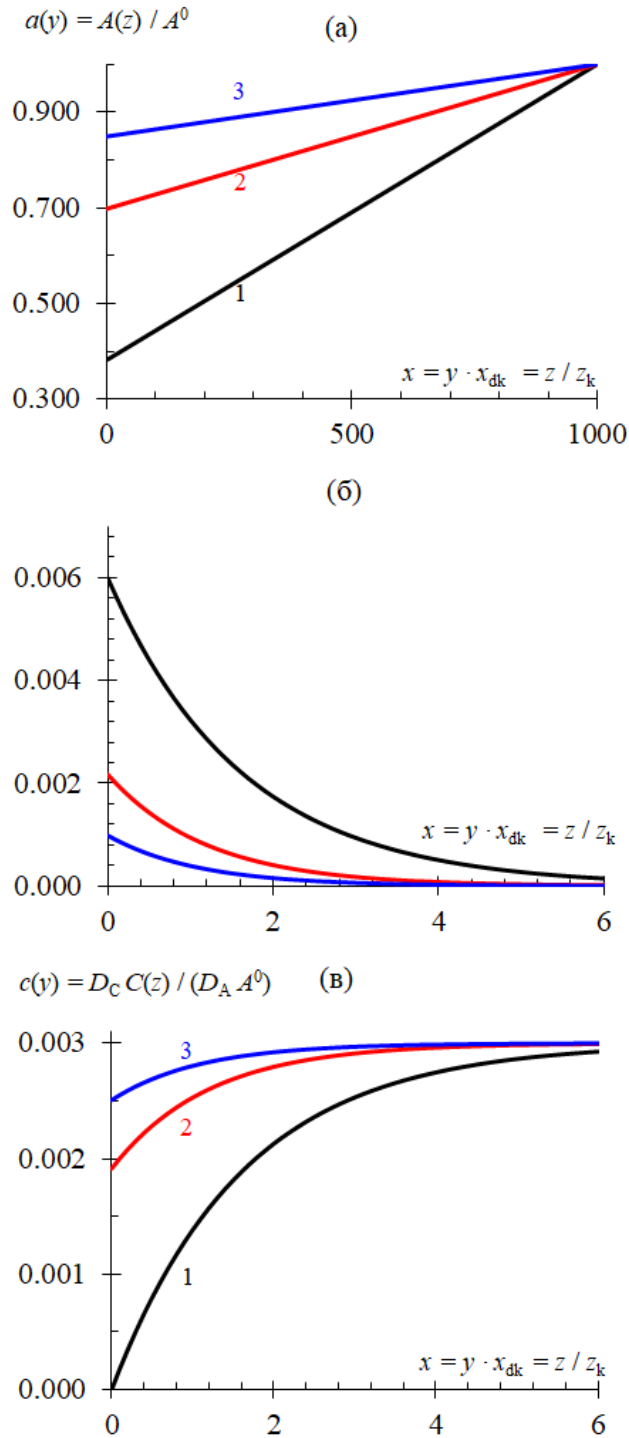


Рис. 3.4 – Профили концентраций (а) $a(y) = A(z)/A^0$, (б) $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и (в) $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 1000$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 26 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и различным плотностям тока: $j = j^{\text{max}} = 16 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 1), $j = 8 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 2) или $j = 4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 3). Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

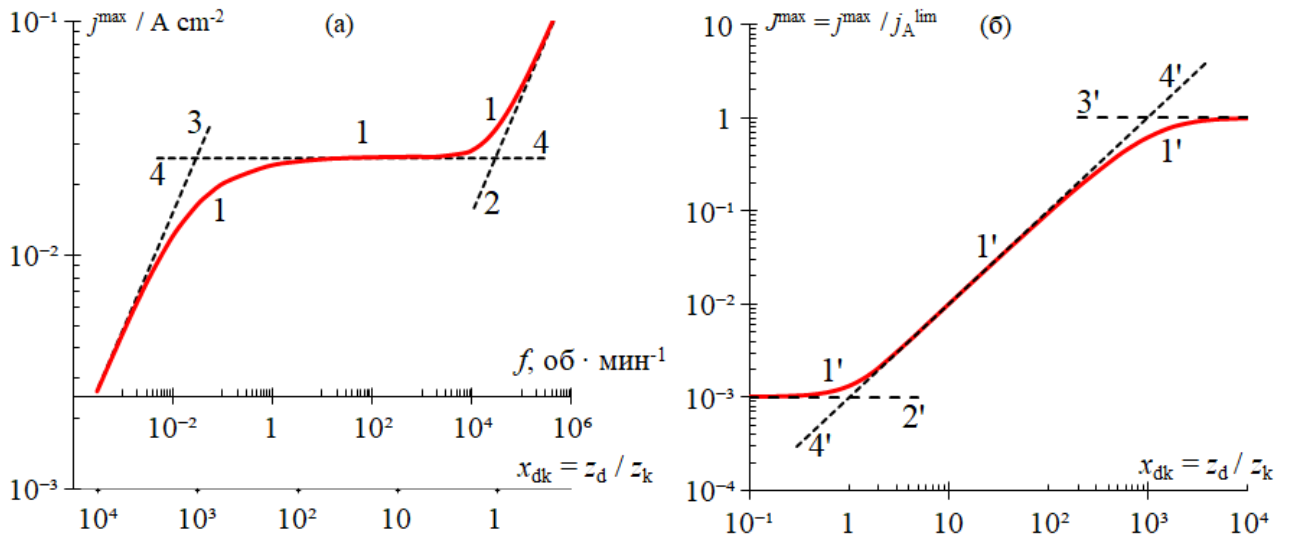


Рис. 3.5 – Зависимость максимальной плотности тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора в билогарифмических координатах: (а) зависимость j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f и соответствующего значения параметра x_{dk} (по вспомогательной оси абсцисс), отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, кривая 1; (б) зависимость максимальной плотности тока j^{\max} , отнесенная к величине предельного диффузионного тока по А компоненту, $J^{\max} = j^{\max} / j_A^{\lim}$, как функция параметра x_{dk} , кривая 1'. Штриховые прямые: асимптотическое поведение кривых 1 и 1' в различных пределах: $j^{\max} = j_C^{\lim}$ (кривые 2 и 2'), $j^{\max} = j_A^{\lim} + j_C^{\lim}$ (кривые 3 и 3'), $j^{\max} = j^{\text{cat}}$ (кривые 4 и 4'). Величины параметров совпадают с рис. 3.2

Так как предельный диффузионный ток по реагенту А, j_A^{\lim} , также обратно пропорционален z_d , в указанном интервале значений x_{dk} величина J^{\max} в соответствии с поведением кривой 2' на рис. 3.5 б стремится к постоянному значению, равному J_{CA} .

Для очень широкого диапазона средних значений x_{dk} , $1 \ll x_{dk} \ll j_A^{\lim} / j_C^{\lim} = 1/J_{CA}$ максимальный ток близок к каталитическому току: $j^{\max} \cong j^{\text{cat}}$, см. выражение (3.22), т.е. его значение не зависит от толщины диффузионного слоя

z_d , а следовательно и от x_{dk} или f (прямая 4 на 3.5 а), а величина J^{\max} , соответственно, пропорциональна x_{dk} (прямая 4' 3.5 б).

Наконец, для еще бóльших значений x_{dk} ,

$$x_{dk} \gg j_A^{\lim} / j_C^{\lim} = 1/J_{CA}, \quad (3.35)$$

величина максимальной плотности тока j^{\max} приближается к сумме плотностей диффузионных предельных токов по реагентам А и С:

$$j < j^{\max} \cong j_A^{\lim} + j_C^{\lim}. \quad (3.36)$$

В результате j^{\max} вновь становится обратно пропорционален величинам z_d и x_{dk} , а также, соответственно, пропорционален $f^{1/2}$ (линия 3 на рис. 3.5 а). Величина J^{\max} при этом приближается к постоянному значению (линия 3' на рис. 3.5 б):

$$J^{\max} \cong 1 + J_{CA}. \quad (3.37)$$

В целом зависимости для максимальной плотности тока (линии 1 и 1' на рис. 3.5) показывают наличие трех характерных диапазонов, описываемых выражениями (3.18), (3.22) и (3.36), разделенными двумя переходными зонами где $x_{dk} \sim 1$ и $x_{dk} \sim 1/J_{CA}$. Последнее значение, пропорциональное отношению объемных концентраций А и С, A^0/C^0 , обычно очень велико, т.к. $J_{CA} = j_C^{\lim} / j_A^{\lim} \ll 1$, в целях минимизации количества добавляемого компонента редокс-пары. Таким образом, средний интервал частот, f , или соответствующих величин x_{dk} , для которого максимальный ток j^{\max} не зависит от толщины диффузионного слоя z_d , и близок к каталитическому, $j^{\max} \cong j^{\text{cat}}$, в соответствии с (3.22), очень протяжён: отношение соответствующих переходным зонам величин x_{dk} (переходы кривой 2 в кривую 4 и кривой 4 в кривую 3 на рис. 3.5 а) J_{CA}^{-2} (10^6 для оси f на рис. 3.5 а) и порядка величины $1/J_{CA}$ (т.е. 10^3 для оси x_{dk} на рис. 3.5 б).

Поскольку интервал экспериментально наблюдаемых частот f всегда ограничен по техническим причинам невозможно одновременно наблюдать как переход между режимами толстого и тонкого кинетического слоя ($x_{dk} \sim 1$), так

и выход на величину предельного диффузионного тока по А реагенту, $j^{\max} \sim j_A^{\lim}$, для той же системы. Более того, как видно из рис. 3.5 выход j^{\max} на величину, сравнимую с j_A^{\lim} имеет место для таких огромных толщин диффузионного слоя, что значение j_A^{\lim} оказывается меньшим, чем j^{cat} .

В результате в интервале близких значений толщин диффузионного и кинетического слоев значение максимального тока j^{\max} может быть сравнимым с величиной j_A^{\lim} только при сопоставимых концентрациях компонента редокс-пары С и основного окислителя А, $C^0 \sim A^0$, что противоречит принципу катализа. В «нормальном» случае, когда количество добавленного каталитического компонента C^0 очень мало по сравнению с количеством основного окислителя, A^0 , т.е. $J_{CA} \ll 1$, максимальный ток в интересном с практической точки зрения диапазоне частот f пропорционален C^0 и чрезвычайно мал по сравнению с предельным диффузионным током по А реагенту, j_A^{\lim} .

Кроме того, для проточной водородно-броматной ($\text{H}_2 - \text{BrO}_3^-$) редокс-системы присутствие окислительно-восстановительных добавок (В и С реагентов) в объеме раствора нежелательно вследствие их возможного кроссовера сквозь протонообменную мембрану. Это условие исключает использование большинства обратимых редокс-пар, которые обычно используются в проточных батареях.

Таким образом, можно заключить что в целом подходы, основанные на ЕС' механизме, с большой долей вероятности неприемлемы для медиаторного электровосстановления растворов галогеновых оксокислот.

3.2 Броматная система без добавления редокс-катализаторов. Медиаторный автокаталитический механизм (ЕС'')

3.2.1 Описание системы

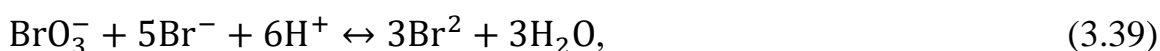
Рассмотрим теперь процесс электровосстановления бромат-аниона в кислой среде без добавления окислительно-восстановительных добавок. В результате

процесса разложения бромид-анионов в кислой среде, в объеме раствора помимо кислоты и бромат-аниона, всегда присутствует молекулярный бром, однако его концентрация, определяемая скоростью разложения бромат-аниона даже в сильноокислых условиях (например, в водном растворе серной кислоты концентрации до 3 моль · л⁻¹) остается следовой (в пределах миллимолярных значений) относительно концентраций остальных реагентов (см. Приложение 1).

В отличие от бромат-аниона, бром участвует в реакции восстановления для широкого ряда электродов, например, быстро окисляется на различных углеродных материалах:



Продукт реакции (3.38), бромид-анион, необратимо реагирует с BrO_3^- посредством реакции конпропорционирования:



сопровождающейся восстановлением брома, который может снова участвовать в электрохимической стадии, реакции (3.38). Таким образом, реакции (3.38) и (3.39) образуют цикл, в котором компоненты редокс-пары, Br_2 и Br^- играют роль посредников-медиаторов для преобразования основного окислителя BrO_3^- .

Предположим, что в объеме раствора присутствуют протоны в форме ионов гидроксония в избытке по сравнению с бромат-анионом и, следовательно, бромом (что естественно, т. к. концентрация брома много меньше концентрации бромат-анионов). Тогда кинетика реакций (3.38) и (3.39) определяется вышеуказанными веществами, содержащими Br, в то время как концентрация протонов близка к своей объемной величине всюду в растворе.

Формально реакции (3.38) и (3.39) представляют собой частный случай общей схемы для механизма EC', определяемого реакциями (3.1) и (3.2) при $C = \text{Br}_2$, $B = \text{Br}^-$, $A = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$, $P = \text{Br}_2$, $m_C = 2.5$, $m_B = 5$, $m_A = 1$, $m_P = 0.5$. Если бы это заключение было правильным, то можно было бы ожидать больших величин плотности тока только при высоких концентрациях Br_2 в объеме

раствора, т. е. при значительном химическом разложении BrO_3^- . Однако анализ данного случая позволяет сделать фактически противоположные выводы.

Причина, по которой принципы механизма ЕС' неприменимы для системы, описываемой реакциями (3.38) и (3.39), в том, что продукт (продукты) химической стадии Р в (3.39), предполагается нереакционноспособным, в то время как для реакции (3.38) основной продукт реакции Br_2 электроактивен, т.е. может участвовать в электродной реакции (3.38). Это обстоятельство и лежит в основе отличий двух механизмов – ЕС' и механизма, основанного на реакциях (3.38) и (3.39), получившего название ЕС'' механизма медиаторного автокатализа, поскольку для него один из компонентов редокс-пары (С реагент) и продукт (вещество Р) – совпадают.

Теория, описывающая ЕС'' механизм в простейшем случае основана на том же наборе транспортно-кинетических уравнений (3.3) и (3.4) и граничных условий (3.5) и (3.6), что и в предыдущем разделе, посвященном ЕС' механизму, где стехиометрические коэффициенты определяются согласно реакциям (3.38) и (3.39), а именно:

$$D_A \frac{d^2 A}{dz^2} = V, \quad D_B \frac{d^2 B}{dz^2} = 5V, \quad D_C \frac{d^2 C}{dz^2} = -3V, \quad (3.40)$$

$$A(z) = A^0, \quad B(z) = 0, \quad C(z) = C^0, \quad C^0 \ll A^0 \quad \text{для } z \geq z_d, \quad (3.41)$$

$$D_A \frac{dA(z)}{dz} = 0, \quad D_B \frac{dB(z)}{dz} = -\frac{j}{F}, \quad D_C \frac{dC(z)}{dz} = \frac{1}{2} \frac{j}{F}, \quad \text{для } z = 0. \quad (3.42)$$

Сравнение уравнений выше с уравнениями (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) показывает, что почти все коэффициенты в этих соотношениях остаются неизменными ($m_A = 1, m_B = 6, m_C = 3, n = 6$), за исключением коэффициента $m_B' = 5$, в уравнении (3.40) для $B(z)$.

Согласно [272-275] скорость V для реакции конпропорционирования (3.39), также определяется по формуле (3.4), т.е. пропорциональна произведению локальных концентраций веществ А и В, тогда как константа скорости k реакции (3.39) зависит от рН [276-278]:

$$V(z) = kA(z)B(z). \quad (3.43)$$

Набор нелинейных дифференциальных уравнений (3.40), в сочетании с соотношением (3.42) и граничными условиями (3.41) и (3.42) можно решить, используя аналитическую процедуру, аналогичную использованной выше в разделе 3.1 для механизма ЕС'.

Решение для режима «слабых токов» соответствует приближенному постоянству концентрации реагента А (BrO_3^-), соотношение (3.14), что подразумевает ограничение плотности тока сверху, в соответствии с соотношением (3.15). Тогда из уравнений (3.40) и (3.43) получим линейное дифференциальное уравнение для $B(z)$ с соответствующими граничными условиями (3.41) и (3.42).

Вводя безразмерные переменные аналогично соотношениям (3.7) и (3.8), получим набор безразмерных уравнений и граничных условий:

$$\frac{d^2a}{dy^2} = \frac{1}{5}x_{\text{dk}}^2 a(y)b(y), \quad \frac{d^2b}{dy^2} = x_{\text{dk}}^2 a(y)b(y), \quad \frac{d^2c}{dy^2} = -\frac{3}{5}x_{\text{dk}}^2 a(y)b(y). \quad (3.44)$$

$$a(y) = 1, \quad b(y) = 0, \quad c(y) = \frac{c^0 D_C}{A^0 D_A} = \frac{5}{2}J_{\text{CA}}, \quad \text{для } y \geq z_d, \quad (3.45)$$

$$\frac{da(y)}{dy} = 0, \quad \frac{db(y)}{dy} = -5J, \quad \frac{dc(y)}{dy} = \frac{5}{2}J, \quad \text{для } y = 0. \quad (3.46)$$

Дважды интегрируя уравнения (3.44) с учетом граничных условий (3.45) и (3.46), получим дополнительные соотношения между концентрациями:

$$1 - a(y) = -\frac{1}{5}b(y) + J(1 - y) = \frac{1}{3}(c(y) - \frac{5}{2}J_{\text{CA}}) + \frac{5}{6}J(1 - y), \quad (3.47)$$

которые в размерном виде из соответствующего интегрирования (3.40) с учетом граничных условий (3.41) и (3.42) принимают вид:

$$1 - \frac{A(z)}{A^0} = -\frac{1}{5}\frac{D_B B(z)}{D_A A^0} + \frac{j}{j_A^{\text{lim}}} \left(1 - \frac{z}{z_d}\right) = \frac{1}{3}\left(\frac{D_C C(z)}{D_A A^0} - \frac{5}{2}J_{\text{CA}}\right) + \frac{5}{6}\frac{j}{j_A^{\text{lim}}} \left(1 - \frac{z}{z_d}\right), \quad (3.48)$$

Таким образом решение линейного дифференциального уравнения для $B(z)$, учитывая соотношение (3.48), дает выражения для $A(z)$ и $C(z)$.

Как и для механизма ЕС', ключевой параметр системы – отношение толщины диффузионного и кинетического слоев $x_{dk} = z_d/z_k$ с использованием тех же определений, (2.6) и (3.16), для z_d и z_k .

3.2.2 Режим «слабых токов»

При малых значениях параметра $x_{dk} \ll 1$, проводя рассуждения, аналогично выкладкам раздела 3.1.2 получим выражение для профиля концентрации $b(y)$:

$$b(y) \approx \frac{5J}{x_{dk}} \frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})}, \quad (3.49)$$

Откуда согласно (3.13), профиль концентрации для $a(y)$ и $c(y)$ соответственно равны:

$$a(y) \approx 1 - J(1-y) + \frac{J}{x_{dk}} \frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})}, \quad (3.50)$$

$$c(y) \approx \frac{5}{2}J_{CA} + \frac{J}{2}(1-y) - 3 \frac{J}{x_{dk}} \left(\frac{\sinh(x_{dk}(1-y))}{\cosh(x_{dk})} \right), \quad (3.51)$$

Величину максимального тока j^{\max} в системе можно найти, подставив выражение (3.49) в соотношение (3.47), связывающее величины $b(0)$ и $c(0)$:

$$c(0) \approx J \left(\frac{1}{2} - \frac{3 \tanh(x_{dk})}{x_{dk}} \right) + \frac{5}{2}J_{CA}, \quad (3.52)$$

а затем воспользовавшись условием получить для максимальной плотности тока в рамках приближения «слабых токов» выражение:

$$j^{\max} \approx \frac{5J_{CA}}{6 \left\{ \frac{\tanh(x_{dk})}{x_{dk}} \right\}^{-1} - 1}, \quad (3.53)$$

Для режима «слабых токов» профили концентрации основных реагентов и величины максимального тока практически совпадают с результатами для ЕС' механизма (см. раздел 3.1). В частности, наличие основного окислителя А (BrO_3^-), не играет роли для этих условий, и процесс сводится к электровосстановлению реагента С (Br_2) на электроде, который переносится за счет диффузии из объема раствора. В результате максимальная плотность тока близка к предельному диффузионному току по С:

$$j \cong j_C^{\text{lim}}, \quad j_C^{\text{lim}} = 2FD_C C^0 / z_d, \quad j_C^{\text{lim}} \ll j_A^{\text{lim}}, \quad (3.54)$$

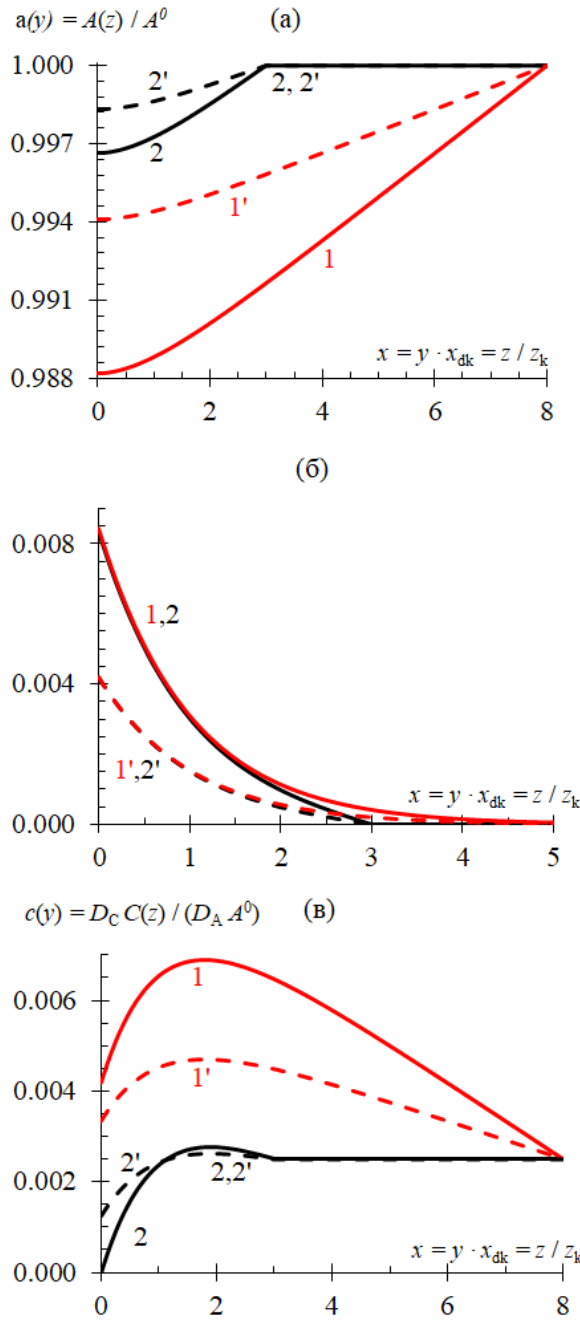


Рис. 3.6 – Профили концентраций (а) $a(y) = A(z)/A^0$, (б) $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и (в) $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 3$ (кривые 2, 2'), соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 6.7 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 50 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$, и $x_{dk} = z_d/z_k = 8$ (кривые 1, 1') соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 3.6 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 1.9 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$. Плотность тока: $j = 140 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ (сплошная кривая 1), $j = 50 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ (сплошная кривая 2), $j = 70 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ (штриховая кривая 1'), $j = 25 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ (штриховая кривая 2'). Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

так что j намного меньше плотности предельного диффузионного тока по веществу А (BrO_3^-):

$$j^{\max} = \frac{j^{\max}}{j_A^{\lim}} \cong \frac{j_C^{\lim}}{j_A^{\lim}} = J_{CA} \ll 1 \quad (3.55)$$

Для больших значений параметра $\chi_{dk} \gg 1$, т.е., если диффузионный слой намного толще кинетического, $z_d \gg z_k$, реагент В (Br^-), генерируемый на электроде, потребляется в ходе реакции (3.39) внутри кинетического слоя толщины z_k , расположенного глубоко внутри диффузионного слоя толщины z_d . Благодаря этой химической стадии вещество А (BrO_3^-) также потребляется, что приводит к уменьшению его концентрации внутри кинетического слоя и диффузионному переносу вещества А из объема раствора.

Профили концентрации для А и В в таком режиме (см. рис. 3.6 а,б) качественно очень похожи на профили для ЕС' механизма, изображенные на рис. 3.2, однако их амплитуды несколько увеличены из-за больших значений максимального тока j^{\max} при тех же значениях χ_{dk} , см. ниже.

Напротив, профили концентраций для вещества С (Br_2) для различных плотностей тока (см. рис. 3.6 в) ведут себя отлично от аналогичных профилей для ЕС' механизма (см. рис. 3.2 в). Помимо резкого роста концентрации $C(z)$ внутри кинетического слоя можно наблюдать его линейное уменьшение снаружи этого слоя. В результате профиль концентрации для вещества С проходит через максимум вблизи от внешней границы кинетического слоя, вследствие чего диффузионный транспорт реагента С осуществляется одновременно в обоих направлениях – к поверхности электрода ($z = 0$), где С участвует в электрохимической стадии (3.38), и – в сторону объема раствора.

Значение концентрации $C(z)$ в точке максимума, C^{\max} , отнесенное к объемной концентрации C^0 для реагента С, отражает интенсивность каталитического процесса, реализуемого благодаря редокс-циклу, состоящему из стадий (3.38) и (3.39). Эти величины практически совпадают при малых значениях χ_{dk} , однако интенсивность каталитического процесса резко

увеличивается при выборе больших значений x_{dk} : эффект слабо заметен для $x_{dk} = 3$, даже при $j = j^{\max}$ (см. рис. 3.6 в), тогда как при $x_{dk} = 8$ уже для относительно слабых токов (как следует из сравнения величин j и максимального тока j^{\max} для рис. 3.6 в), величина C^{\max} значительно превышает C^0 , и быстро возрастает с ростом j . Так как при $x_{dk} = 8$ максимальная плотность тока, j^{\max} сопоставима с предельным диффузионным током по А, j_A^{\lim} , дальнейший анализ более высоких плотностей тока (см. ниже) не может быть выполнен в рамках приближения «слабых токов».

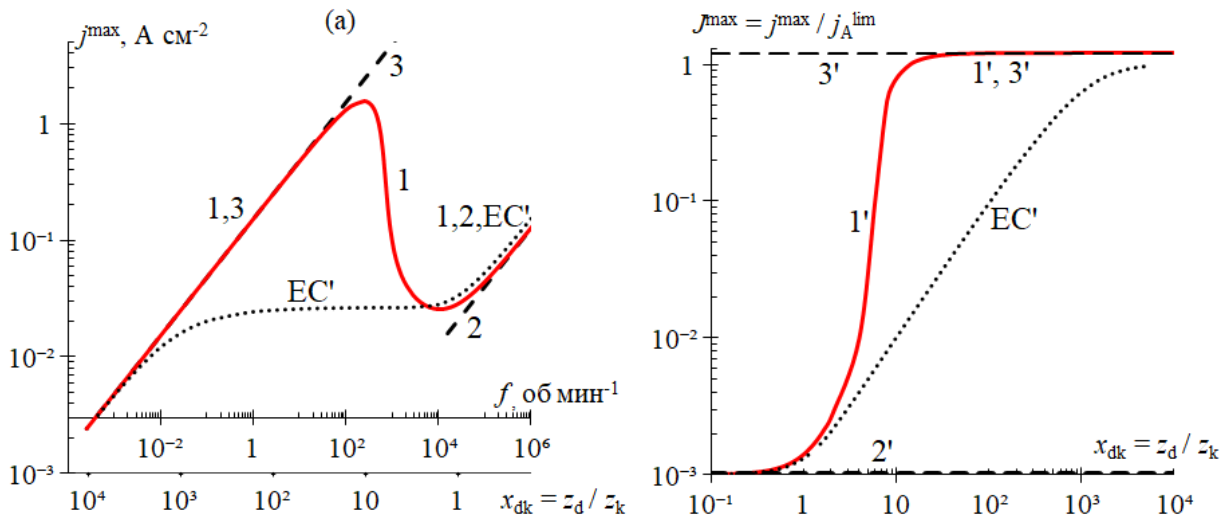


Рис. 3.7 – Зависимость максимальной плотности тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора в билогарифмических координатах: (а) зависимость j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f и соответствующего значения параметра x_{dk} (по вспомогательной оси абсцисс), отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, кривая 1; (б) зависимость максимальной плотности тока j^{\max} , отнесенная к величине предельного диффузионного тока по А компоненту, $J^{\max} = j^{\max} / j_A^{\lim}$, как функция параметра x_{dk} , кривая 1'. Штриховые прямые: асимптотическое поведение кривых 1 и 1' в различных пределах: $j^{\max} = j_C^{\lim}$ (кривые 2 и 2'), $j^{\max} = 1.2j_A^{\lim} + j_C^{\lim}$ (кривые 3 и 3'). Пунктирные кривые EC' (соответствуют кривым 1 и 1' на рис. 3.2) отвечают предсказаниям для EC' механизма (см. раздел 3.1). Величины параметров совпадают с рис. 3.2

В соответствии с приведенными выше результатами анализа профилей концентрации зависимости максимального тока j^{\max} от x_{dk} или f (линии 2 на рис. 3.7, а) и величины J^{\max} от x_{dk} (линии 2' на рис. 3.7, б) для случая тонкого диффузионного слоя ($x_{dk} \ll 1$) ведут себя аналогично соответствующим зависимостям для механизма ЕС' (линии 2 на рис. 3.5 а и линии 2' на рис. 3.5 б):

$$j^{\max} \cong j_C^{\lim} \ll j_A^{\lim}, \quad J^{\max} \cong J_{CA} \ll 1, \quad (3.56)$$

так что плотность максимального тока мала по сравнению с величиной j_A^{\lim} , в соответствии с условием для режима «слабых токов».

Изменение формы профиля $C(z)$ (рис. 3.6 в) при умеренно больших значениях x_{dk} , $x_{dk} \gg 1$, приводит к расхождению для профилей концентрации, рассчитанных для максимального тока в рамках приближения «слабых токов» (кривые 1 и 1' на рис. 3.7), по сравнению с профилями для механизма ЕС' (кривые 1 и 1' на рис. 3.5). В последнем случае максимальная плотность тока близка к постоянному значению, не зависящему ни от x_{dk} , ни от f , $j^{\max} \cong j^{\text{cat}}$, в соответствии с (3.22), (линии 4 и 4' на рис. 3.5, кривая ЕС' на рис. 3.7). Наоборот, максимальный ток для механизма ЕС'' при $x_{dk} \gg 1$ – растущая с x_{dk} функция (кривые 1 и 1' на рис. 3.7), наклон которой настолько быстро увеличивается, что вблизи критического значения $x_{dk} = 6$, приближение «слабых токов» становится неприменимым для аналитической оценки величины максимального тока. Поэтому для значений x_{dk} , превышающих критическое, т.е. при $x_{dk} > 6$ это приближение справедливо только для плотностей токов, удовлетворяющих условию (3.15), тогда через систему могут проходить более сильные токи.

3.2.3 Режим «тонкого кинетического слоя»

Рассмотрим случай, когда толщина диффузионного слоя намного больше толщины кинетического, $x_{dk} = z_d/z_k \gg 1$, согласно (3.26). Тогда, как и в разделе 3.1.3 для ЕС' механизма, можно пренебречь пространственным изменением концентрации $A(z)$ внутри кинетического слоя: $A(z) \cong A(0)$. Таким образом, можно вновь, аналогично процедуре, описанной в разделе 3.1.3,

получить приближенные аналитические выражения для всех концентрационных профилей. Решая линейное дифференциальное уравнение для $b(y)$

$$\frac{d^2b}{dy^2} = x_{dk}^2 a(0)b(y) \quad (3.57)$$

с учетом граничных условий (3.41) и (3.42), получим для $b(y)$:

$$b(y) = 5J \frac{x_{kj}}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right). \quad (3.58)$$

учитывая соотношение (3.47), получим выражения и для остальных профилей концентрации:

$$a(y) = 1 - J(1 - y) + \frac{Jx_{kj}}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right), \quad (3.59)$$

$$c(y) = \frac{5}{2}J_{CA} + \frac{J}{2}(1 - y) - 3 \frac{Jx_{kj}}{x_{dk}} \exp\left(-y \frac{x_{dk}}{x_{kj}}\right), \quad (3.60)$$

Трансцендентное уравнение для зависящей от плотности тока j толщины кинетического слоя, z_{kj} , совпадает с полученным ранее для ЕС' механизма:

$$1 - x_{kj}^{-2} = J \left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dk}}\right). \quad (3.61)$$

Подстановка выражения (3.58) в соотношение (3.47) позволяет найти выражение для $c(0)$:

$$c(0) = \frac{J}{2} \left(1 - \frac{3x_{kj}}{x_{dk}}\right) + \frac{5}{2}J_{CA}. \quad (3.62)$$

Используя условие (3.25), перепишем соотношение (3.21) в виде связи между величиной x_{kj}^{\max} и максимальной плотностью тока J^{\max} :

$$J^{\max} = 5J_{CA} / \left(\frac{6x_{kj}^{\max}}{x_{dk}} - 1\right), \quad (3.63)$$

которая после подстановки в уравнение (3.61) позволяет записать трансцендентное уравнение для x_{kj}^{\max} :

$$\left(1 - (x_{kj}^{\max})^{-2}\right) \approx 5J_{CA} \left(1 - 6 \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dk}}\right)^{-1} \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dk}}\right). \quad (3.64)$$

Решая данное уравнение, можно построить зависимость величины x_{kj}^{\max} , а следовательно и максимальной плотности тока J^{\max} согласно (3.63), от параметров x_{dk} и J_{CA} (см рис. 3.7).

Сравнение кривых 1 и 4 на рис. 3.7 а, а также линий 1' и 4' на рис. 3.7 б показывает наличие резкого различия в предсказаниях для зависимости максимальной плотности тока j^{\max} от параметра x_{dk} , отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, для систем, рассмотренных в разделе 3.1 (механизм ЕС') и разделе 3.2 (механизм ЕС"). Резкий рост максимальной плотности тока j^{\max} в интервале умеренных значений x_{dk} (между 1 и 6) делает его значения сравнимыми с предельным диффузионным током по веществу А (BrO_3^-), j_A^{lim} . Несмотря на более медленный рост максимальной плотности тока j^{\max} в диапазоне больших значений x_{dk} (между 6 и 10), величина j^{\max} в этом интервале достигает величины j_A^{lim} и даже превышает его, тогда как отношение этих величин, J^{\max} , приближается к постоянному значению, равному $1.2 + J_{CA}$ для больших x_{dk} (Рис. 3.7 а), отличному от предельного значения $1 + J_{CA}$, характерного для ЕС' механизма (рис. 3.5 б). Поведение графика на рис. 3.7 а несколько отличается из-за зависимости предельного диффузионного тока по веществу А, j_A^{lim} , от толщины диффузионного слоя, z_d , т.е. от величины x_{dk} или частоты вращения, f . В результате после быстрого роста j^{\max} при умеренных значениях x_{dk} максимальный ток проходит через максимум (рис. 3.7 а), затем уменьшается с дальнейшим ростом величины x_{dk} .

Таким образом, предельное поведение зависимости $j^{\max}(x_{dk})$ в интервале малых x_{dk} ($x_{dk} \ll 1$) совпадает для механизмов медиаторного катализа (ЕС') и автокатализа (ЕС"): $j^{\max} \approx j_C^{\text{lim}}$, (3.18). В обратном пределе больших x_{dk} , $x_{dk} \rightarrow \infty$, предельные значения для двух механизмов также близки: $j^{\max} \approx j_A^{\text{lim}} + j_C^{\text{lim}}$, для ЕС' механизма и $j^{\max} \approx 1.2j_A^{\text{lim}} + j_C^{\text{lim}}$, для ЕС" механизма. Однако поведение зависимости $j^{\max}(x_{dk})$ в промежуточном диапазоне значений x_{dk} для двух механизмов существенно различается, что подтверждается сравнением кривых 1 и ЕС' на рис. 3.7 а или кривых 1' и ЕС' на рис. 3.7 б. Линия 4 отвечает традиционному для подобных систем виду зависимости максимального тока как функции частоты вращения дискового электрода: более слабое перемешивание

раствора с помощью ВДЭ (интервал малых частот вращения f) никогда не приводит к увеличению плотности тока, лишь в редких случаях (например, как это было показано выше для ЕС' механизма) максимальная плотность тока может оставаться практически постоянной в промежуточном диапазоне значений x_{dk} : $j^{\max} \approx j^{\text{cat}}$. Напротив, зависимость величины $j^{\max}(x_{dk})$ для ЕС'' механизма демонстрирует аномальное поведение (см. рис. 3.7 а): уменьшение частоты ВДЭ приводит к взрывному увеличению максимального тока в системе, локализованного в определенном «оптимальном» интервале частот вращения f или, соответствующем интервале значений x_{dk} . В относительно узком интервале частот максимальный ток возрастает на несколько порядков от величины предельного диффузионного тока по веществу С (Br_2), j_C^{lim} , до значения, превышающего предельный диффузионный ток по веществу А, (BrO_3^-), j_A^{lim} . **Таким образом, следовое количество Br_2 в объеме раствора может обеспечить протекание в системе токов очень большой величины, значительно превышающих $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ для величины объемной концентрации А, (BrO_3^-), в молярном диапазоне.**

Причина столь значительной разницы в аналитических предсказаниях для механизмов, рассмотренных в разделах 3.1 и 3.2 – присутствие молекулярного брома в цикле, состоящем из реакций (3.38) и (3.39), как в роли одного из компонентов редокс-пары (С реагента), так и в роли продукта Р. Можно видеть, что за один акт данного цикла 5 Br^- анионов (В реагент), потребляемые в реакции (3.39), приводят к образованию 3 Br_2 (С реагент), а следовательно, согласно реакции (3.38) – 6 Br^- анионов за счет добавления Br -атома из BrO_3^- аниона (А реагент), пришедшего из объема раствора. Таким образом, продукт трансформации основного реагента BrO_3^- представляет собой компонент медиаторной редокс-пары $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$, что означает, что цикл реакций (3.38) и (3.39) является автокаталитическим, так как его повторение приводит к увеличению количества окислительно-восстановительного катализатора в системе.

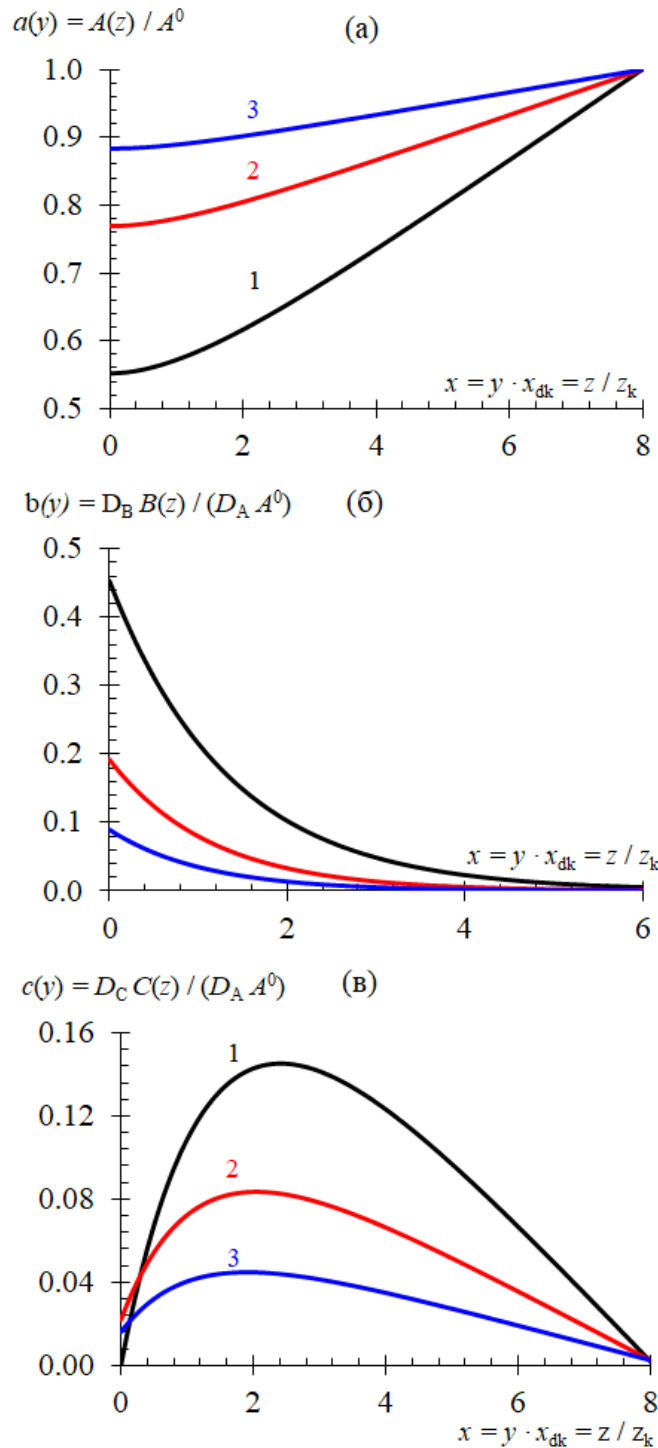


Рис. 3.8 – Профили концентраций (а) $a(y) = A(z)/A^0$, (б) $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и (в) $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 8$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 3.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 1.9 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и различных значений плотности тока: $j = j^{\text{max}} = 1.9 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 1), $j = 0.5j^{\text{max}} = 0.9 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 2) и $j = 0.25j^{\text{max}} = 0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривые 3).

Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

Отличие предельного значения величины $J^{\max} = j^{\max} / j_A^{\lim} \rightarrow 1.2 + J_{CA}$ при $x_{dk} \rightarrow \infty$ (по сравнению с предсказаниями для ЕС' механизма) для броматной системы (см. рис. 3.7 б), происходит по причине неэлектроактивности вещества А (BrO_3^-) на поверхности электрода, и его поглощению в ходе реакции конпропорционирования (3.39) внутри кинетического слоя. В результате его предельный диффузионный поток $N_A \cong D_A A^0 / (z_d - z_{kj})$ в условиях очень высокой скорости этой реакции определяется по толщине внешней части диффузионного слоя $z_d - z_{kj}$, тогда как величина зависящей от плотности тока толщины кинетического слоя, z_{kj} , стремится к $z_d / 6$, так что $z_d - z_{kj} \cong (5/6)z_d$ и $N_A \cong (6/5)D_A A^0 / z_d$. В то же время второй вклад в величину максимального тока дает процесс электровосстановления вещества С (Br_2) из объема раствора на поверхности электрода, так что соответствующий предельный диффузионный поток равен $N_C \cong D_C C^0 / z_d$. Совокупность указанных вкладов и приводит к суммарной плотности максимального тока, равной $j^{\max} \cong 1.2j_A^{\lim} + j_C^{\lim}$, соответствующей прямой 3 на рис. 3.7 а и величине $J^{\max} \cong 1.2 + J_{CA}$, определяемой как линия 3' на рис. 3.7 б.

Приведенные выше рассуждения позволяют сделать вывод о том, что исследуемый процесс электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств молекулярного брома отвечает новому недавно предложенному механизму электрохимических процессов (ЕС''), который получил название редокс медиаторный автокатализ» [268].

Рис 3.8 иллюстрируют автокаталитические черты исследуемого процесса с точки зрения профилей концентрации. Несмотря на то, что в целом поведение профилей концентрации для реагентов А (BrO_3^-) и В (Br^-) повторяет зависимости для ЕС' редокс-катализа (см. рис. 3.8, а и б), следует отметить, что в случае ЕС' механизма аналогичное по амплитуде падение концентрации вещества А внутри диффузионного слоя требует огромной толщины последнего ($x_{dk} = z_d / z_k = 1000$), тогда как для автокаталитического ЕС'' механизма оно

достигается уже при умеренных величинах $x_{dk} = z_d/z_k = 8$, см. рис. 3.8 а. По этой причине максимальная плотность тока, j^{\max} , может достигать таких больших значений в этих условиях, см. рис. 3.7 а. Возникновение в системе тока столь значительной интенсивности обусловлено накоплением очень высоких концентраций веществ В и С внутри кинетического слоя (рис. 3.8 б и в) что есть прямое следствие автокаталитического характера процесса, тогда как эти концентрации для ЕС' механизма всегда ограничены величиной объемной концентрации C^0 предварительно добавленного каталитического компонента С, см. рис. 3.4 б и в.

Увеличение величины протекающего тока j (при фиксированном значении параметра $x_{dk} = 8$, см. рис. 3.8), приводит одновременно как к увеличению градиента концентрации вещества А внутри диффузионного слоя, так и росту концентраций В и С реагентов. В то же время концентрация вещества С (Br_2) на поверхности электрода, $c(0)$, проходит через максимум с последующим ее уменьшением при дальнейшем увеличении величины тока. При этом условие равенства нулю поверхностной концентрации $c(0)$ всегда определяет величину максимального тока в системе (кривая 1 на рис. 3.8 в).

Что касается толщины кинетического слоя, зависящей от плотности тока, z_{kj} , то эта величина явно определяется относительным значением концентрации реагента А на поверхности электрода: $z_{kj} \cong z_k \left[\frac{A(0)}{A^0} \right]^{-\frac{1}{2}}$, так что его значение возрастает при увеличении плотности тока, что подтверждает рис. 3.8 б).

Приближенное поведение величины z_{kj} при очень больших значениях x_{dk} имеет вид: $z_{kj} = z_d / 6$, что объясняется дисбалансом окислительно-восстановительного цикла, который генерирует единицу реагента В на каждые 5 единиц, входящих в цикл. Поэтому при стационарном характере процесса, для сохранения накопленных количеств веществ В (Br^-) и С (Br_2) в пределах кинетического слоя в течение некоторого времени, $1/6$ часть от всего вещества С в системе, образованная за счет химической стадии (3.39) должна

диффундировать в объем раствора, тогда как оставшиеся 5/6 частей от общего количества должны переноситься к электроду, чтобы участвовать в следующей итерации цикла. Это означает, что расстояния, на которые осуществляется массоперенос вещества в рамках первого и второго из описанных диффузионных процессов, $z_d - z_{kj}$ и z_{kj} , должно составлять отношение близкое к пяти, чтобы $z_d \cong \frac{z_{kj}}{6}$.

3.2.4 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования при избытке протонов

Представленные выше аналитические исследования протекания процесса электровосстановления бромат-аниона BrO_3^- на каталитически неактивных (например, углеродных) электродах (начатые в работе [268], и расширенные в разделе 3.2) показывают, что эта реакция происходит благодаря наличию обратимой медиаторной пары Br_2/Br^- в сочетании с этапом конпропорционирования внутри раствора, однако ее механизм (ЕС'') отличается от изученных ранее, в частности, от каталитического механизма типа ЕС' (см. раздел 3.1, а также [295]), при котором прохождение реакции сопровождается сохранением суммарного количества катализатора (компонентов редокс-пары) [280], тогда как для ЕС'' механизма протекание катодного тока в броматной системе приводит к нарастанию концентраций брома и бромида вблизи поверхности электрода, что приводит к огромным величинам тока, который может проходить при высокой концентрации бромат-аниона в объеме раствора, несмотря на его неспособность реагировать на электроде.

В разделах 3.1 и 3.2 были развиты приближенные аналитические теории электрохимических процессов в рамках ЕС' и ЕС'' механизмов, проходящих в стационарных условиях при одномерном режиме транспорта к равнодоступной поверхности электрода. Сравнение полученных результатов подтверждает резкое отличие механизма ЕС'' от ранее предложенным механизмов типа Е, ЕС или ЕС', что обуславливает ряд различий между механизмами в характере зависимостей пространственных профилей концентрации для основных

реагентов и зависимости плотности катодного тока от интенсивности конвективного перемешивания в системе.

Предварительные эксперименты для броматной системы с использованием ВДЭ (см. главу 2) подтвердили существование таких аномальных закономерностей. Поэтому весьма актуальным является расширение теоретических исследований этого процесса как при стационарных, так и нестационарных условиях для различных составов раствора и строения поверхности электрода. Однако, такой анализ вряд ли возможен на основе лишь аналитических методов, примененных в разделе 3.2, ввиду нелинейности уравнения (3.43) для скорости реакции конпропорционирования (3.39). В этой связи становится неизбежным применение методов численных расчетов.

С другой стороны, проведенный в разделе 3.2 анализ основан на приближенных аналитических выражениях для концентрационных распределений и максимальной плотности тока. Численное решение поставленной задачи в общем виде, то есть без использования аналитических приближений, позволит провести сравнение аналитических и численных результатов, чтобы оценить как адекватность разработанных теоретических подходов и выявить их области применимости при варьировании основных параметров системы, так и проверить корректность использованных численных алгоритмов.

Для отработки методов, основанных на численном моделировании, применительно к нелинейной системе уравнений (3.40) в данном разделе был проведен анализ той же задачи об одномерном транспорте при стационарных условиях [296], результаты которого сравниваются с аналитическими выводами раздела 3.2. Такое сравнение становится критически важным при больших величинах пропускаемого тока, когда имеет место существенный перепад концентрации основного реагента – бромат-аниона – поперек диффузионного слоя, поскольку аналитическая теория в этих условиях базируется на предположениях о виде профилей концентраций, справедливость которых

неочевидна. Проведенное в данном разделе исследование основано на численных алгоритмах и методах, которые описаны в [296].

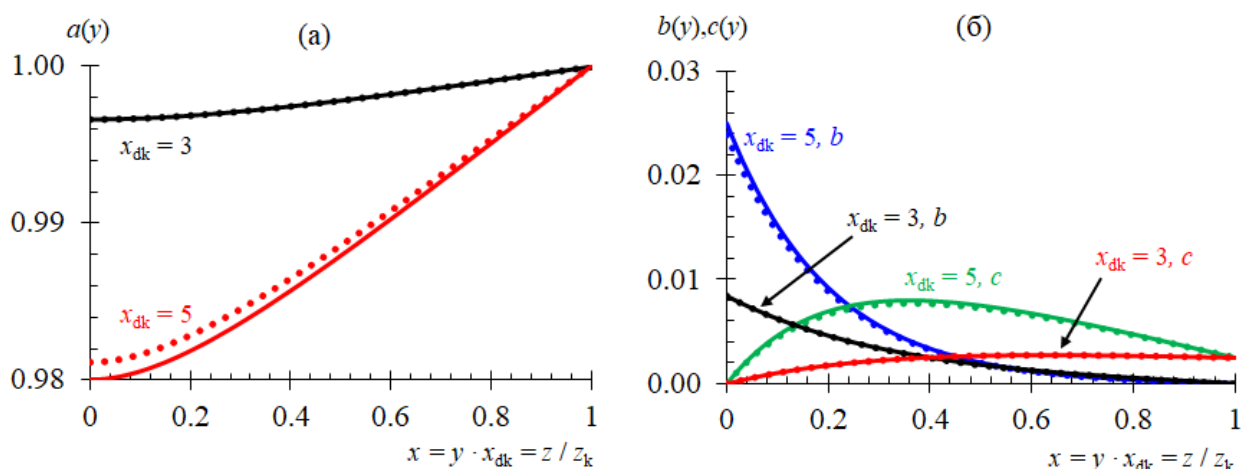


Рис. 3.9 – Профили концентраций (а) $a(y) = A(z)/A^0$, (б) $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 3$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 10 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 15 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) и $x_{dk} = z_d/z_k = 5$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$). Сплошные кривые отвечают аналитическим профилям, рассчитанным в рамках приближения «слабых токов» согласно (3.49), (3.50) и (3.51); точками представлены зависимости, рассчитанные численно, [296]. Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

Ранее были получены приближенные аналитические решения этой проблемы для двух приближений: (а) «слабых токов» ($J \ll 1$); (б) тонкого кинетического слоя ($x_{dk} \gg 1$). В результате для характерных величин параметров системы были получены как профили всех концентраций, так и (безразмерный) "максимальный ток" J^{max} , который может проходить через систему при заданных значениях ее параметров: отношении x_{dk} толщин диффузионного и кинетического слоев и отношении J_{CA} предельных диффузионных токов для С реагента (Br_2) и А реагента (BrO_3^-). В связи с прикладными перспективами водородно-броматных электрохимических источников тока, основанных на данной системе, численный анализ проводился

для малых значений параметра J_{CA} , т. е. при следовых добавках брома к бромат-аниону в объеме раствора.

В соответствии с предсказаниями приближенной аналитической теории (см. раздел 3.1), результаты численных расчетов для достаточно малых значений x_{dk} (значений $x_{dk} \lesssim 5$, то есть меньше критической величины $x_{dk} = 6$), прекрасно согласуются с соответствующими аналитическими формулами для случая "слабых токов" как для профилей концентраций основных реагентов (см. рис. 3.9), так и для зависимости максимального тока J^{\max} от x_{dk} (см. рис. 3.11).

Такое совпадение не является неожиданным, поскольку даже максимальные токи в системе для малых x_{dk} соответствуют условию "слабых токов": $J \ll 1$, когда концентрация бромата почти не изменяется: $a(y) \approx 1$ для всех y , то есть система уравнений становится близкой к линейной. Поэтому оно свидетельствует лишь в пользу адекватности алгоритма, использованного для проведения численных расчетов.

Гораздо более интересным является сравнение аналитических и численных результатов для значений x_{dk} , близких или превышающих критическое значение 6, где аналитическая теория предсказывает резкое возрастание максимального тока, причем при достаточно больших значениях x_{dk} , его величина начинает превышать предельный диффузионный ток j_A^{\lim} для превращения бромат-аниона в бром (бромид не может уходить за пределы диффузионного слоя из-за его быстрой реакции (3.39) с бромат-анионом, находящимся в избытке). Заметим, что аналитические соотношения при таких значениях x_{dk} были получены в приближении постоянства концентрации бромат-анионов, то есть $a(y) \approx a(0)$ внутри всего кинетического слоя, в котором происходит реакция (3.39) между А и В реагентами (бромат- и бромид-анионами), тогда как толщина этого слоя начинает существенно увеличиваться с ростом x_{dk} .

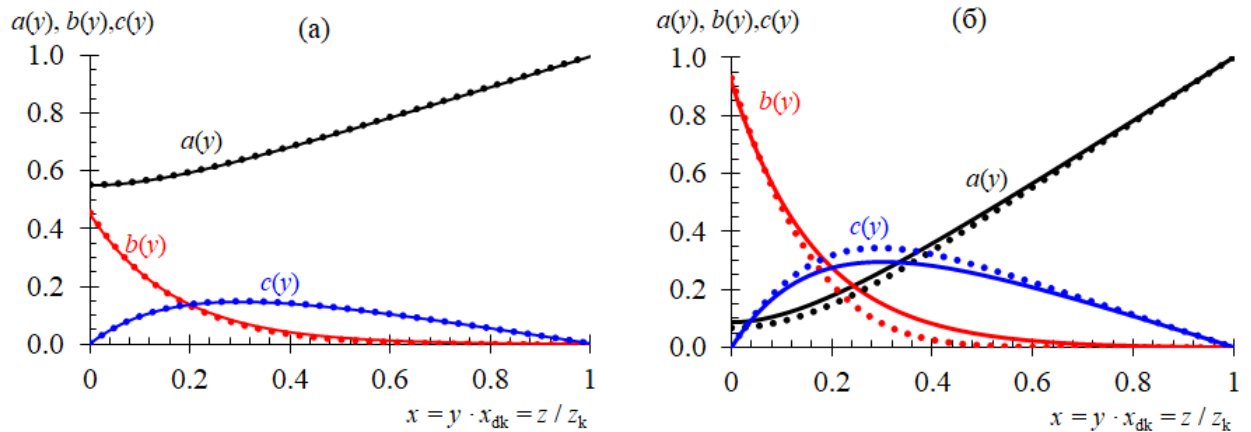


Рис. 3.10 – Профили концентраций $a(y) = A(z)/A^0$, $b(y) = D_B B(z)/(D_A A^0)$ и $c(y) = D_C C(z)/(D_C A^0)$ как функции $x = y \cdot x_{dk} = z/z_k$ для $x_{dk} = z_d/z_k = 8$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) и $x_{dk} = z_d/z_k = 20$ (соответствующего $j_A^{\text{lim}} = 1.4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $j^{\text{max}} = 1.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Сплошные кривые отвечают аналитическим профилям, рассчитанным в рамках приближения «тонкого кинетического слоя» согласно (3.58), (3.59) и (3.60); точками представлены зависимости, рассчитанные численно [296]. Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

Из сопоставления профилей концентраций, рассчитанных по аналитических формулам (3.58), (3.59) и (3.60), а также на основе численных расчетов (см. рис. 3.10 а), видно, что даже при $x_{dk} = 8$, когда плотность тока j уже сопоставима с величиной j_A^{lim} ($j^{\text{max}} = j^{\text{max}}/j_A^{\text{lim}} = 0.5$), наблюдается хорошее согласие между аналитикой и численным моделированием (абсолютная разница значений $< 1\%$), что объясняется тем, что толщина кинетического слоя остается все еще практически такой же, что и для малых токов, т.е. очень малой по сравнению с толщиной диффузионного слоя.

Гораздо более заметное расхождение в промежуточном интервале значений координаты y наблюдается для профилей концентраций, особенно для $b(y)$ и $c(y)$, при больших величинах параметра x_{dk} , например, $x_{dk} = 20$ (см. рис. 3.10 б). Это различие предсказаний обусловлено, очевидно, приближенным

характером аналитических формул, поскольку предполагаемое при их выводе постоянство концентрации: $a(y) \approx a(0)$ явным образом нарушается, как видно из графика для этой концентрации на рис. 3.10 б).

При приближении к предельному режиму «сильных токов», отвечающему $J^{\max} = j^{\max}/j_A^{\text{lim}} \approx 1.2$, расхождение между приближением «тонкого кинетического слоя» и численными расчетами становится еще более заметным. Более того, при стремлении к верхнему пределу по токам само поведение профилей концентраций реагентов становится иным: внутри кинетического слоя толщины Z_{kj} концентрация бромат-аниона обращается в нуль по причине его интенсивного потребления. Только на внешней границе этого слоя образуется тонкая «реакционная зона», внутри которой одновременно локальные концентрации бромид- и бромат-аниона отличны от нуля и, следовательно, возможно протекание химической стадии процесса – реакции конпропорционирования. Более подробно этот режим описан в Приложении 2, и в работах [297, 298, 299], также см. вспомогательные исследования [333-335].

В этом контексте становится неожиданным очень хорошее согласие аналитических и численных профилей всех концентраций при малых значениях y , т. е. вблизи поверхности электрода. Если величина наклона каждой кривой обязана соответствовать соответствующему граничным условиям (3.46), то есть быть одинаковой для аналитических и численных расчетов, то практическое совпадение значений концентраций при $y = 0$ не вытекает из этих соображений.

На основании сопоставления результатов аналитических и численных. Именно это хорошее согласие величин для концентраций при $y = 0$ (в частности, для $c(y)$) и объясняет совпадение кривых для зависимости максимального тока J^{\max} от параметра x_{dk} (см. рис. 3.11) не только в области сравнительно малых величин тока, но и там, где он становится сопоставимым с единицей (то есть при $j^{\max} \sim j_A^{\text{lim}}$) и даже превосходит это значение: даже в этой области абсолютное расхождение не превышает 2% от величины тока. Также можно отметить, что кривая на основе численных вычислений пересекает

значение $J^{\max} = 1$, соответствующее $j^{\max} = j_A^{\text{lim}}$, и растет далее, приближаясь к величине $(1.2 + J_{CA})$ – в полном соответствии с предсказаниями аналитической теории.

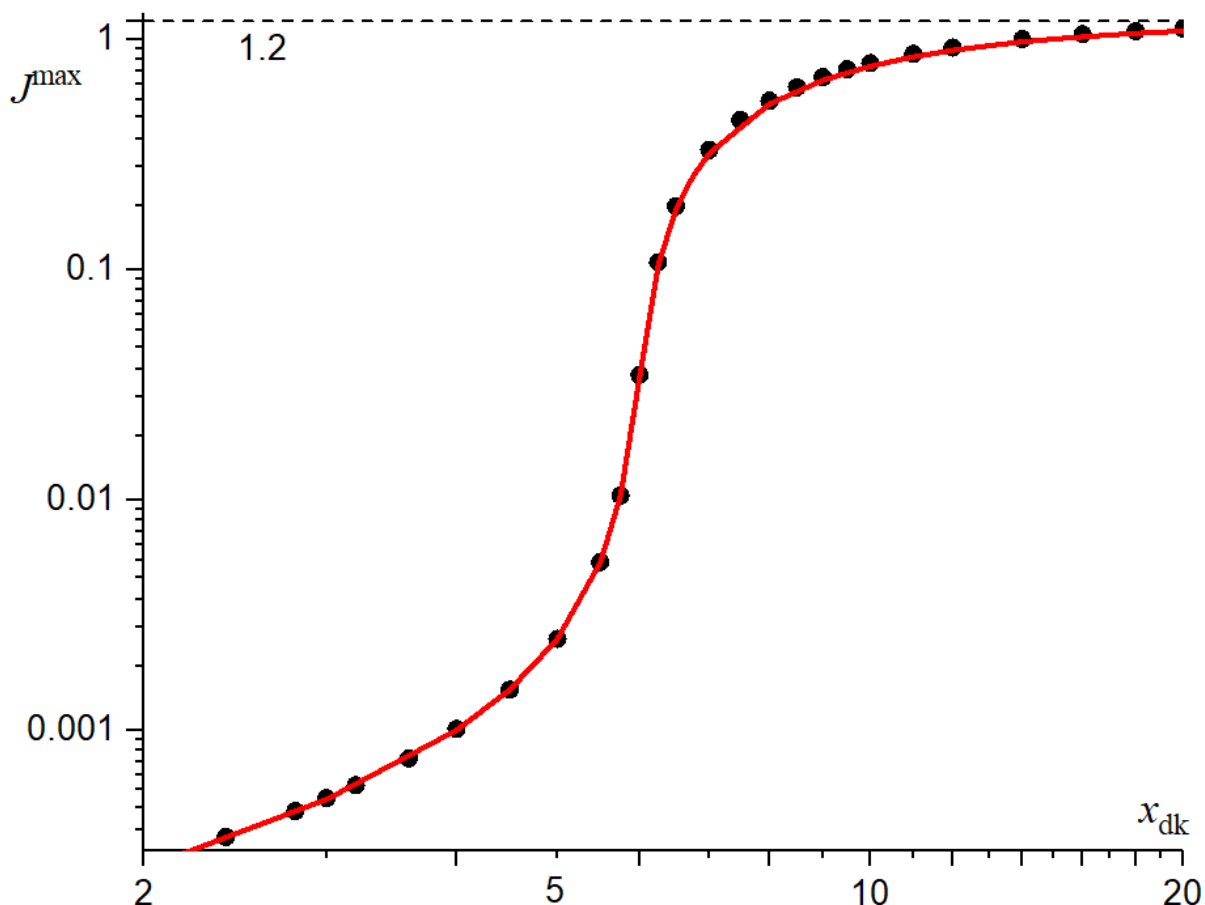


Рис. 3.11 – Зависимость максимальной плотности тока $J^{\max} = j^{\max}/j_A^{\text{lim}}$ от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев $x_{dk} = z_d/z_k$. Результаты численных расчетов представлены точками, сплошная кривая отвечает уравнениям (3.53) для $x_{dk} \leq 3$ и (3.63) для $x_{dk} > 3$. Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

Сходные результаты дает и сопоставление результатов для аналогичной зависимости плотности максимального тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f (см. рис. 3.12).

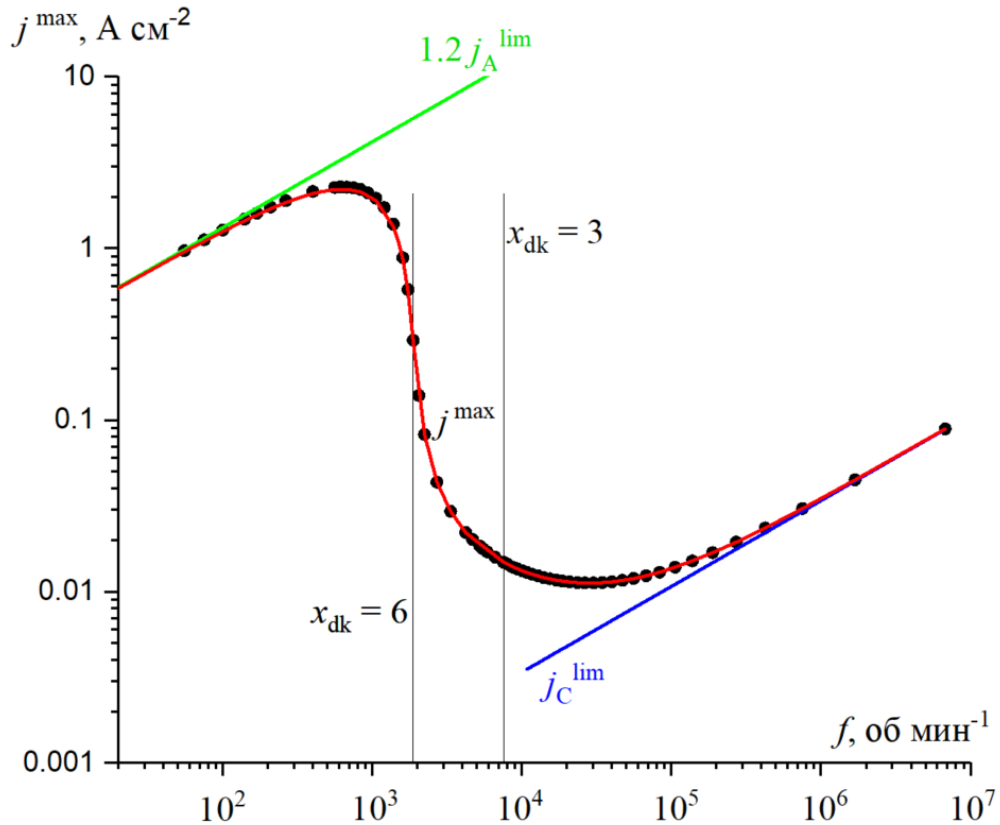


Рис. 3.12 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f . Результаты численных расчетов представлены точками, сплошная кривая отвечает аналитическим предсказаниям, основанным на приближениях «слабых токов» (в области применимости $x_{dk} \leq 3$) и «тонкого кинетического слоя» (в области применимости $x_{dk} > 3$). Прямые линии на графиках соответствуют предельному поведению зависимости для малых x_{dk} ($j^{\max} \rightarrow j_C^{\lim}$) и для больших x_{dk} ($j^{\max} \rightarrow 1.2j_A^{\lim}$). Резкий рост плотности тока наблюдается при пересечении критического значения $x_{dk} = 6$, отмеченного вертикальной линией. Величины остальных параметров совпадают с рис. 3.2

На основании сопоставления результатов аналитических и численных расчетов можно сделать вывод о корректности обоих подходов. Расхождение между ними наблюдается только в случаях, когда нарушаются приближения, на которых основываются соответствующие аналитические соотношения.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что неожиданные предсказания аналитической теории, в том числе о наличии немонотонной зависимости максимального тока от толщины диффузионного слоя (или скорости вращения дискового электрода), включая аномальный участок этой зависимости, где ток растет при увеличении толщины диффузионного слоя, можно считать надежно подтвержденными численными расчетами.

Вывод о корректности предложенного численного алгоритма позволяет перейти в будущем к его использованию для анализа других систем, в том числе таких, где аналитический подход становится невозможным.

3.3 Процесс электровосстановления бромат-аниона в условиях его избытка. Влияние рН

Теоретический анализ в разделе 3.2 выполнен для случая, когда процесс восстановления бромат-аниона проводится при постоянном значении рН, несмотря на то, что внутри кинетического слоя вблизи поверхности электрода происходит потребление протонов в ходе реакции (3.39). Такие условия можно реализовать за счет добавления избыточного количества сильной кислоты, так чтобы концентрация протонов в форме ионов гидроксония в объемном растворе значительно превышала объемную концентрацию бромат-аниона.

Однако практически крайне затруднительно реализовать такой режим для концентрации бромат-аниона, сравнимой с концентрацией его насыщенного раствора (более 11 молей LiBrO_3^- на 1 кг раствора при 20°C [300]), поскольку при таких высоких концентрациях кислоты имеет место химическое разложение бромат-аниона, которое быстро ускоряется при увеличении ее концентрации. (см. Приложение 1).

С другой стороны, достижение высоких показателей плотности энергии, необходимых для применения этой системы в проточных редокс-батареях, требует использования высококонцентрированных растворов бромата (лития). В таких условиях выполняется скорее обратное соотношение между объемными концентрациями протонов и бромат-аниона: $\text{H}^0 \equiv [\text{H}^+] \ll A^0 \equiv [\text{BrO}_3^-]$, когда

объемная концентрация бромат-аниона настолько велика, что она остается практически постоянной везде в растворе (включая кинетический слой вблизи поверхности электрода), а ток в системе ограничен диффузионным переносом протонов из объема раствора внутрь кинетического слоя.

Поэтому углубление и расширение теоретических исследований процесса на случай именно такого соотношения между концентрациями, (то есть на случай избытка бромат-аниона по сравнению с протонами), представляется актуальным.

3.3.1 Описание системы

Как и в предыдущих разделах рассмотрим стационарный случай установившегося равновесия, когда все характеристики не меняются во времени. Электрод вновь будем считать равнодоступным, что подразумевает одинаковые конвективные условия для каждой точки его поверхности. Такой случай соответствует вращающемуся с постоянной частотой дисковому электроду. Объектом исследования выступает процесс электровосстановления бромат-аниона, состоящий из реакций (3.38) и (3.39).

Благодаря избытку соли (бромат-аниона), которая фактически играет роль фонового электролита, диффузионный вклад в потоки реагентов намного превосходит миграционный. Для упрощения анализа будет использована модель неподвижного слоя Нернста: все профили концентраций зависят только от одной пространственной координаты z , нормальной к поверхности, а пространственное изменение всех концентраций происходит в диффузионном слое толщиной z_d [269, 270].

В объеме раствора присутствуют (помимо неактивных веществ) BrO_3^- , Br_2 и протоны в форме ионов гидроксония. Их профили концентрации обозначаются как $A(z)$, $C(z)$ и $H(z)$, соответственно. Как было указано выше, рассмотрим случай избытка бромат-аниона: его объемная концентрация A^0 значительно превышает концентрацию протонов H^0 , $A^0 \gg H^0$. В свою очередь, объемная концентрация брома C^0 очень мала по сравнению с концентрацией протонов,

$H^0 \gg C^0$, (на несколько порядков ниже для реальных систем, в основном Br_2 присутствует в следовых количествах). Бромид-анион, Br^- (соответствующий профиль концентрации $B(z)$) отсутствует в объеме раствора из-за его быстрого и необратимого потребления в ходе реакции (3.39). Поэтому он присутствует только в кинетическом слое вблизи поверхности электрода. Таким образом, для внешней границы диффузионного слоя и объема раствора получим:

$$H(z) = H^0, \quad B(z) = 0, \quad C(z) = C^0, \quad \text{для } z \geq z_d. \quad (3.65)$$

При избытке основного окислителя, BrO_3^- , локальную концентрацию $A(z)$ можно считать всюду постоянной и равной объемному значению: $A(z) \approx A^0$.

$$A(z) \approx A^0, \quad \text{для } 0 < z < \infty \quad (3.66)$$

В рассматриваемом диапазоне электродных потенциалов основные компоненты из объема раствора, BrO_3^- и протоны, неэлектроактивны на поверхности электрода. Поэтому они реагируют только посредством реакции конпропорционирования (3.39) внутри фазы раствора, в то время как продукт реакции Br_2 (C) обратимо восстанавливается на электроде согласно (3.38).

Следует отметить, что бром (C), образованный в результате реакции (3.39) внутри кинетического слоя в приэлектродной области, будет частично транспортироваться к поверхности электрода, чтобы вновь вступить в реакцию (3.38), а частично – в объем раствора. Отношение двух указанных диффузионных потоков брома, как и в случае избытка протонов, рассмотренного в разделе 3.2, играет решающую роль для скорости всего процесса.

В рамках модели слоя Нернста изменения концентраций имеют место только внутри диффузионного слоя (для $z < z_d$), где они определяются соотношениями между диффузионными потоками и скоростью химической стадии V для каждого компонента с учетом стехиометрических коэффициентов реакции (3.39):

$$D_H \frac{d^2 H}{dz^2} = 6V, \quad D_B \frac{d^2 B}{dz^2} = 5V, \quad D_C \frac{d^2 C}{dz^2} = -3V, \quad \text{для } z < z_d, \quad (3.67)$$

где D_H, D_B, D_C – соответствующие коэффициенты диффузии. Скорость V реакции конпропорционирования (3.39) протекает через набор элементарных стадий, ее локальная скорость $V = V(z)$ – сложная функция локальных значений концентраций бромат-аниона $A(z)$, бромид-аниона $B(z)$ и протонов $H(z)$ [272-278]. Тогда, учитывая (3.66) и при высокой концентрации протонов, скорость V определяется как:

$$V(z) = kA^0B(z) = k_0[H(z)]^2A^0B(z). \quad (3.68)$$

Таблица значений коэффициента k_0 для различных фоновых электролитов и величин ионных сил представлена в [272].

Законы сохранения реагентов на границе электрод/раствор дают еще три граничных условия для концентраций реагентов:

$$D_H \frac{dH(z)}{dz} = 0, \quad D_B \frac{dB(z)}{dz} = -\frac{j}{F}, \quad D_C \frac{dC(z)}{dz} = \frac{1}{2} \frac{j}{F}, \quad \text{для } z = 0. \quad (3.69)$$

где j - плотность катодного тока (которая считается заданным параметром при гальваностатическом режиме процесса), F - постоянная Фарадея.

Решение системы из 3 уравнений второго порядка (3.67) с 6 граничными условиями (3.65) и (3.69) определяет единственное решение, т.е. позволяет отыскать профили всех концентраций в зависимости от параметров системы: $A^0, C^0, H^0, D_H, D_B, D_C, k_0$ и j .

Кроме того, предполагается, что электродный материал выбран таким образом, чтобы обеспечить быстрое протекание процесса (3.38) в обоих направлениях, так что электродный потенциал E связан с поверхностными концентрациями компонентов окислительно-восстановительной пары по уравнению Нернста [301]:

$$2(E - E^0)F/RT = \ln(C(0)/[B(0)]^2), \quad (3.70)$$

где E^0 - стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Здесь и далее под термином «ln» подразумевается натуральный логарифм, тогда как термин «log» соответствует десятичному логарифму.

Из-за сложной формы выражения (3.68) для скорости реакции вся система уравнений (3.67) нелинейна. В результате его аналитическое решение возможно получить только с помощью асимптотических методов, в зависимости от соотношений диффузионных потоков/величины тока в системе, как это будет показано ниже.

Несмотря на нелинейность уравнений, можно получить точные соотношения между профилями концентрации из отношений между вторыми производными, которые следуют из уравнений (3.67):

$$\frac{1}{6}D_H \frac{d^2H}{dz^2} = \frac{1}{5}D_B \frac{d^2B}{dz^2} = \frac{1}{3}D_C \frac{d^2C}{dz^2}. \quad (3.71)$$

Двойное интегрирование соотношений (3.71) с использованием граничных условий (3.65) и (3.69) приводит к соотношениям между концентрациями:

$$\frac{1}{6}D_H \frac{d^2H}{dz^2} = \frac{1}{5}D_B \frac{d^2B}{dz^2} = \frac{1}{3}D_C \frac{d^2C}{dz^2}. \quad (3.72)$$

$$\frac{5}{6}D_H[H^0 - H(z)] = (z_d - z)F^{-1}j - D_B B(z) \quad (3.73)$$

$$5D_C[C(z) - C^0] = \frac{1}{2}(z_d - z)F^{-1}j - 3D_B B(z) \quad (3.74)$$

$$D_H[H^0 - H(z)] = (z_d - z)F^{-1}j + 2D_C(C(z) - C^0) \quad (3.75)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению одного из профилей концентрации, через который возможно выразить остальные распределения согласно формулам выше. Так, например, для этого достаточно решить уравнение (3.67) для $B(z)$:

$$D_B \frac{d^2B}{dz^2} = 5k_0 A^0 H^2(z) B(z), \quad (3.76)$$

где величину $H(z)$ можно выразить через $B(z)$, используя (3.73).

3.3.2 Процедура обезразмеривания

Ввиду большого числа параметров системы в целях упрощения и удобства аналитические выкладки ниже представлены в обезразмеренном виде. При этом, наиболее важные формулы также приведены и в размерной форме.

Использованная ранее в разделах 3.1 и 3.2 процедура обезразмеривания для профилей концентрации основных реагентов, выполненная согласно (3.8), - является не единственно возможной. Так, например, обезразмеривание концентраций на величину плотности тока j позволяет записать набор граничных условий, не зависящий от величины j , что в ряде случаев более удобно. В данном разделе представлен именно такой вариант обезразмеривания, исходящий из вида граничных условий (3.65) и (3.69):

$$h(x) = H(z)/H^0, \quad b(x) = B(z)D_B F / jz_k, \quad c(x) = C(z)D_C F / jz_k, \quad (3.77)$$

для которого (величина x определена ниже согласно (3.80)) уравнение (3.76) для $B(z)$ принимает безразмерный вид:

$$\frac{d^2 b}{dx^2} = [5k_0(H^0)^2 A^0 / D_B] h^2(x)b(x), \quad (3.78)$$

и определяет тем самым характерную длину z_k для системы:

$$z_k \equiv \left[\frac{D_B}{5k_0(H^0)^2 A^0} \right]^2. \quad (3.79)$$

Эта величина носит название «толщина кинетического слоя» и введена по аналогии с (3.16), ввиду пространственного изменения концентрации $B(z)$ для режима «слабых токов» (см. ниже). Эта величина также удобна для определения безразмерных значений нормальной координаты x и толщины диффузионного слоя, x_{dk} :

$$x \equiv z/z_k, \quad x_{dk} \equiv z_d/z_k \quad y \equiv x/x_{dk} = z/z_d \quad (3.80)$$

Другая важная величина – предельный диффузионный ток, ограниченный потреблением H (протонов) на поверхности электрода, введенный по аналогии с (2.10):

$$j_H^{\text{lim}} = F D_H H^0 / z_d, \quad (3.81)$$

Следует отметить, что определение для j_H^{lim} (равно как и ранее введенное определение для j_A^{lim}) носит чисто формальный характер, поскольку протоны не реагируют на поверхности электрода. Их перенос через диффузионный слой индуцируется реакцией (3.39), так что стехиометрия последней должна влиять на величину предельного диффузионного тока, ограниченную переносом

протонов. Другой фактор, также влияющий на величину тока, – конечная толщина кинетического слоя z_k , которая уменьшает эффективное расстояние диффузии для протонов, поскольку последним достаточно достигнуть внешней границы кинетического слоя, но не поверхности электрода.

Чтобы облегчить сравнение результатов данного раздела с результатами, полученными ранее в разделе 3.2, вновь введем аналогичным образом предельный диффузионный ток по бромат-аниону j_A^{lim} согласно (3.15), а также безразмерную плотность тока $J = j/j_A^{\text{lim}}$ в соответствии с (3.7).

Отношение двух предельных токов определяет параметр J_{HA} (по аналогии с параметром J_{CA} , см. (3.7)):

$$J_{\text{HA}} \equiv j_{\text{H}}^{\text{lim}}/j_{\text{A}}^{\text{lim}}. \quad (3.82)$$

Очевидно, что ввиду большого избытка бромат-аниона по сравнению с протонами, предельный диффузионный ток, ограниченный диффузией бромат-аниона, $j_{\text{A}}^{\text{lim}}$, не будет играть никакой роли при анализе ниже, тогда как решение будет определяться величиной $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$, что приводит к необходимости ввести отношение:

$$J_{\text{H}} \equiv \frac{J}{J_{\text{HA}}} = \frac{j}{j_{\text{H}}^{\text{lim}}}. \quad (3.83)$$

3.3.3 Постановка задачи в безразмерном виде

В безразмерном виде уравнения (3.67) и граничные условия (3.65) и (3.69) можно записать как

$$\frac{d^2h}{dx^2} = 1.2h^2(x)b(x)J_{\text{H}}/x_{\text{dk}}, \quad \frac{d^2b}{dx^2} = h^2(x)b(x), \quad \frac{d^2c}{dx^2} = -0.6h^2(x)b(x) \quad (3.84)$$

$$h(x) = 1, \quad b(x) = 0, \quad c(x) = c^0 \quad \text{для } x = x_{\text{dk}}, \quad (3.85)$$

$$\frac{dh(x)}{dx} = 0, \quad \frac{db(x)}{dx} = -1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = \frac{1}{2} \quad \text{для } x = 0 \quad (3.86)$$

Следует отметить, что эти соотношения содержат только три безразмерных параметра: J_{H} и x_{dk} , определяемые формулами (3.83) и (3.80), а также отношение J_{CH} для предельных диффузионных токов по Br_2 и протонам, связанное с C^0 и

H^0 , а также с величиной c^0 , тиными словами с граничными значениями $C(z)$ и $H(z)$ или $c(x)$ в уравнениях (3.67) или (3.85):

$$c^0 \equiv \frac{c^0 D_C F}{j z_k} = 0.5 x_{dk} \frac{J_{CH}}{J_H} \quad (3.87)$$

$$J_{CH} \equiv \frac{j_C^{\lim}}{j_H^{\lim}} = \frac{2 D_C C^0}{D_H H^0}, \quad (3.88)$$

где j_C^{\lim} определен согласно (3.18).

Соотношения (3.70), а также (3.73), (3.74), (3.75) принимают вид:

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT = \ln\{2c(0)x_{dk}/(J_H[b(0)]^2)\},$$

$$\Delta E = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln[D_B^2(2D_C D_H H^0)^{-1}], \quad (3.89)$$

$$1 - h(x) = 1.2[x_{dk} - x - b(x)]J_H/x_{dk}, \quad (3.90)$$

$$10[c(x) - c^0] = x_{dk} - x - 6b(x), \quad (3.91)$$

$$1 - h(x) = [x_{dk} - x + 2c(x) - 2c^0]J_H/x_{dk}, \quad (3.92)$$

Обязательным условием является неотрицательность всех размерных концентраций. Ниже будет показано, что для любого набора параметров x_{dk} и J_{CH} это условие выполняется для некоторого диапазона значений тока J_H , на верхней границе которого концентрация $C(z)$ для реагента С, обращается в нуль на поверхности электрода:

$$C(0) = 0 \text{ или } c(0) = 0. \quad (3.93)$$

Это максимальное значение тока (j или J_H) определяется комбинацией коэффициентов диффузионного переноса и химической кинетики и, как правило, отличается от предельных диффузионных токов для реагента С, j_C^{\lim} и реагента Н, j_H^{\lim} (что соответствует величинам J_{CH} и 1, соответственно, для безразмерного тока J_H).

Поэтому, для удобства обозначим эту величину максимального тока в системе, как j^{\max} , по аналогии с введенной ранее в разделе 3.1 такой же величиной. По аналогии с введенной согласно (3.7) безразмерной величиной J^{\max} , введем величину J_H^{\max} :

$$J_H^{\max} = j^{\max}/j_H^{\lim}, \quad (3.94)$$

которая в безразмерных переменных – функция параметров χ_{dk} и J_{CH} .

Согласно соотношению (3.70) или (3.89) приближение к максимальному току приводит к сдвигу потенциала к величине $-\infty$, то есть отвечает выходу плотности тока на плато для стационарных вольтамперограмм $j(E)$ или $J_H(E)$.

Можно заметить, что переходная часть этих кривых существенно зависит от справедливости соотношения (3.70), (то есть от степени обратимости редокс-пары Br_2/Br^- , см. реакцию (3.38)), которое может быть нарушена при очень высоких токах (более $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). С другой стороны, если величина тока выходит на плато, то соответствующее значение максимального тока, j^{\max} или J_H^{\max} , перестает зависеть от кинетических ограничений.

Кроме того, значение максимальной плотности тока представляет собой ключевую с прикладной точки зрения величину рассматриваемой системы. Поэтому наше внимание ниже будет сосредоточено в основном на этой характеристике процесса.

Задача поставленная в безразмерных переменных, согласно (3.84), (3.85) и (3.86), была решена как аналитически, так и численно с последующим сравнением полученных результатов [302, 303]. Подробные математические выкладки, а также основные результаты представлены ниже.

3.3.4 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов». Вывод основных соотношений

Этот случай соответствует приближению, ограниченному первыми членами разложения профилей концентрации как рядов по малому параметру J_H , возможность использование которого обеспечивает условие «слабых токов» $J_H \ll 1$, то есть $j \ll j_H^{\lim}$.

Анализ выполнен в два этапа: сначала произведен расчет для одного из профилей концентрации, $b(x)$, затем используя соотношения (3.90), (3.91) и (3.92) найдены профили концентраций для остальных реагентов, а из условия (3.93) – величина максимального тока в системе. Также следует отметить, что логика анализа во многом повторяет подход, использованный ранее в

разделе 3.2, что позволяет представить здесь лишь краткое описание, делая упор на результирующих выражениях.

Любое соотношение между толщинами диффузионного и кинетического слоев

В предельном случае нулевой плотности тока, соответствующем нулевому приближению, то есть для $J_H = 0$, в растворе отсутствует бромид-анион (В), $B(z) = 0$ для всех z , а концентрации остальных реагентов постоянны по всему диффузионному слою: $H(z) = H^0$, $C(z) = C^0$. Таким образом, величина $h(x) = 1$.

Прохождение ненулевого, но относительно слабого тока (термин «слабый ток» отвечает плотности тока $J_H \ll 1$, то есть $j \ll j_H^{\text{lim}}$) приводит к образованию некоторого количества бромид-анионов (В реагент) из Br_2 (С реагент) на электроде, однако их относительно низкая концентрация приводит к небольшому возмущению профиля концентрации протонов $h(x)$ (из-за их очень высокой концентрации по сравнению с концентрацией брома: $H^0 \gg C^0$), то есть $h(x)$ остается близким к 1. Поэтому в соотношениях (3.84) приближенно можно считать $h(x) \approx 1$.

В частности, такое приближение позволяет записать линейное уравнение для $b(x)$:

$$\frac{d^2 b}{dx^2} \approx b(x), \quad (3.95)$$

Решив которое с учетом граничных условий (3.85) и (3.86) получим:

$$b(x) \approx (\cosh x_{\text{dk}})^{-1} \sinh(x_{\text{dk}} - x), \quad b(0) \approx \tanh x_{\text{dk}} \quad (3.96)$$

Выражения для $h(x)$ и $c(x)$ в рамках приближения первого порядка получим, подставив (3.96) в соотношения (3.90) и (3.91):

$$c(x) \approx c^0 + 0.1[x_{\text{dk}} - x - 6(\cosh x_{\text{dk}})^{-1} \sinh(x_{\text{dk}} - x)], \quad (3.97)$$

$$c(0) \approx c^0 + 0.1[x_{\text{dk}} - 6 \tanh(x_{\text{dk}})], \quad (3.98)$$

$$h(x) \approx 1 - 1.2[x_{\text{dk}} - x - (\cosh x_{\text{dk}})^{-1} \sinh(x_{\text{dk}} - x)]J_H/x_{\text{dk}}, \quad (3.99)$$

$$h(0) \approx 1 - 1.2[x_{\text{dk}} - \tanh(x_{\text{dk}})]J_H/x_{\text{dk}}, \quad (3.100)$$

где c^0 определяется согласно (3.87).

Все распределения (3.96),(3.97),(3.98),(3.99) и (3.100) зависят от x_{dk} , определяемого формулой (3.80), то есть от отношения двух характерных длин, толщины диффузионного слоя, z_d и толщины кинетического слоя z_k , от безразмерного тока J_H и от отношения предельных диффузионных токов, J_{CH} .

Следует отметить, что при фиксированном значении x_{dk} благодаря выбранной процедуре обезразмеривания профили концентрации для $b(x)$, $c(x)$ и $[1 - h(x)]/J_H$ не зависят от J_H . При этом в размерных переменных соответствующие профили $B(z)$, $C(z) - C^0$ и $H^0 - H(z)$ пропорциональны плотности тока j в соответствии с приближением первого порядка для этих величин.

Поляризационная кривая может быть получена из соотношения (3.89) и выражений (3.96) и (3.98) при $x = 0$:

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT \approx \ln \left\{ \left[J_{CH} + \frac{J_H(x_{dk} - 6 \tanh x_{dk})}{5x_{dk}} \right] \left[\frac{J_H \tanh x_{dk}}{x_{dk}} \right]^{-2} \right\}, \quad (3.101)$$

Толстый кинетический слой

Для достаточно медленной гомогенной реакции (3.39) или / и достаточно сильной конвекции толщина кинетического слоя намного превышает толщину диффузионного: $z_d \ll z_k$, то есть $x_{dk} \ll 1$. Тогда,

$$b(x) \approx x_{dk} - x, \quad c(x) = c^0 - 1/2 (x_{dk} - x) \quad h(x) \approx 1 \quad (3.102)$$

Линейная зависимость для $b(x)$ означает, что бромид-анионы (В) диффундируют через диффузионный слой практически без участия в реакции (3.39) внутри него, то есть указанная реакция конпропорционирования происходит в объеме раствора и не влияет на исследуемый процесс (до тех пор пока объемная концентрация Br_2 не изменится по сравнению с величиной c^0). Поскольку можно пренебречь образованием С (Br_2) внутри диффузионного слоя, профиль концентрации $c(x)$ линеен, что соответствует его диффузии из объема раствора к поверхности электрода, так что профиль определяется его объемной концентрацией, c^0 , и балансовым соотношением (3.86) на поверхности электрода.

В результате ток возникает только из-за преобразования небольшого количества Br_2 , присутствующего в объеме раствора, концентрация которого равна c^0 . Плотность тока ограничена максимальным значением j^{\max} , соответствующим предельному диффузионному току, ограниченному диффузией брома (реагента С) из объема раствора в отсутствие гомогенных реакций, j_C^{lim} :

$$J_{\text{H}} < J_{\text{H}}^{\max} \approx J_{\text{CH}}, \quad j < j^{\max} \approx j_C^{\text{lim}} \equiv 2FD_C C^0 / z_d \quad (3.103)$$

Таким образом, этот ток очень мал при небольшой объемной концентрации C^0 для Br_2 (С реагента). Что касается зависимости от толщины диффузионного слоя, z_d , максимальный безразмерный ток J_{H}^{\max} близок к очень малой постоянной величине J_{CH} , тогда как j^{\max} подчиняется обычной «Левической» зависимости, то есть пропорционально уменьшается, при увеличении z_d .

Соответственно, поляризационная кривая для этого предельного случая практически идентична кривой поляризации для реакции (3.38), демонстрируя отсутствие какого-либо влияния от присутствия основного окислителя BrO_3^- в объеме раствора (см. рис. 3.17, кривые 1, 2 и 3, соответствующие $x_{\text{dk}} = 1$ и различным значениям J_{CH}):

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT \approx \ln\{[J_{\text{H}}^{\max} - J_{\text{H}}]/J_{\text{H}}^{-2}\}, \quad (3.104)$$

Концентрация протонов $h(x)$ остается практически постоянной во всем диффузионном слое до поверхности электрода, так что условие справедливости соотношений (3.96),(3.97),(3.98),(3.99) и (3.100), $h(x) \approx 1$, то есть $H(z) \approx H^0$, выполняется для всего диапазона возможных плотностей тока, $0 < j < j^{\max}$.

Соизмеримые толщины диффузионного и кинетического слоев

Рассмотрим промежуточные значения x_{dk} , отношения толщин диффузионного и кинетического слоев:

$$1 < x_{\text{dk}} < x^*, \quad \text{где } x^* \approx 6 \quad (3.105)$$

Тогда второй член в выражении (3.98) для $c(0)$ отрицателен, а первый член c^0 монотонно уменьшается с увеличением тока J_H , (3.87). В результате $c(0)$ зануляется при некотором значении J_H , равном J_H^{\max} (по определению):

$$J_H^{\max} \approx 5J_{CH}[-1 + 6x_{dk}^{-1} \tanh x_{dk}]^{-1}, \quad j^{\max} \approx 5j_C^{\lim}[-1 + 6(z_k/z_d) \tanh z_d/z_k]^{-1}. \quad (3.106)$$

График этой зависимости, (3.106), соответствует кривой 1 на рис. 3.13.

Согласно соотношению (3.101), потенциал стремится к $-\infty$ для тока, приближающегося к максимальному току, J_H^{\max} (j^{\max}).

Увеличение толщины диффузионного слоя z_d по сравнению с толщиной кинетического слоя ($x_{dk} \gg 1$) приводит к упрощению уравнений (3.96),(3.97),(3.98),(3.99), (3.100) и (3.101) для профилей концентрации и поляризационной кривой за счет асимптотических выражений для всех гиперболических функций:

$$b(x) \approx \exp(-x), \quad b(0) \approx 1$$

$$B(z) \approx (jz_k/D_B F) \exp(-z/z_k) \quad B(0) \approx jz_k/D_B F \quad (3.107)$$

$$c(x) \approx c^0 + 0.1[x_{dk} - x - 6 \exp(-x)], \quad c(0) \approx c^0 + 0.1(6 - x_{dk}),$$

$$C(z) \approx C^0 + 0.1 \left(\frac{j}{D_C F} \right) \left[z_d - z - 6z_k \exp\left(-\frac{z}{z_k}\right) \right],$$

$$C(0) \approx C^0 - 0.1 \left(\frac{j}{D_C F} \right) (6z_k - z_d) \quad (3.108)$$

$$h(x) \approx 1 - 1.2[x_{dk} - x - \exp(-x)]J_H/x_{dk},$$

$$h(0) \approx 1 - 1.2[x_{dk} - 1]J_H/x_{dk}, \quad H(z) = H^0 h(z/z_k), \quad (3.109)$$

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT \approx \ln \left\{ [J_{CH} - \frac{J_H(6-x_{dk})}{5x_{dk}}] x_{dk}^2/J_H^2 \right\}, \quad (3.110)$$

Эти выражения для профилей концентрации показывают появление двух пространственных интервалов, где профили концентрации демонстрируют совершенно разное поведение.

В приэлектродной области имеется тонкий кинетический слой ($x \sim 1$, $z \sim z_k$), где $b(x)$ (бромид-анион Br^-) экспоненциально убывает из-за его быстрой реакции с бромат-анионом (BrO_3^-), (3.107). Профиль для Br_2 , $c(x)$ также

экспоненциально изменяется внутри кинетического слоя, но в противоположном направлении (увеличивается по сравнению с его значением на поверхности $c(0)$), которое зависит от тока, согласно (3.87). Концентрация протонов $h(x) \approx 1$ в силу условия: $J_H \ll 1$ ($j \ll j_H^{\text{lim}}$), тогда как его отклонение от 1 характеризуется нулевым наклоном на поверхности.

Во внешней части диффузионного слоя ($x \gg 1$, то есть $z \gg z_k$) концентрация В (Br^-) практически равна нулю, а $c(x)$ и $h(x)$ изменяются линейно:

$$c(x) \approx c^0 + 0.1[x_{\text{dk}} - x], \quad C(z) \approx C^0 + 0.1 \left(\frac{j}{D_C F} \right) [z_d - z], \quad (3.111)$$

$$h(x) \approx 1 - 1.2[1 - x/x_{\text{dk}}]J_H, \quad H(z) \approx H^0 - 1.2(z_d - z)j/(FD_H). \quad (3.112)$$

Данные диффузионные потоки направлены в противоположные стороны. Протоны (H) движутся из объема раствора к кинетическому слою, где они расходуются реакцией конпропорционирования, (3.39). Что касается молекул брома (С), то их образование внутри кинетического слоя в результате протекания реакции (3.39), приводит к появлению максимума для профилей $c(x)$ и $C(z)$ вблизи от внешней границы кинетического слоя, что подтверждает вид производной от функции $c(x)$, см. (3.108). В результате диффузионный транспорт реагента С осуществляется одновременно в двух направлениях – к поверхности электрода, где С участвует в электрохимической стадии (3.38), и – в объем раствора.

Графики безразмерных поляризационных кривых приведены на рис. 3.17 а для значений x_{dk} , равных 3 и 5,5.

Выражение (3.106) для максимального тока также можно упростить:

$$J_H^{\text{max}} \approx 5J_{\text{CH}}[-1 + 6x_{\text{dk}}^{-1}]^{-1},$$

$$j^{\text{max}} \approx 5j_C^{\text{lim}} \left[-1 + 6 \left(\frac{z_k}{z_d} \right) \right]^{-1} \equiv 10FD_C C^0 (6z_k - z_d)^{-1}. \quad (3.113)$$

Увеличение отношения толщин $x_{\text{dk}} = z_k/z_d$ в пределах диапазона, определяемого формулой (3.105), приводит к уменьшению знаменателя в

выражении (3.113) для j^{\max} , то есть к увеличению величины максимального тока j^{\max} в системе, в противоположность «обычной» (наблюдаемой, например, выше, для случая толстого кинетического слоя) обратной пропорциональности между величинами j^{\max} и z_d , когда $j^{\max} \sim z_d^{-1}$, см. (3.103). Таким образом, можно сделать вывод, что между рассмотренными режимами при переходе от (3.103) к (3.113), для зависимости j^{\max} от z_d наблюдается минимум.

В отличие от предыдущего раздела, описывающего случай толстого кинетического слоя, здесь максимальный ток j^{\max} существенно зависит от толщины кинетического слоя z_k , то есть от константы скорости реакции k_0 , учитывая соотношение (3.79), за счет автокаталитического механизма процесса. С другой стороны, в пределах диапазона применимости формулы (3.113) максимальный ток не зависит от концентраций протонов, H^0 или основного окислителя A^0 , поскольку этот режим отвечает их большому избытку по сравнению с количествами этих реагентов, преобразуемыми за счет каталитической редокс-пары.

Критическое соотношение толщин диффузионного и кинетического слоев

Если величина отношения толщин диффузионного и кинетического слоев x_{dk} приближается к критическому значению, x^* (близкое к 6), то приближенные выражения для максимального тока, (3.113), предсказывают неограниченный рост как J_H^{\max} , так и j^{\max} . Этот результат проистекает из пренебрежения приближенным характером формул (3.96),(3.97),(3.98),(3.99) и (3.100), а именно из предположения о постоянстве концентрации протонов в диффузионном слое: $h(x) \approx 1$, то есть $H(z) \approx H^0$, что нарушается при протекании достаточно сильных токов, как видно из формулы (3.99), для $h(x)$. В частности, если величина x_{dk} близка к $x^* \approx 6$, то

$$1 - h(0) \approx 1.2J_H[1 - 1/x_{dk}] \approx J_H, \quad H^0 - H(0) \approx z_d F^{-1} j / D_H \equiv H^0 j / j_H^{\text{lim}}, \quad (3.114)$$

так что изменение $H(z)$, $H^0 - H(0)$, становится порядка H^0 для плотности тока: $J_H \sim 1$, то есть $j \sim j_H^{\text{lim}}$, где j_H^{lim} определяется выражением (3.81). Поэтому вышеприведенные выражения (3.106) для максимальной плотности тока становятся неприменимы, если величина j^{max} сравнима с формальной величиной предельного диффузионного тока по протонам, j_H^{lim} , (что соответствует безразмерному соотношению $J_H^{\text{max}} \approx 1$).

Причина такого роста для максимального тока – генерация молекул Br_2 (С) в ходе гомогенной реакции (3.39), см. выражение (3.91) для $c(x)$, которая происходит внутри кинетического слоя, $x \sim 1$ или $z \sim z_k$, в то время как бром быстро потребляется на электроде, так что величина $c(0)$ становится тождественной нулю.

Толстый диффузионный слой

Рассмотрим большие величины параметра x_{dk} , превышающие критическое значение x^* :

$$x^* < x_{\text{dk}}, \text{ где } x^* \approx 6. \quad (3.115)$$

Следовательно, вновь можно использовать соотношения (3.107), (3.108), (3.109), (3.110), для профилей концентрации и поляризационной кривой (рис. 3.17, а для $x_{\text{dk}} = 8$). Переход между диапазонами промежуточных и больших значений этого параметра, $1 < x_{\text{dk}} > x^*$, $x^* \approx 6$ и $x^* < x_{\text{dk}}$, не меняет формы концентрационных профилей для $b(x)$ (Br^-), $h(x)$ (H^+) и $c(x)$ (Br_2). Однако знак переменного члена в соотношении (3.108), $0.1 [j/(D_C F)] (6z_k - z_d)$, изменится для диапазона значений x_{dk} , заданных (3.115), по сравнению с величиной для диапазона меньших значений x_{dk} , определяемого согласно (3.105). В обоих случаях максимальное значение $C(z)$ растёт с увеличением плотности тока j , однако поверхностное значение концентрации, $C(0)$, изменяется в противоположных направлениях: уменьшается для диапазона (3.105), но растёт – для диапазона (3.115). Поэтому в первом случае $C(0)$ обращается в нуль при величине тока $j = j^{\text{max}}$, принадлежащей к диапазону

слабых токов, тогда как условие $C(0) = 0$ выполняется только для больших токов, см. ниже.

3.3.5 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя». Вывод основных соотношений

Анализ в данном разделе выполняется при условии, что толщина диффузионного слоя намного больше толщины кинетического: $x_{dk} \gg 1$. На практике, как видно из предыдущих разделов, это приближение достаточно хорошо воспроизводит все характеристики уже для $x_{dk} \geq 2$, и его точность быстро возрастает с ростом x_{dk} .

Профили концентраций основных реагентов

Соотношение (3.109) показывает, что основное изменение $h(x)$ или $H(z)$ происходит внутри диффузионного слоя (из-за его большей толщины), в то время как изменение концентрации внутри кинетического слоя, много тоньше диффузионного, не является существенным. Такое поведение концентрационного профиля позволяет получить решение отдельно в двух пространственных интервалах: внутри кинетического слоя и во внешней части диффузионного слоя. В первом диапазоне концентрацию $h(x)$ (или $H(z)$) можно приблизительно считать постоянной: $h(x) \approx h(0)$, то есть $H(z) \approx H(0)$, так что уравнение (3.84) для $b(x)$ можно решить аналогично вышеприведенному случаю, обобщив выражения (3.107) до вида:

$$b(x) \approx x_{kj} \exp(-x/x_{kj}), \quad b(0) \approx x_{kj}, \quad B(z) \approx (jz_k/D_B F) \exp(-z/z_{kj}) \quad (3.116)$$

где толщина кинетического слоя, зависящая от тока (в безразмерном и размерном виде), определяется соотношениями:

$$x_{kj} \equiv \frac{z_{kj}}{z_k} = 1/h(0), \quad z_{kj} \equiv \left[\frac{D_B}{5k_0(H(0))^2 A^0} \right]^{\frac{1}{2}} \equiv z_k \frac{H^0}{H(0)}, \quad (3.117)$$

в отличие от величины z_k , соответствующей нулевому току в системе, $z_k = z_{kj}$ ($j = 0$), что приводит к соотношению $x_{kj}(j = 0) = 1$. Тогда используя соотношения (3.90) и (3.91) получим выражения двух других профилей

концентрации, похожих на выражения (3.108) и (3.109), за исключением появления величины зависимости от x_{kj} :

$$\begin{aligned} c(x) &\approx c^0 + 0.1[x_{dk} - x - 6x_{kj}\exp(-x/x_{kj})], \quad c(0) \approx c^0 + 0.1(x_{dk} - 6x_{kj}), \\ C(z) &\approx C^0 + 0.1\left(\frac{j}{D_{CF}}\right)\left[z_d - z - 6z_{kj}\exp\left(-\frac{z}{z_{kj}}\right)\right], \\ C(0) &\approx C^0 + 0.1\left(\frac{j}{D_{CF}}\right)(z_d - 6z_{kj}) \end{aligned} \quad (3.118)$$

$$\begin{aligned} h(x) &\approx 1 - 1.2[x_{dk} - x - x_{kj}\exp(-x/x_{kj})]J_H/x_{dk}, \\ h(0) &\approx 1 - 1.2J_H[1 - x_{kj}/x_{dk}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H^0 - H(z) &= \frac{1.2j}{FD_H}[z_d - z - z_{kj}\exp(-z/z_{kj})], \\ H^0 - H(0) &= \frac{1.2j}{FD_H}[z_d - z_{kj}], \end{aligned} \quad (3.119)$$

Если величина $H(0)$ убывает, то левая часть (3.119), $H^0 - H(0)$, возрастает, тогда как множитель $z_d - z_{kj}$ уменьшается, так что их отношение (пропорциональное j) должно увеличиваться. Таким образом, увеличение плотности тока j (при фиксированных значениях других параметров, в частности, x_{dk} и J_{CH}) приводит к монотонному уменьшению $H(0)$ и увеличению z_{kj} .

Зависящая от величины тока толщина кинетического слоя и поляризационная кривая

Комбинируя соотношения (3.116) и (3.119), получим трансцендентное уравнение для определения x_{kj} или z_{kj} , с помощью которого можно отыскать $h(0)$ или $H(0)$, как функции плотности тока J или j : $1/x_{kj} \approx 1 - 1.2J_H(1 - x_{kj}/x_{dk})$. Его решение в виде зависимости x_{kj} от J дается выражением:

$$x_{kj} = \frac{1}{2}x_{dk}[1 - (1.2J_H)^{-1}] + \frac{1}{2}\{x_{dk}^2(1 - (1.2J_H)^{-1})^2 + 4x_{dk}(1.2J_H)^{-1}\}^{1/2}, \quad (3.120)$$

или в виде зависимости J_H от x_{kj} :

$$J_H \approx \frac{5}{6}\left(1 - \frac{1}{x_{kj}}\right)\left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dk}}\right)^{-1}. \quad (3.121)$$

При относительно слабых токах: $J_H \ll 1$, то есть $j \ll j_H^{\text{lim}}$, уравнение (3.120), позволяет записать соотношение $x_{kj} \approx 1$, то есть $z_{kj} \approx z_k$, так что $h(0) \approx 1$, что соответствует $H(0) = H^0$, и позволяет использовать приближение «слабых токов». Наоборот, если J_H становится сравнимым с 1, то есть $j \sim j_H^{\text{lim}}$, толщина зависящего от тока кинетического слоя, z_{kj} , значительно превышает значение z_k , соответствующее нулевому току, при этом монотонно возрастая с ростом плотности тока.

Зависимость безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj} от величины безразмерного тока J_H показана на рис. 3.16 для нескольких значений x_{dk} .

Выражение для поляризационной кривой следует из формул (3.116) и (3.118), аналогично формуле (3.110), но с модифицированной (зависящей от тока) толщиной кинетического слоя, x_{kj} или z_{kj} :

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT \approx \ln \left\{ J_{\text{CH}} + \frac{J_H(x_{dk} - 6x_{kj})}{5x_{dk}} \left(\frac{J_H x_{kj}}{x_{dk}} \right)^{-2} \right\}, \quad (3.122)$$

где модифицированная толщина кинетического слоя x_{kj} связана с плотностью тока J по формуле (3.120). Поляризационные кривые для нескольких значений x_{dk} приведены на рис. 3.17.

Максимальный ток в системе

Если протекающий в системе ток намного меньше предельного диффузионного тока по протонам, $J_H \ll 1$, то есть $j \ll j_H^{\text{lim}}$, формулы (3.116), (3.118) и (3.119) сводятся к выражениям (3.107), (3.108) и (3.109). С другой стороны, рост величины тока ограничен условием неотрицательности для поверхностной концентрации протонов $H(0) > 0$. Если величина $H(0)$ становится намного меньше своего объемного значения, H^0 , тогда как толщина кинетического слоя все еще значительно короче толщины диффузионного слоя: $z_{kj} \ll z_d$, то ток становится сравнимым с формально определенным (в силу неэлектроактивности реагента Н на электроде) предельным диффузионным

током, ограниченным транспортом протонов, j_H^{lim} , определенным согласно (3.81).

Однако возможность пренебречь величиной z_{kj} по сравнению с z_d неочевидна ввиду увеличения z_{kj} по причине уменьшения поверхностной концентрации $h(0)$ или $H(0)$. Тогда максимальный катодный ток j^{max} способен не только сравниться, но и преодолеть величину j_H^{lim} из-за уменьшения эффективной толщины диффузионного слоя, расположенного вне кинетического, $z_d - z_k$.

Величина максимального тока, j^{max} , определяется первым прохождением величин $H(0)$ или $C(0)$ через нуль. Для очень малых (но положительных) значений $H(0)$ толщина кинетического слоя z_{kj} неограниченно возрастает: $z_{kj} \sim 1/H(0)$. В результате множитель $x_{dk} - 6x_{kj}$ или $z_d - 6z_{kj}$ в выражении (3.118) для $c(0)$ или $C(0)$ меняет свой знак, и тогда $C(0)$ обращается в нуль. Таким образом, максимальный ток можно вновь найти из условия: $C(0) = 0$. Комбинация соотношений (3.118) и (3.121) дает трансцендентное уравнение для максимальной толщины кинетического слоя, $x_{kj}^{\text{max}} \equiv z_{kj}^{\text{max}}/z_k$:

$$6J_{\text{CH}} \approx \left(\frac{6x_{kj}^{\text{max}}}{x_{dk}} - 1 \right) \left[1 - (x_{kj}^{\text{max}})^{-1} \right] \left(1 - \frac{x_{kj}^{\text{max}}}{x_{dk}} \right)^{-1}, \quad (3.123)$$

тогда как x_{kj}^{max} и максимальная плотность тока J_H^{max} связаны соотношением, эквивалентным (3.121):

$$J_H^{\text{max}} \approx \frac{5}{6} \left(1 - \frac{1}{x_{kj}^{\text{max}}} \right) \left(1 - \frac{x_{kj}^{\text{max}}}{x_{dk}} \right)^{-1}. \quad (3.124)$$

Уравнения (3.123) и (3.124) показывают, что $x_{kj}^{\text{max}} \geq 1$, то есть z_{kj}^{max} не может быть меньше толщины кинетического слоя z_k для малых токов. График этой зависимости, (3.124), соответствует линии 2 на рис. 3.13.

Связь (3.123) может быть переписана в виде трансцендентного уравнения для x_{kj}^{max} в зависимости от x_{dk} и J_{CH} :

$$x_{kj}^{\max} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{x_{dk}}{6} + \left[\left(1 - \frac{x_{dk}}{6} \right)^2 + 4U_H \right]^{1/2} \right\},$$

$$U_H(x_{kj}^{\max}) = x_{dk} x_{kj}^{\max} \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dk}} \right) J_{CH}, \quad (3.125)$$

где $U_H(x_{kj}^{\max})$ всегда мало по сравнению с $1/2\{1 + \frac{x_{dk}}{6}\}$ при условии тонкого кинетического слоя ($x_{dk} \gg 1$).

После нахождения x_{kj}^{\max} из уравнения (3.125) соответствующее значение максимального тока J_H^{\max} (для заданных x_{dk} и J_{CH}) задается выражением (3.124).

Если толщина кинетического слоя z_d ниже его критического значения, $6z_k$ (то есть $x_{dk} < 6$) и не очень близка к нему (при этом все же удовлетворяет условию «тонкого кинетического слоя», $x_{dk} \gg 1$) первый множитель в выражении (3.123), $6x_{kj}^{\max}/x_{dk} - 1$, всегда (ввиду условия $z_{kj}^{\max} > z_k$) положителен и не является малой величиной. Тогда $x_{kj}^{\max} - 1$ очень мала и пропорциональна малой величине $J_{CH} \equiv j_C^{\lim}/j_H^{\lim}$. Таким образом, зависимость J_H^{\max} от x_{dk} или j^{\max} от z_d для промежуточного диапазона толщин диффузионного слоя имеет вид:

$$J_H^{\max} \approx 5J_{CH} \left(\frac{6}{x_{dk}} - 1 \right)^{-1}, \quad j^{\max} \approx 5j_C^{\lim} \left(\frac{6z_k}{z_d} - 1 \right)^{-1} \equiv 10FD_C C^0 (6z_k - z_d)^{-1} \quad (3.126)$$

Эта формула соответствует условию (3.113), для $z_d \gg z_k$ (что практически отвечает условию $z_d > 2z_k$), полученному для слабых токов. Это означает, что обе зависимости, J_H^{\max} от x_{dk} и j^{\max} от z_d , близки друг к другу в этом промежуточном диапазоне значений z_d , так что вместе они обеспечивают возможность рассчитать величины максимальной плотности тока для любого значения x_{dk} или z_d .

Наконец, если z_d выше его критического значения, $6z_k$ (то есть $x_{dk} > 6$) и не очень близко к нему, выражение (3.125), показывает, что x_{kj}^{\max} близок к $x_{dk}/6$ и превышает 1. Тогда, согласно (3.124):

$$J_H^{\max} \approx 1 - \frac{6}{x_{dk}}, \quad j^{\max} \approx j_H^{\lim} \left(1 - \frac{6z_k}{z_d} \right) \equiv FD_H H^0 z_d^{-2} (z_d - 6z_k) \quad (3.127)$$

Выражение (3.127) показывает, что величина максимального тока действительно может становиться близка к предельному диффузионному току по протонам,

$$j^{\max} \approx j_{\text{H}}^{\text{lim}} \equiv FD_{\text{H}}H^0z_{\text{d}}^{-1}, \quad (3.128)$$

если параметр $6/x_{\text{dk}}$ мал по сравнению с единицей. График для этой зависимости, (3.127), представлен линией 3 на рис. 3.13.

3.3.6 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов». Основные результаты

Для случая «слабых токов», выполняется условие $J_{\text{H}} \ll 1$, то есть $j \ll j_{\text{H}}^{\text{lim}}$. При этом поведение профилей концентрации основных реагентов системы существенно различается в зависимости от значения параметра $x_{\text{dk}} = z_{\text{d}}/z_{\text{k}}$, равного отношению толщины диффузионного и кинетического слоев.

Если кинетический слой толще диффузионного, то максимальный ток j^{\max} близок к предельному диффузионному току по реагенту С (Br_2), то есть его величина очень мала (3.103).

Этот диапазон значений x_{dk} соответствует левой части линии 1 на рис. 3.13), где величина J_{H}^{\max} стремится к постоянному значению J_{CH} (горизонтальная линия 4 на рис. 3.13). Изменение объемной концентрации Br_2 , C^0 , то есть величины предельного диффузионного тока по С реагенту, $j_{\text{C}}^{\text{lim}}$, приводит к соответствующему смещению этой константы (кривые 1, 2 и 3 на рис. 3.14 а).

На рис. 3.14 б показана зависимость плотности размерного тока j^{\max} от частоты вращающегося дискового электрода f , которая связана с толщиной диффузионного слоя z_{d} по формуле Левича (2.6).

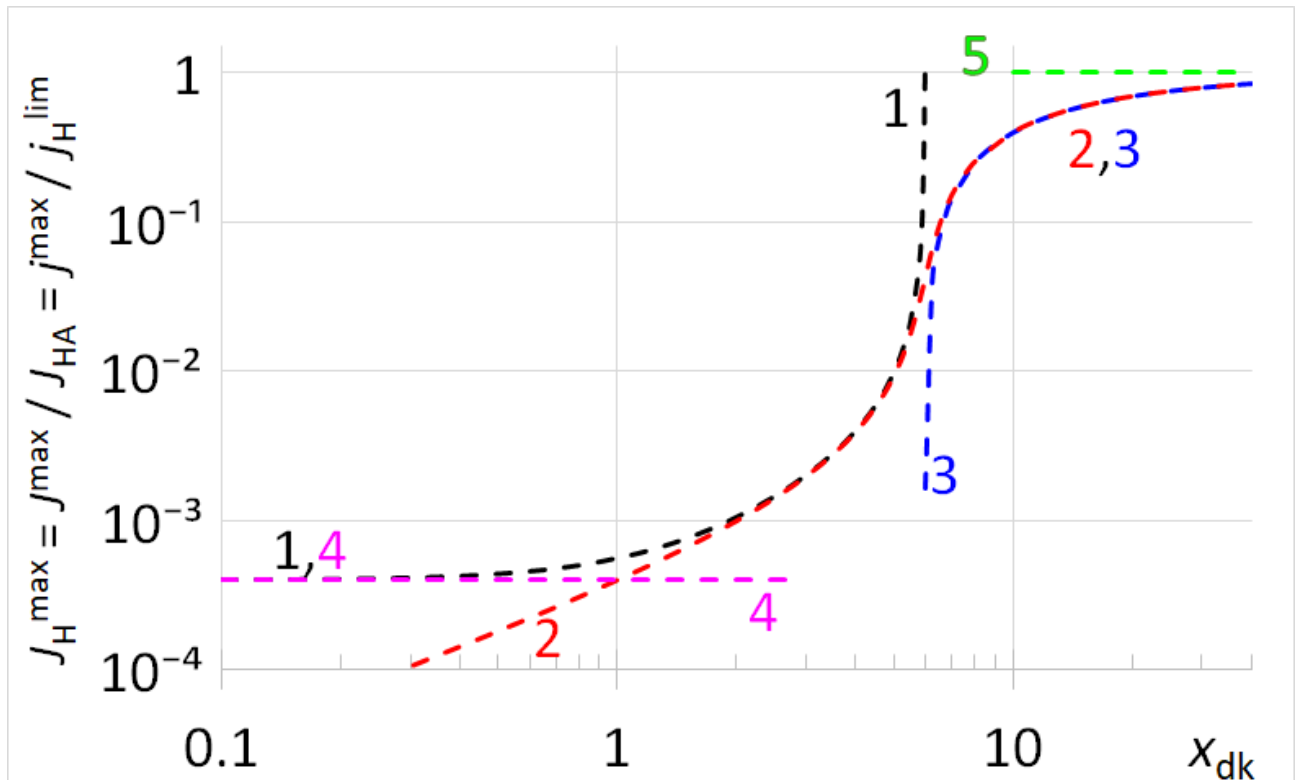


Рис. 3.13 – Зависимость безразмерной максимальной плотности тока, $j_{\text{H}}^{\text{max}}$, от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, x_{dk} , для процесса восстановления бромат-анионов по ЕС" механизму, (3.38) и (3.39). Сравнение аналитических приближенных решений: кривая 1 отвечает (3.113), кривая 2 – (3.126), кривая 3 – (3.127); $J_{\text{CH}} = 4 \cdot 10^{-4}$. Горизонтальные пунктирные линии 4 и 5 отвечают предельным диффузионным токам по реагентам С (равному J_{CH}) и Н (равному 1), соответственно

Диапазон малых значений x_{dk} соответствует очень высоким значениям f . Здесь j^{max} обратно пропорционален толщине диффузионного слоя, (3.103), и не зависит от константы скорости для реакции (3.39), то есть катализа не наблюдается. В соответствии с (3.103) зависимости $j^{\text{max}}(f)$ для различных объемных концентраций протонов H^0 , изображенные на рис. 3.14) стремятся к одной и той же прямой, соответствующей плотности предельного диффузионного тока по реагенту С, $j_{\text{C}}^{\text{lim}}$.

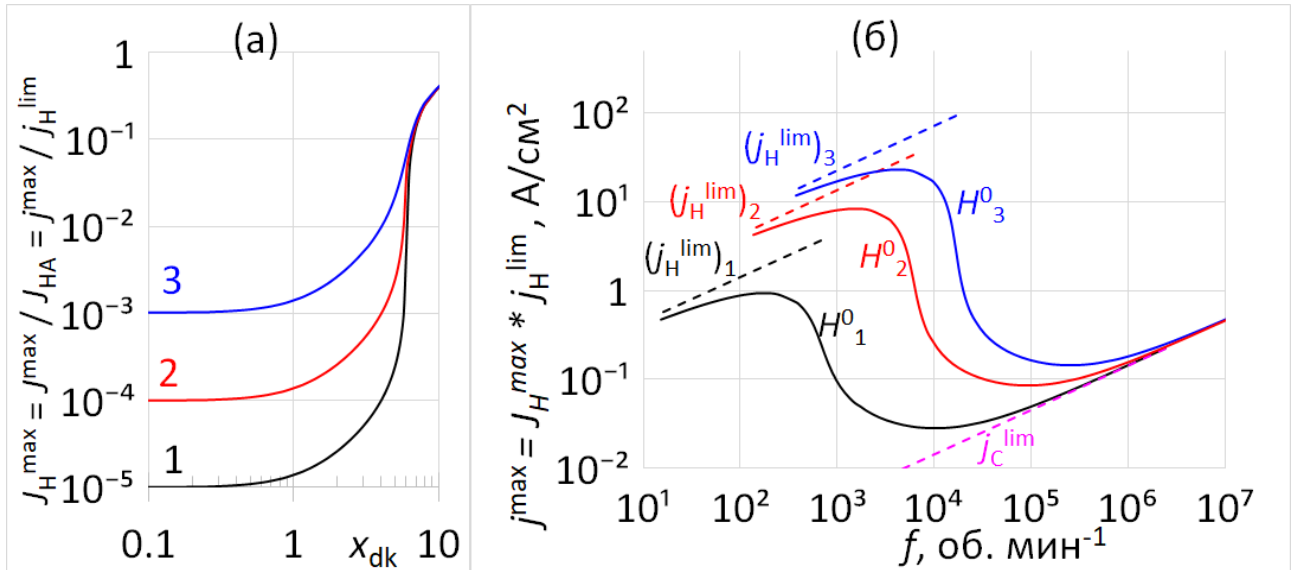


Рис. 3.14 – Зависимость максимальной плотности тока процесса восстановления бромат-анионов по ЕС" механизму, (3.38) и (3.39) от интенсивности конвективного перемешивания раствора. (а) Эффект от изменения отношения предельных диффузионных токов, $J_{CH} : J_{CH}^{\text{lim}} = 10^{-5}$ (кривая 1), 10^{-4} (кривая 2), 10^{-3} (кривая 3); (б) Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f , в стационарных условиях для различных объемных концентраций протонов: $(H^0)_1 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$, $(H^0)_2 = 3$ моль \cdot л $^{-1}$, $(H^0)_3 = 5$ моль \cdot л $^{-1}$, соответственно, для различных величин константы скорости реакции k и толщин кинетического слоя z_k : $k_1 = 2.5$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_2 = 22.5$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $k_3 = 62.5$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $z_{k1} = 4$ мкм, $z_{k2} = 1.4$ мкм, $z_{k3} = 0.8$ мкм. Другие параметры: $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $D_H = 9.3 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5}$ см $^2 \cdot$ с $^{-1}$ [282, 294], $A^0 = 10$ моль \cdot л $^{-1}$, $C^0 = 4$ ммоль \cdot л $^{-1}$. Расчеты проведены согласно соотношениям (3.136). Пунктирные прямые отвечают предельным диффузионным токам по реагентам С (j_C^{lim}) и Н ($j_{H1}^{\text{lim}}, j_{H2}^{\text{lim}}, j_{H3}^{\text{lim}}$, зависящим от объемных концентраций протонов

Совершенно другой формой обладают профили концентраций, рассчитанные согласно (3.107), (3.108), (3.109) для противоположного

отношения толщин диффузионного и кинетического слоев: $x_{dk} \gg 1$, когда кинетический слой расположен глубоко внутри диффузионного слоя.

В таком случае профиль концентрации для бромид-аниона $b(x)$ или $B(z)$ экспоненциально убывает, согласно (3.107), от его величины на поверхности электрода до нуля, соответствующего его концентрации в объеме раствора. Концентрация бромид-аниона падает по сравнению с поверхностью электрода в e раз уже на внешней границе кинетического слоя, при $x \sim 1$, $z \sim z_k$, что отвечает определению толщины кинетического слоя z_k , согласно (3.79), которая не зависит ни от тока J_H или j , ни от толщины диффузионного слоя z_d . Что касается его амплитуды, то есть значения $b(0)$, соответствующего поверхности электрода, она близка к 1, тогда как величина $B(0)$ пропорциональна плотности тока j , и не зависит от толщины диффузионного слоя z_d (рис. 3.15 а, кривые 0 – 3).

Распределение концентрации протонов $h(x)$ или $H(z)$, согласно (3.108), также ведет себя монотонно, линейно убывая в пределах диффузионного слоя (для создания диффузионного потока в сторону реакционной зоны внутри кинетического слоя) по сравнению со своим значением в объеме раствора: $h(x_{dk}) = 1$, (рис. 3.15 б, кривые 0 – 3). Наклон профиля при этом пропорционален плотности тока, $1.2 J_H/x_{dk}$ для $h(x)$ и $1.2j/(FD_H)$ для $H(z)$. Коэффициент 1.2 вытекает из стехиометрии реакций (3.38) и (3.39), где необходимо подавать 1.2 протона на каждый переносимый электрон.

Профиль концентрации Br_2 (C) имеет немонотонную форму, а также более сложным образом зависит от величины тока и толщины диффузионного слоя (рис. 3.15 в, кривые 0 – 3).

Если толщина диффузионного слоя заметно толще кинетического, то согласно (3.108) наблюдается быстрый рост $c(x)$ или $C(z)$ внутри кинетического слоя при отдалении от поверхности электрода с прохождением максимума внутри внешней части кинетического слоя: $x^{\max} \approx \ln 6 = 1.8$, то есть положение максимума $z^{\max} \approx 1.8 z_k$ (рис. 3.15 в, кривые 0 – 3). Этот рост обусловлен

реакцией конпропорционирования, (3.39), благодаря которой) в этой области пространства образуется Br_2 (С реагент). За пределами кинетического слоя (для $x > x^{\max}$) Br^- (В реагент) практически отсутствует, так что пространственное изменение концентрации Br_2 обусловлено только его диффузией в сторону объема раствора, что соответствует линейному уменьшению $c(x)$ в пределах внешней части диффузионного слоя (рис. 3.15 в, кривые 0 – 3).

В результате этого немонотонного изменения профиля концентрации $c(x)$ (или $C(z)$ в размерных координатах) его значение на поверхности электрода, $c(0)$ или $C(0)$, может быть меньше, равно или больше, чем объемная концентрация брома в объеме раствора, c^0 или C^0 , см. соотношения (3.108).

Согласно этим выражениям для диапазона средних значений x_{dk} , заданного условием (3.105), величина $C(0)$ меньше, чем значение концентрации в объеме раствора, C^0 . При этом $C(0)$ монотонно убывает при увеличении плотности тока j . Величина j , при которой $C(0)$ (а также $c(0)$) обращается в нуль, определяет максимальную плотность тока j^{\max} (J_{H}^{\max} в безразмерных переменных), (3.113), которая соответствует кривой 1 на рис. 3.13).

Для каждого значения x_{dk} максимальный ток J_{H}^{\max} пропорционален малому параметру J_{CH} , то есть определяется объемной концентрацией Br_2 , C^0 . Поэтому условие применимости приближения «слабых токов», $J_{\text{H}} \ll 1$, то есть $j \ll j_{\text{H}}^{\lim}$, выполняется для любых возможных значений токов j , если $x_{\text{dk}} < 6$ и не очень близко к этой величине, при которой J_{H}^{\max} согласно (3.113) становится сравнимой с единицей.

Если значение x_{dk} приближается к своему критическому значению, равному 6, то приближенное выражение для максимального тока (3.113) становится неприменимо. Как показано выше, в соответствующей части раздела 3.3.4, описывающей диапазон значений x_{dk} , близких к критической величине, условие $J_{\text{H}} \ll 1$ нарушается, и зависимость $J_{\text{H}}^{\max}(x_{\text{dk}})$ не может быть найдена корректно в рамках приближения «слабых токов».

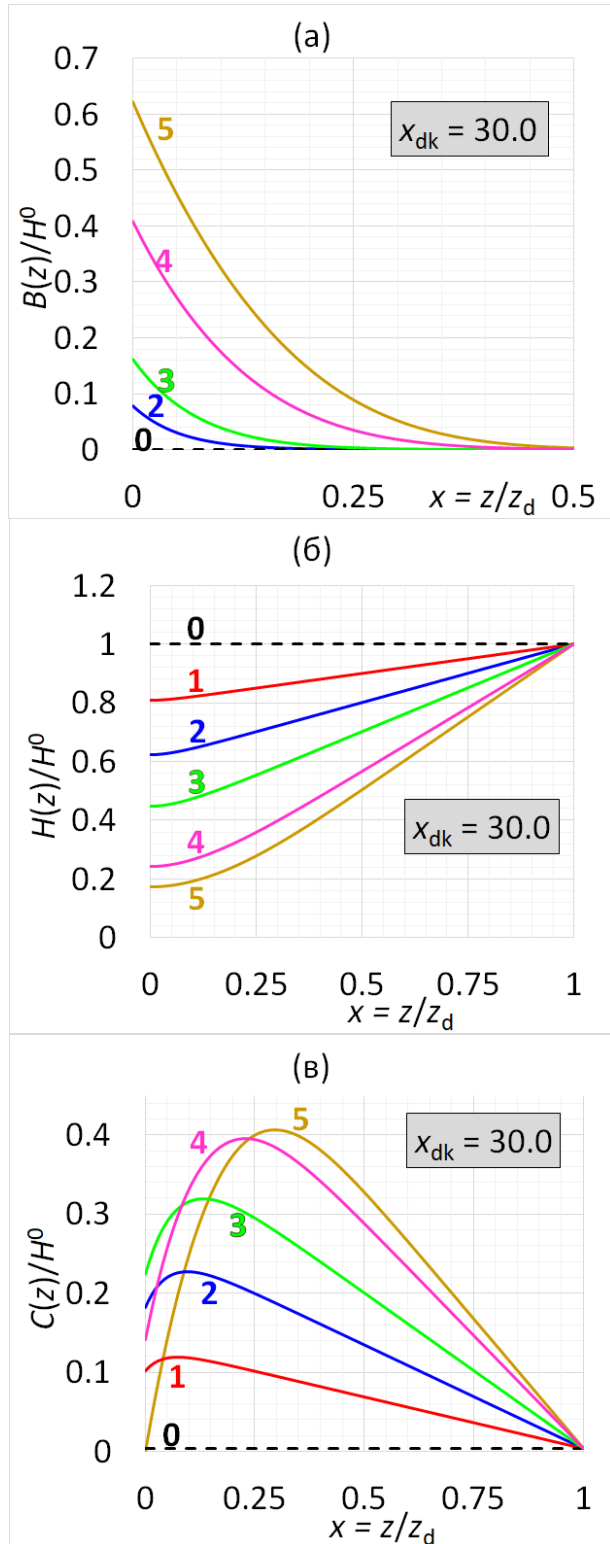


Рис. 3.15 – Профили концентраций $B(z)$, $C(z)$ и $H(z)$, отнесенные к объемной концентрации протонов $H^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$. Параметры совпадают с рис. 3.14, за исключением: $k = 2.5$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $z_k = 4$ мкм, $x_{dk} = 30$, $j^{\max} = 0.6$ А \cdot см $^{-2}$, $j_H^{\max} = 0.8$, величина J_H варьируется: $J_H = 0$ (кривая 0), $0.2j_H^{\max}$ (кривая 1), $0.4j_H^{\max}$ (кривая 2), $0.6j_H^{\max}$ (кривая 3), $0.9j_H^{\max}$ (кривая 4), и j_H^{\max} (кривая 5)

В то же время, для значений x_{dk} , близких к x^* , и относительно малых величин тока, удовлетворяющих условию $J_H \ll 1$, выражения для профилей концентрации, заданные уравнениями (3.107), (3.108) и (3.109) остаются справедливыми.

Тот же вывод был получен для еще больших значений x_{dk} : $x_{dk} > 6$, см. раздел 3.3.4. В частности, форма концентрационных профилей (см. рис. 3.15), кривые 0 – 3), задается теми же соотношениями, (3.107), (3.108) и (3.109), и идентична поведению профилей концентрации для x_{dk} в диапазоне (3.105), см. выше. Единственное, однако ключевое, отличие заключается в смене знака второго члена правой части выражений (3.108) для $c(0)$ и $C(0)$, который становится положительным. В таком случае величина $C(0)$ монотонно возрастает с ростом плотности тока j (см. рис. 3.15), кривые 0 – 3). Таким образом, величина максимального тока J_H^{\max} или j^{\max} выходит за пределы диапазона слабых токов, что не позволяет воспользоваться для нахождения указанных величин расчетными формулами, справедливыми в рамках соответствующего приближения. С другой стороны, соотношения (3.107), (3.108) и (3.109) остаются применимы даже для больших значений x_{dk} , если плотности тока, J_H или j , достаточно малы и удовлетворяют условию $J_H \ll 1$, то есть $j \ll j_H^{\lim}$.

3.3.7 Общие соотношения между диффузионными потоками основных реагентов для случая тонкого кинетического слоя

Существование максимума для профилей концентрации $c(x)$ или $C(z)$ подразумевает накопление в кинетическом слое достаточно больших количеств реагентов В (Br^-) и С (Br_2). В то же время такой рост концентраций В и С – необходимое условие для быстрого окислительно-восстановительного преобразования основного окислителя А (BrO_3^-) и протонов (H^+), согласно реакции конпропорционирования (3.39).

Если толщина кинетического слоя z_k намного меньше толщины диффузионного слоя z_d , то реагент В практически отсутствует за пределами

кинетического слоя, так что диффузионные потоки других компонентов в этой области постоянны.

Обозначим абсолютные значения диффузионных потоков А (BrO_3^-), Н (протонов) и С (Br_2) вне кинетического слоя как N_A , N_H и N_C , соответственно, тогда как значения поверхностных потоков В (Br^-) и С (Br_2) как N_B' и N_C' . Рассмотрение процесса в стационарных условиях предполагает, что все характеристики не зависят от времени, в частности, количество атомов Вг внутри кинетического слоя, что означает наличие баланса между входом атомов Вг в систему через поток бромат-анионов N_A и выход атомов Вг в объем раствора через поток брома, N_C . Кроме того, стехиометрические коэффициенты в уравнении (3.39) для реакции конпропорционирования (происходящей внутри кинетического слоя), а также граничные условия (3.69) на поверхности электрода дают дополнительные соотношения между этими потоками и плотностью тока j :

$$\begin{aligned} N_A &\approx 2N_C \text{ (баланс по атомам Вг)}, & N_A &\approx 1/6N_H \approx 1/3(N_C + N_C') \\ N_B' &= 2N_C' = j/F \end{aligned} \quad (3.129)$$

Решение уравнений (3.129) позволяет записать явные соотношения между потоками основных реагентов и плотность тока в системе:

$$N_A \approx \frac{1}{5} \frac{j}{F}, \quad N_H \approx \frac{6}{5} \frac{j}{F}, \quad N_B' \approx \frac{j}{F}, \quad N_C \approx \frac{1}{10} \frac{j}{F}, \quad N_C' \approx \frac{1}{2} \frac{j}{F} \quad (3.130)$$

Соотношения (3.130) для потоков удовлетворяют постоянству плотности тока в любой точке z , в частности, вне кинетического слоя постоянство тока обеспечивается потоками протонов и реагента А (BrO_3^-): $\frac{j}{F} = N_H - N_A$.

Связь между потоками протонов и бромид-анионов, $N_H \approx 6/5N_B'$ позволяет оценить количество реагента В, генерируемого внутри кинетического слоя, по сравнению с общим падением концентрации протонов в пределах диффузионного слоя, $H^0 - H(0)$. Поскольку

$$\left. \frac{dB}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{B(0)}{z_k}, \quad \left. \frac{dH}{dz} \right|_{z=z_d} \approx [H^0 - H(0)]/(z_d - z_k), \quad (3.131)$$

получим соотношение

$$\frac{B(0)}{H^0 - H(0)} = \frac{5 D_H}{6 D_B} \frac{z_k}{(z_d - z_k)} \quad (3.132)$$

Тот же результат следует из соотношений (3.107) и (3.109). Несмотря на то, что диффузионная длина z_d намного превышает кинетическую, z_k , наличие множителя D_H/D_B может частично скомпенсировать этот эффект, таким образом величины $B(0)$ и $H^0 - H(0)$ могут быть сопоставимы.

Накопление реагентов В и С в качестве компонентов каталитической редокс-пары играет решающую роль в эффективном преобразовании неэлектроактивных компонентов Н и А. Другой ключевой фактор – немонотонность профиля С (Br_2) с максимумом в точке z^{\max} , обусловленным генерацией этого реагента посредством гомогенной реакции. В результате вещество С частично возвращается к поверхности электрода, где вновь преобразуется в Br^- (реагент В), а частично рассеивается при диффузии в объем раствора, выходя при этом из каталитического цикла. Именно поэтому увеличение толщины диффузионного слоя z_d по отношению к кинетической длине системы z_k играет ключевую роль в указанном диапазоне параметров системы за счет уменьшения доли реагента С, диффундирующей в сторону объема раствора без возможности ее использования для дальнейшего катализа.

Величину критического значения отношения z_d и z_k : $x_{dk} \equiv \frac{z_d}{z_k} = x^* = 6$, можно обосновать путем оценки доли Br_2 , которая диффундирует в объем раствора и выходит из каталитического цикла, как отношение обратных длин диффузии $1 / (z_d - z_k)$ (в направлении объема раствора) и $1/z_k$ (по направлению к поверхности электрода) по сравнению с максимальным потреблением Br_2 , в ходе быстрого превращения бромат-анионов и протонов согласно реакции (3.39), которая определяется отношением потоков Br_2 , $N_C/N_C' = 1/5$:

$$\frac{1}{(z_d - z_k)} : \frac{1}{z_k} \equiv \frac{z_k}{(z_d - z_k)} = 1/5, \text{ то есть } z_d = 6z_k, x_{dk} = 6. \quad (3.133)$$

3.3.8 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя». Основные результаты

Вышеприведенный анализ для приближения «слабых токов», основываясь на (3.106) и (3.115), показывает для величин максимальной плотности тока J_H^{\max} и j^{\max} , а также для концентрации протонов $H(z)$, что изменение их концентрации в области диффузионного слоя может быть сравнимо с объемной концентрацией протонов H^0 только для достаточно высокой величины константы скорости реакции конпропорционирования (3.39), что отвечает достаточно тонкому кинетическому слою: $z_k < z_d/6$, то есть $x_{dk} \geq 6$, так что он располагается глубоко внутри диффузионного слоя. В таком случае профили для всех концентраций в приближении «слабых токов» (рис. 3.15), кривые 0 – 3) определяются выражениями (3.107),(3.108) и (3.109).

Как показано в разделе 3.3.5, условие того, что толщина диффузионного слоя намного больше зависящей от плотности тока толщины кинетического слоя: $x_{kj} \equiv z_{kj}/z_k \gg 1$, позволяет получить приближенные аналитические выражения для всех характеристик системы, как в случае слабых ($J_H \ll 1$), так и сильных ($J_H \sim 1$) токов.

Профили концентрации на рис. 3.15 (кривые 0 – 5), заданные соотношениями (3.116),(3.118) и (3.119), представляют собой обобщение выражений (3.107),(3.108) и (3.109), полученных для условий слабого тока - тонкого кинетического слоя, то есть когда выполняются одновременно условия $J_H \ll 1$ и $x_{dk} \gg 1$. Качественно новая особенность – зависимость толщины кинетического слоя z_{kj} от плотности тока j – в безразмерном виде представима в виде зависимости $x_{kj}(J_H)$, определяемой уравнением (3.120). Эта зависимость представлена на рис. 3.16).

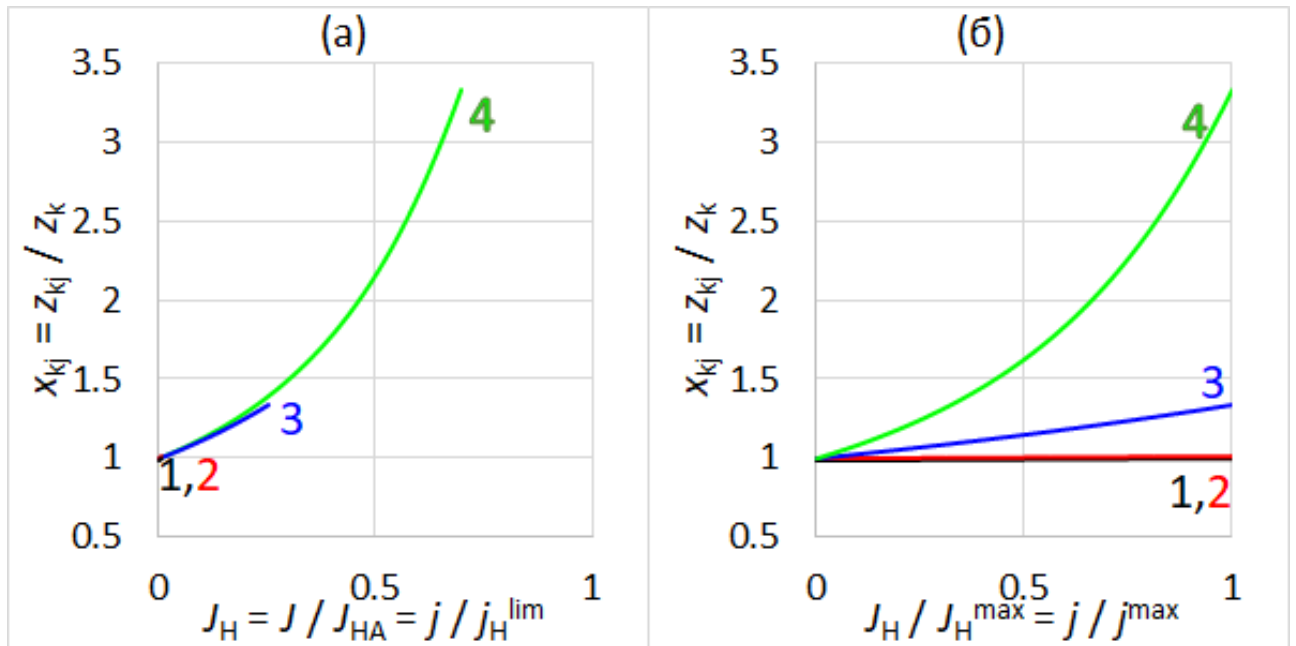


Рис. 3.16 – Зависимость безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj} от безразмерной плотности тока J_H (а) и отношения J_H / J_H^{max} (б) для различных величин отношения толщин диффузионного и кинетического (определенного согласно (3.79)) слоев: $x_{dk} = 3$ (кривая 1, $J_H^{max} = 4 \cdot 10^{-3}$), $x_{dk} = 5.5$ (кривая 2, $J_H^{max} = 3 \cdot 10^{-2}$), $x_{dk} = 8$ (кривая 3, $J_H^{max} = 0.3$), $x_{dk} = 20$ (кривая 4, $J_H^{max} = 0.7$)

Отклонение z_{kj} от его значения, определённого согласно (3.79)) для «слабых токов» z_k , (то есть отклонение x_{kj} от 1), происходит только при величине тока в системе, сравнимой с предельным диффузионным током по протонам, J_H^{lim} , (так что безразмерный ток, J_H , становится сравним с 1). Этот вывод следует из соотношения (3.117)) между толщиной кинетического слоя z_{kj} и значением концентрации протонов внутри кинетического слоя $H(0)$ по сравнению с объемным значением концентрации H^0 .

Следует принять во внимание, что значение J_H не может превышать «максимальную плотность тока» J_H^{max} , которая определяется из условия тождественности нулю концентрации Br_2 на поверхности электрода: $C(0) = 0$. Величина J_H^{max} мала по сравнению с 1 (то есть $j^{max} \ll j_H^{lim}$) для всего диапазона

значения x_{dk} , удовлетворяющего условию: $x_{dk} < 6$ (рис. 3.13). Поэтому для указанного диапазона толщина кинетического слоя близка к его значению для нулевого тока: $z_{kj} \approx z_k$ кривые 1 и 2 на рис. 3.16). Только вне этого диапазона, то есть для $x_{dk} > 6$, максимальный ток становится сравнимым с предельным диффузионным током по протонам: $j^{\max} \sim j_H^{\lim}$ или $J_H^{\max} \sim 1$. В таком случае, когда плотность тока достигает таких высоких значений, толщина кинетического слоя z_{kj} или x_{kj} также возрастает как с ростом j , так и x_{dk} (кривые 3 и 4 на рис. 3.16).

Большинство выводов, описывающих поведение профилей концентрации на качественном уровне в рамках приближения слабых токов - тонкого кинетического слоя ($J_H \ll 1$ и $x_{dk} \gg 1$) в разделе 3.3.6 остаются справедливыми и для режима сильных токов (кривые 4 и 5 на рис. 3.15). Бромид-анионы (реагент В) присутствуют только внутри кинетического слоя, генерируются на электроде и потребляются в ходе реакции конпропорционирования (3.39). При этом как бромат-анионы, так и протоны, диффундируют сквозь внешнюю часть диффузионного слоя из объема раствора и участвуют в той же химической реакции внутри кинетического слоя.

Профиль концентрации Br_2 (С реагент), см. (3.118), имеет более сложную форму, имеющую максимум во внешней части кинетического слоя (рис. 3.15 в). Бром диффундирует из этой точки в двух направлениях: к электроду и в противоположную сторону – в объем раствора. Поскольку каждый цикл реакций (3.39) и (3.39) генерирует дополнительный атом Вг на каждые 5 участвующих в цикле атомов этого вещества, то условия стационарности требуют, чтобы один из 6 атомов брома диффундировал из кинетического слоя в объем раствора. Это условие определяет отношение толщин кинетического слоя z_{kj} и внешней части диффузионного слоя $z_d - z_{kj}$, равное 1:5, то есть $z_d \approx 6z_{kj}$. Именно к такому отношению стремится толщина кинетического слоя при максимальной плотности тока, наблюдаемого в системе и находящегося за пределами диапазона «слабых токов»: $z_{kj}^{\max} \approx z_d/6$, см. раздел 3.3.7 и выражение (3.133).

Следует еще раз напомнить, что стационарные условия подразумевают факт того, что система вышла на установившийся «рабочий» режим, для которого все профили концентрации с течением времени не меняются, и, в частности, накопление компонентов редокс-пары в приэлектродной области от следовых значений из объема раствора до сравнимых с объемным значением концентрации протонов (для достаточно тонкого кинетического слоя и большой плотности тока) за счет повторения автокаталитического цикла уже завершено. Поэтому диффузионный отток части молекул брома в объем раствора, составляющий 1/6 долю от всего брома, генерирующегося внутри кинетического слоя, в стационарных условиях не приводит к ослаблению автокаталитических черт системы или уменьшению плотности протекающего в ней тока, однако лишь является следствием наличия равновесия в системе.

Общие выражения для максимальной плотности тока $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ или j^{max} (см. рис. 3.13) и соответствующая толщина кинетического слоя $x_{\text{kj}}^{\text{max}}$ или $z_{\text{kj}}^{\text{max}}$ (см. рис. 3.16) во всем диапазоне больших значений $x_{\text{dk}} \gg 1$ даются выражениями (3.123) и (3.124). Безразмерная плотность тока $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ (кривая 2 на рис. 3.13) монотонно возрастает как функция x_{dk} во всем диапазоне. Форма этой зависимости более сложна для размерной плотности тока j^{max} (рис. 3.14 б), так как предельный диффузионный ток по протонам, $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$, уменьшается при увеличении толщины диффузионного слоя, z_{d} . В результате резкое увеличение j^{max} в промежуточном диапазоне значений x_{dk} сменяется плавным уменьшением с приближением j^{max} к величине $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$, согласно (3.128). (см рис. 3.14 б).

Таким образом, максимальная плотность тока j^{max} проходит через абсолютный максимум (рис. 3.14 б) в пределах диапазона, описываемого (3.127), а именно при $z_{\text{d}} = 12z_{\text{k}}$, где достигает наивысшего значения: $j^{\text{max}} = \frac{1}{2} j_{\text{H}}^{\text{lim}}$. Несмотря на то, что отношение $J_{\text{H}}^{\text{max}} \equiv j^{\text{max}} / j_{\text{H}}^{\text{lim}}$, постепенно увеличивается от

1/2 до 1 для более толстых диффузионных слоев (дальнейшем росте x_{dk}), уменьшение j_H^{lim} приводит к уменьшению j^{max} .

Приближение j^{max} к предельному диффузионному току по протонам, j_H^{lim} , (3.128), см. рис. 3.14 б, может выглядеть «ожидаемым», поскольку общая скорость процесса ограничена транспортом протонов. Однако следует помнить, что максимальная плотность тока в случае избытка протонов, рассмотренном ранее в разделе 3.2 стремится к величине $1.2j_A^{\text{lim}}$, но не j_A^{lim} , согласно рис. 3.12). Анализ, приведенный в разделе 3.3.7, показывает, что этот простой результат для случая избытка ограничения протонов, (3.128), фактически – следствие взаимоподавления двух противоположно действующих факторов. А именно, из равновесных соображений поток протонов в системе должен превышать поток электронов в 6.5 раз: $N_H \approx (6/5)(j/F)$, (см. (3.130), в то время как величина N_H увеличивается в столько же раз из-за уменьшения расстояния, на которое осуществляется диффузионный перенос протонов), согласно (3.132):

$$N_H \approx D_H \left. \frac{dH}{dz} \right|_{z=z_d} \approx \frac{D_H[H^0 - H(0)]}{z_d - z_k} \cong \frac{6 D_H[H^0 - H(0)]}{5 z_d} \equiv \frac{6 j_H^{\text{lim}}}{5 F}, \quad (3.134)$$

так что плотность тока j , в отличие от диффузионного потока протонов, ограничена именно величиной j_H^{lim} .

3.3.9 Универсальные аналитические процедуры расчета

Поскольку для очень малой величины – отношения предельных диффузионных токов по С и Н реагентам, J_{CH} , полученные для максимальной плотности тока j^{max} формулы в рамках приближения «слабых токов», (3.106), (кривая 1 на рис. 3.13), и приближения «тонкого кинетического слоя», (3.123) и (3.124), (кривая 2 на рис. 3.13), дают практически одинаковые результаты в широком диапазоне отношения толщин диффузионного и кинетического слоев $x_{dk} \equiv z_d/z_k$ (примерно от 2 до 5.9) значения для j^{max} для всего диапазона параметров можно найти согласно процедуре (3.135) на основе этих формул (рис. 3.14):

Расчет величин J_H^{max} и j^{max} : по (3.113) при $x_{dk} < 3$;

по (3.123) и (3.124) при $x_{dk} \geq 3$ (3.135)

Аналогичный анализ приводит к универсальной процедуре (3.136) для расчета поляризационной кривой для любого значения x_{dk} (см. рис. 3.17):

Расчет поляризационной кривой: по (3.98) при $x_{dk} < 3$;

по (3.120) при $x_{dk} \geq 3$ (3.136)

Расчеты максимального тока, J_H^{\max} и j^{\max} , представленные на рис. 3.13) и рис. 3.14, выполнены для очень широкого диапазона значений x_{dk} , соответствующего широкому диапазону f – частот вращения дискового электрода, в целях демонстрации теоретических предсказаний для этих зависимостей в целом.

Рис. 3.14 *a* иллюстрирует влияние параметра J_{CH} на зависимость $J_H^{\max}(x_{dk})$. Этот параметр влияет на J_H^{\max} только в пределах диапазона $x_{dk} < 6$, где J_H^{\max} для фиксированного значения x_{dk} пропорциональна J_{CH} , а для больших значений x_{dk} , включая диапазон, в котором максимальный ток сравним с предельным диффузионным током по протонам ($j \sim j_H^{\lim}$, $J_H^{\max} \sim 1$), безразмерный максимальный ток, J_H^{\max} , определяется только значением x_{dk} , т. е. практически не зависит от J_{CH} .

Следует принимать во внимание, что все безразмерные токи в системе, например J_H , определены относительно величины j_H^{\lim} , которая зависит от толщины диффузионного слоя z_d , (3.81). В результате приближение величины безразмерного максимального тока J_H^{\max} к горизонтальным асимптотическим линиям на рис. 3.13 и 3.14 *a* отвечает изменению величины размерного максимального тока j^{\max} по закону Левича в зависимости от толщины диффузионного слоя, z_d или частоты вращения дискового электрода f .

Такая зависимость для j^{\max} проиллюстрирована на рис. 3.14 *б* для объемной концентрации протонов H^0 , равной 1, 3 или 5 моль · л⁻¹. В соответствии с общим анализом выше, вся зависимость носит немонотонный характер, с резким переходом между двумя ограничивающими прямыми, соответствующими

предельным диффузионным токам по протонам Н, $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$ и С, $j_{\text{C}}^{\text{lim}}$. Изменение объемной концентрации протонов H^0 приводит к очень сильному увеличению максимальной плотности тока j^{max} , особенно вблизи максимума этой зависимости, когда ток увеличивается примерно как $(H^0)^2$, достигая, таким образом, чрезвычайно высоких значений (значительно превышающих $1 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ для рассмотренных концентраций молярного диапазона).

Для любого значения x_{dk} ниже критического ($x_{\text{dk}} = 6$) (в частности, для $x_{\text{dk}} = 3$ или 5.5, см. кривые 1,1' или 2,2' на рис. 3.17), форма поляризационной кривой напоминает случай обратимой окислительно-восстановительной реакции для растворенных в объеме раствора веществ, например для реакции восстановления Br_2 в отсутствие Br^- в объеме раствора: сначала линейный наклон по Нернсту (равный 2 для безразмерных координат, (3.89), или $2.3RT/F$ для размерных переменных) для координат Тафеля в диапазоне слабых токов, $J_{\text{H}} \ll J_{\text{H}}^{\text{max}}$, затем – ток стремится к постоянному значению: $J_{\text{H}} \approx J_{\text{H}}^{\text{max}}$ при дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону.

Однако эта аналогия носит лишь формальный характер. Для обратимого восстановления Br_2 (в отсутствие BrO_3^- в растворе) поляризационная кривая в безразмерных переменных имеет вид:

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT = \ln\{(J_{\text{CH}} - J) / J^2\}, \quad (3.137)$$

однако величина ΔE отличается от определения (3.89). Еще более существенно различие в величинах максимальных токов $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ для этих реакций: $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ для процесса восстановления Br_2 совпадает с предельным диффузионным током по реагенту С (Br_2), J_{CH} , тогда как $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ в соотношении (3.98) также зависит от отношения толщины диффузионного и кинетического слоев.

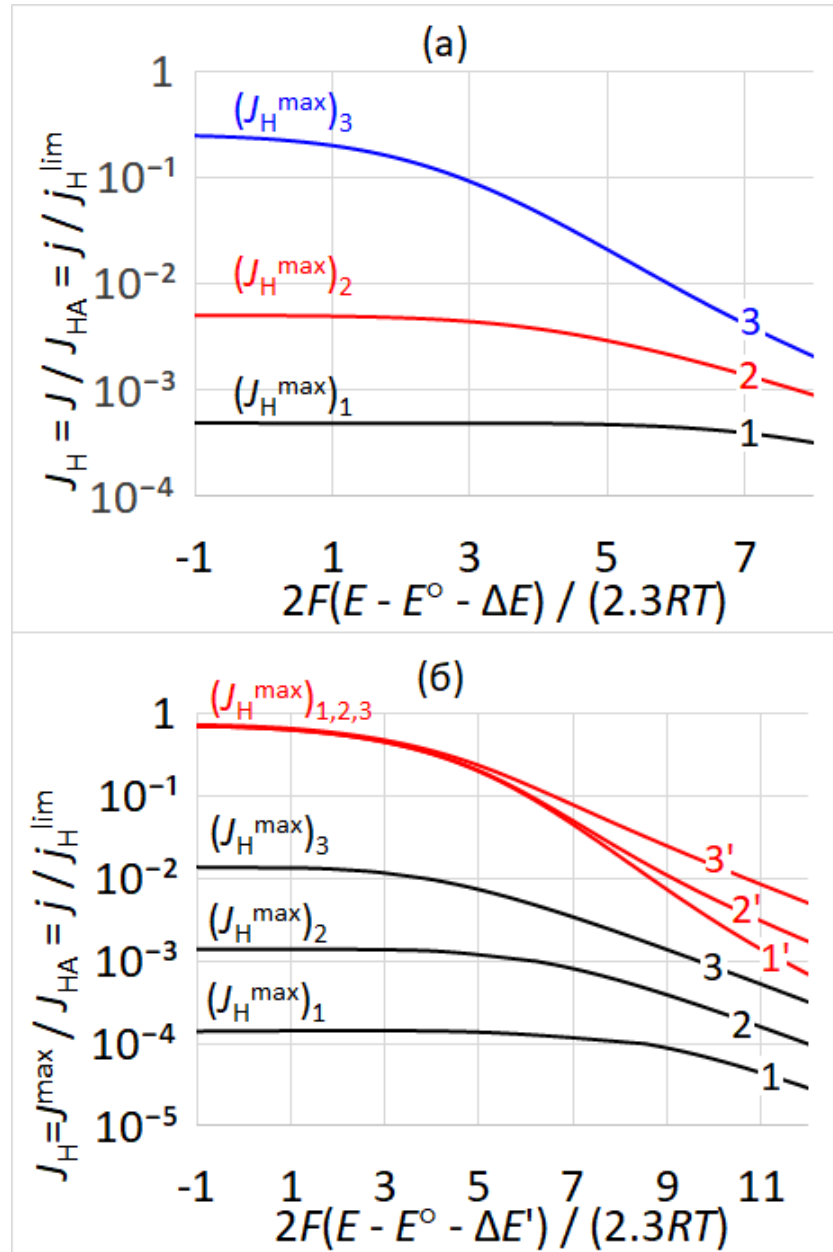


Рис. 3.17 – Безразмерные поляризационные кривые, см. (3.136). (а) различные значения x_{dk} : 3 (кривая 1), 5.5 (кривая 2), 8 (кривая 3); $J_{CH} = 10^{-4}$. (б) различные значения J_{CH} : 10^{-4} (кривые 1,1'), 10^{-3} (кривые 2,2'), 10^{-2} (кривые 3,3'); $x_{dk} = 1$ (кривые 1,2,3) или 20 (кривые 1',2',3')

Это отчетливо следует из сравнения величин J_H^{max} для значений $x_{dk} = 3$ и 5.5 при фиксированном $J_{CH} = 10^{-4}$ на рис. 3.17 а). Таким образом J_H^{max} в последнем случае резко возрастает при увеличении x_{dk} , см. (3.106), если x_{dk} приближается к своему критическому значению, равному 6. В этом контексте

$J_{\text{H}}^{\text{max}}$ для исследуемой системы не может быть истолкован как предельный диффузионный ток, поскольку он определяется автокаталитическим механизмом процесса. А именно, начальная концентрация C многократно возрастает из-за повторения окислительно-восстановительного цикла, состоящего из реакций (3.38) и (3.39), тогда как коэффициент увеличения определяется отношением толщин диффузионного и кинетического слоев, x_{dk} , который регулирует отношение потоков реагента C , образующегося внутри кинетического слоя), направленных к поверхности электрода и в объем раствора.

Если x_{dk} превышает критическое значение: $x_{\text{dk}} > 6$, то поляризационная кривая обретает дополнительную особенность, см. кривые 3,3' для $x_{\text{dk}} = 8$ на рисунке 3.17 а или кривые 1', 2' для $x_{\text{dk}} = 20$ на рис. 3.17 б. Для диапазона достаточно слабых токов наблюдается линейный наклон по Нернсту (равный 2 для безразмерных переменных, аналогичный наклону для меньших значений x_{dk}). Однако начиная с определенной величины тока (в зависимости от значения J_{CH} , графики 1' и 2' на рис. 3.17 б) наклон графика зависимости потенциала от $\log J$ увеличивается в два раза (в то время как изменение наклона для более низких значений x_{dk} , 3 и 5.5, было направлено в обратную сторону) изменения склона было противоположным, 3 и 5.5). Для еще более высоких значений тока кривая приближается к максимальному значению, $J_{\text{H}}^{\text{max}}$, определяемому соотношениями (3.123) и (3.124), зависящими от величины x_{dk} .

При относительно малых значениях x_{dk} : $x_{\text{dk}} < 6$ верхний предел максимального тока, наблюдаемого для большинства отрицательных потенциалов, пропорционален объемной концентрации C^0 для реагента C , то есть величине J_{CH} , см., например, кривые 1,2,3 для $x_{\text{dk}} = 1$ на рис 3.17 б). Напротив, этот верхний предел для максимального тока при высоких значениях x_{dk} не зависит от концентрации, C^0 , но лишь от параметра x_{dk} (рис. 3.17 б).

Кривые в области их линейного поведения при малых токах для любого значения x_{dk} (рис. 3.17) представляют собой Нернстовские прямые, которые сдвинуты вдоль оси потенциала как $\log J_{\text{CH}}$ для фиксированного значения x_{dk} .

На рис. 3.18 показаны безразмерные профили концентрации в приближении тонкого кинетического слоя для двух различных предельных соотношений между объемными концентрациями бромат-аниона (A^0) и протонов (H^0), т.е. рассчитанными на основе уравнений (3.116), (3.118) и (3.119) для случая ограничения процесса под диффузионному переносу протонов (избыток бромат-анионов, ограничение протонами), а также, рассмотренному ранее в разделе 3.2, случаю ограничения процесса по диффузионному переносу бромат-анионов (избыток протонов, ограничение бромат-анионами) из объема раствора, для одного и того же значения x_{dk} (равного 30). Основной график соответствует максимальному току для обеих систем, J_H^{\max} или J^{\max} , тогда как вставка иллюстрирует случай относительно слабых токов, равных 1/10 части от величины максимального тока в системе.

Соответствующие пары зависимостей для $b(x)$, а также графики для $c(x)$ практически совпадают. Зависимости для $a(x)$ и $h(x)$ на вставке также очень близки. Наличие некоторого несовпадения между профилями концентрации, $a(x)$ и $h(x)$, на главном графике ожидаемо, поскольку для исследуемого значения x_{dk} максимальный ток $J^{\max} = 1.17$ уже очень близок к своему верхнему пределу 1.2, для случая избытка протонов, в то время как $J_H^{\max} = 0.8$ значительно более далек от своего предела, равного 1, для случая избытка бромат-анионов.

Таким образом, приведенный выше анализ дает возможность получить приблизительные аналитические оценки для всех характеристик системы: распределения всех диффундирующих компонентов $H(z)$, $B(z)$ и $C(z)$ (концентрация реагента А, бромат-аниона, в силу его избытка, предполагается всюду постоянной и равной объемному значению A^0), поляризационные кривые $E(j)$, а также величину максимального тока j^{\max} в зависимости от параметров системы: концентраций реагентов в объеме раствора (A^0 , H^0 и C^0), коэффициентов диффузии для реагентов (D_A , D_B , D_C и D_H), константы скорости реакции конпропорционирования (k_0), толщины диффузионного слоя (z_d).

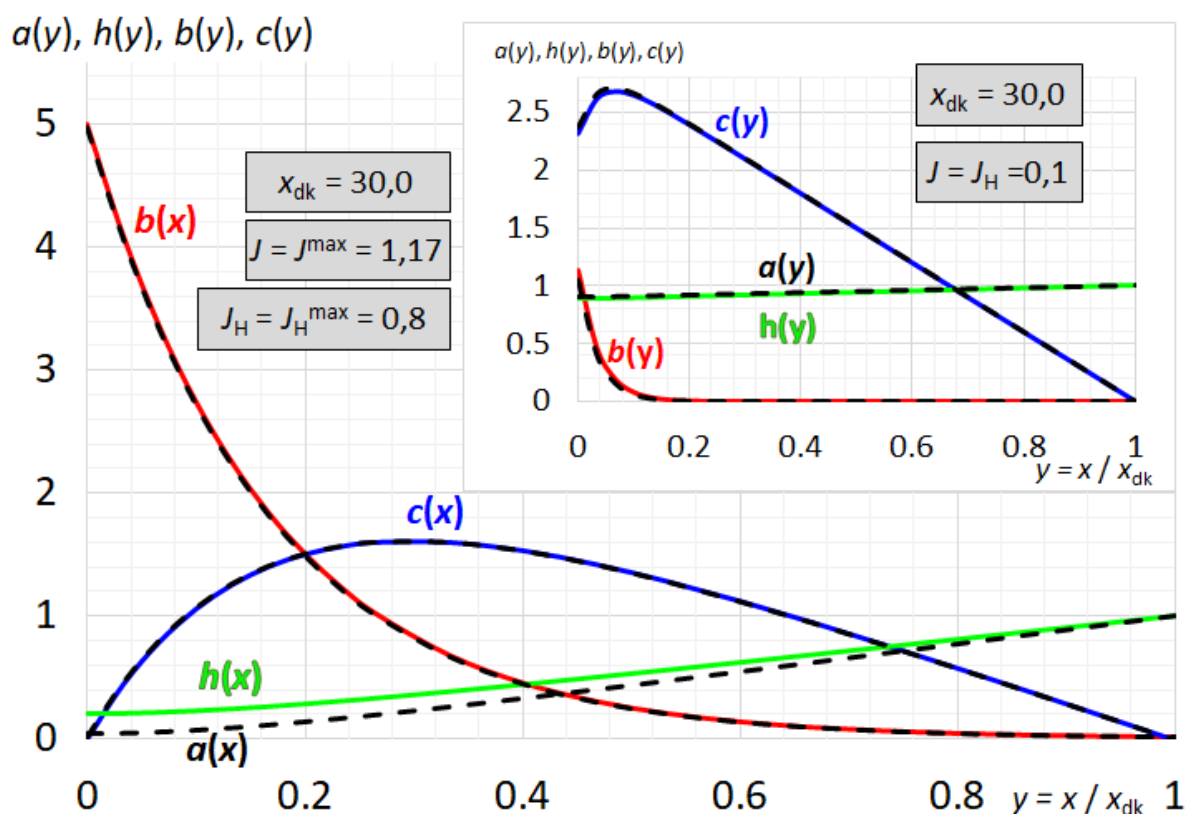


Рис. 3.18 – Безразмерные профили концентраций для $x_{dk} = 30$. Сплошные кривые: $b(y)$, $c(y)$ и $h(y)$, см. (3.116), (3.118) и (3.119), для $J_H = J_H^{\max} = 0.8$ (основной график) или для $J_H = 0.1$ (вставка); $J_{CH} = 10^{-4}$. Пунктирные кривые: $b(y)$, $c(y)$ и $a(y)$, (3.58), (3.59) и (3.60), для $J = J^{\max} = 1.17$ (основной график) или для $J = 0.1$ (вставка); $J_{CA} = 1.2 \cdot 10^{-5}$

Показано, что при условии очень низкой объемной концентрации Br_2 по сравнению с концентрациями протонов, H^0 , и основного окислителя BrO_3^- ($C^0 \ll H^0 \ll A^0$) поведение системы в решающей степени зависит от соотношения толщин диффузионного и кинетического слоев.

Если $z_d < z_k$, восстановление молекул брома (С реагент) на электроде приводит к образованию бромид-анионов (В реагент), которые покидают диффузионный слой, не взаимодействуя с BrO_3^- (А реагент). В результате реакция конпропорционирования протекает только в объеме раствора, и поляризационная кривая отвечает только лишь процессу электровосстановления

исходного количества Br_2 в растворе (C^0), причем максимальный ток близок к предельному диффузионному току по бром.

Для промежуточного диапазона отношения толщин диффузионного слоя $z_k < z_d < 6z_k$, бромид-анионы (В реагент), образующиеся на электроде из молекул Br_2 (С реагент), диффундируют в объем раствора, однако скорость реакции конпропорционирования между ними и BrO_3^- (А реагент) достаточно велика, так что фактически В реагент существует только внутри кинетического слоя, который расположен глубоко внутри диффузионного. В свою очередь молекулы Br_2 (С реагент), образованные в кинетическом слое в результате реакции конпропорционирования, частично переносятся в объем раствора, а частично – к поверхности электрода, где они вновь восстанавливаются до бромид-анионов (В реагент). Последний процесс приводит к каталитическому циклу, основанному на редокс-паре Br^-/Br_2 , которая опосредованно позволяет восстанавливать основной (но неэлектроактивный) окислитель, BrO_3^- (А реагент). Более того, этот цикл обладает автокаталитическими чертами, поскольку его прохождение приводит к превращению BrO_3^- (А реагент) в компоненты редокс-пары, тем самым приводя к увеличению их общего количества («режим зажигания»).

Однако ввиду того, что значительная доля молекул Br_2 диффундирует из кинетического слоя в объем раствора для указанного выше диапазона толщин диффузионного слоя $z_k < z_d < 6z_k$ существует ограничение сверху по максимальным величинам концентраций Br_2 и Br^- , которые могут быть достигнуты для заданного отношения толщины диффузионного и кинетического слоя. Поэтому скорости потребления BrO_3^- и H^+ в ходе каталитического цикла недостаточно велики, чтобы привести к значительному уменьшению их концентраций внутри кинетического слоя. В результате максимальный ток для этого режима намного больше по величине, нежели в предыдущем случае, однако его величина значительно меньше значений для предельных диффузионных токов по бромат-анионам и протонам, определяемых их

объемными концентрациями, A^0 и H^0 . При этом максимальный ток j^{\max} показывает аномальную зависимость от толщины диффузионного слоя z_d : он возрастает при больших значениях z_d , поскольку увеличение толщины диффузионного слоя приводит к уменьшению доли молекул Br_2 (С реагент), диффундирующих в объем раствора.

Для третьего диапазона еще бóльших толщин диффузионного слоя, $6z_k < z_d$, автокаталитический цикл, основанный на медиаторной редокс-паре Br^-/Br_2 , внутри кинетического слоя становится настолько эффективным, что благодаря нему потребление BrO_3^- и H^+ внутри кинетического слоя становится столь интенсивным, что процесс в целом начинает ограничивать диффузия этих компонентов из объема раствора в приэлектродную область. В условиях избытка BrO_3^- в объеме раствора (по сравнению с H^+) максимальный ток j^{\max} может достигать до величин, близких к предельному диффузионному току для протонов, $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$. При этом он вновь становится обратно пропорционален к толщине диффузионного слоя z_d .

В целом зависимость максимального тока от толщины диффузионного слоя (то есть от частоты вращения дискового электрода или интенсивности конвективного перемешивания) имеет сложную форму (см. рис. 3.14 б) с максимумом и минимумом, а также с «аномальным» участком зависимости, расположенном между ними.

3.3.10 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС'' механизму. Избыток бромат-анионов

Получение численного решения поставленной в разделе 3.3.3 задачи в общем виде, то есть без использования аналитических приближений, позволит провести сравнение полученных аналитических предсказаний с численными результатами, чтобы оценить как адекватность разработанных теоретических подходов и выявить их области применимости при варьировании основных параметров системы, так и проверить корректность использованных численных

алгоритмов. В данном разделе был проведен численный анализ нелинейной системы уравнений (3.84) с граничными условиями (3.85) и (3.86) [302], результаты которого сравниваются с аналитическими выводами разделов 3.3.6-3.3.9.

Ранее было показано, что благодаря соотношениям (3.90), (3.91) и (3.92) между профилями концентраций, для анализа поставленной задачи достаточно решить только одно из уравнений, например, уравнение (3.84) для $b(x)$.

Основная трудность нахождения решения является сочетание нелинейности уравнения (3.84) с нахождением граничных условий (3.85) и (3.86) на двух разных концах отрезка $0 \leq x \leq x_{dk}$ ("краевая задача"). Для преодоления последней проблемы в работе [296] (для случая избытка кислоты в объеме раствора) был использован метод стрельбы/пристрелки, в котором граничное условие (3.86) при $x = 0$ дополнялось тестовым значением для функции $b(0)$, что превращало краевую задачу в задачу Коши, после чего система уравнений при каждом заданном значении плотности тока J_H (а также параметров x_{dk} и J_{CH}) интегрировалась численно с помощью процедуры Рунге-Кутты. В зависимости от результатов для полученного тестового решения $b(x)$, тестовое начальное условие $b(0)$ корректировалось, и уравнение снова интегрировалось. Эта процедура повторялась циклически до выполнения (с выбранной заранее точностью) граничного условия (3.85) при $x = x_{dk}$.

Недостаток этого алгоритма состоит в необходимости выполнения процедуры в течение большого числа циклов, причем это число резко возрастает при увеличении параметра x_{dk} , особенно вплоть до значений 20 – 30. Эта проблема объясняется резко увеличивающейся (при возрастании x_{dk}) чувствительностью решения для $b(x)$, особенно при приближении к точке $x = x_{dk}$, от очень малого изменения величины $b(0)$.

В данной работе был предложен другой численный алгоритм, основанный на итерационном приближении для профилей концентраций. В качестве начального профиля $b_0(x)$ (при каждом заданном значении плотности тока J_H , а

также параметров x_{dk} и J_{CH}) использовалось приближенное аналитическое решение (3.116) для $b(x)$, где значение $x_{kj} = \max(1; x_{dk}/5)$.

Затем по формулам (3.90) и (3.91) находились начальные приближения $h_0(x)$ и $c_0(x)$ для функций $h(x)$ и $c(x)$. Функция $h_0(x)$ подставлялась в уравнение (3.84), что превращало его в линейное однородное уравнение для функции $b_{10}(x)$ с граничными условиями на двух концах отрезка:

$$\frac{d^2 b_{10}(x)}{dx^2} = [h_0(x)]^2 b_{10}(x), \quad b_{10}(x_{dk}) = 0, \quad \frac{db_{10}(0)}{dx} = -1. \quad (3.138)$$

Как можно проверить непосредственным вычислением, его решение может быть выражено через функцию $b_1^*(x)$:

$$b_{10}(x) = -\mathcal{D}^{-1} b_1^*(x), \quad \mathcal{D} \equiv \frac{db_1^*(0)}{dx}, \quad (3.139)$$

которая представляет решение задачи Коши $b_1^*(x)$ для того же уравнения:

$$\frac{d^2 b_1^*(x)}{dx^2} = [h_0(x)]^2 b_1^*(x), \quad b_1^*(x_{dk}) = 0, \quad \frac{db_1^*(0)}{dx} = -1. \quad (3.140)$$

Функция $b_1^*(x)$ находилась интегрированием уравнения (3.140) с помощью процедуры Рунге-Кутты. Затем по формуле (3.139) находилась функция $b_{10}(x)$. Наконец, первое приближение для функции $b(x)$ вычислялось из соотношения:

$$b_1(x) = 1/2[b_0(x) + b_{10}(x)], \quad (3.141)$$

после чего по формулам (3.91) и (3.92) находились профили концентрации других реагентов, $h_1(x)$ и $c_1(x)$.

Эта процедура перехода от $b_0(x), h_0(x), c_0(x)$ к $b_1(x), h_1(x), c_1(x)$ повторялась циклически для последующих приближений: $b_n(x), h_n(x), c_n(x)$, пока максимальное изменение функций при переходе к следующему приближению не становилось меньше заданной погрешности.

Данный алгоритм оказался очень эффективным: решение (при каждом заданном значении плотности тока J_H , а также параметров x_{dk} и J_{CH}) находилось уже после небольшого числа итераций даже при выборе очень малой погрешности. При этом его применение к изученной ранее [296], проблеме для

случая избытка протонов показала полное согласие результатов двух алгоритмов [302].

Следующий этап исследований состоял в нахождении максимального тока $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ в зависимости от параметров x_{dk} и J_{CH} . Как и ранее [296], использовался метод тестирования различных значений плотности тока J_{H} , причем значение $J_{\text{H}}^{\text{max}}$ находилось как минимальная из величин J_{H} , для которого все концентрации положительны всюду, кроме обращения в нуль одной из концентраций в какой-то точке рассматриваемого интервала x .

В целом, сравнение полученных результатов с соответствующими данными для систем с избытком протонов, см. раздел. 3.2, показывает близкую аналогию между двумя рассмотренными случаями и наборами выводов, сделанных относительно поведения основных характеристик систем. Поэтому ниже основные выводы будут даны кратко, а анализ по большей части будет сконцентрирован на сравнении двух рассмотренных систем.

В случае избытка бромат-анионов результаты численных расчетов для профилей концентраций основных реагентов при достаточно малых значениях x_{dk} (значениях $x_{\text{dk}} \lesssim 5$), прекрасно согласуются с соответствующими аналитическими формулами для случая "слабых токов" [302]. Аналогичное совпадение по результатам между аналитикой и численным моделированием (абсолютная разница значений $\sim 1\%$) наблюдается при больших величинах x_{dk} , например, $x_{\text{dk}} = 8$, когда плотность тока j уже сопоставима с величиной $j_{\text{H}}^{\text{lim}}$ ($J_{\text{H}}^{\text{max}} = 0.4$), что объясняется тем, что толщина кинетического слоя остается все еще практически такой же, что и для малых токов, т.е. очень малой по сравнению с толщиной диффузионного слоя. Соответствующие иллюстрации практически идентичны рис. 3.9 и рис. 3.10 *a*, и поэтому опущены в данном разделе в целях сохранения краткости изложения результатов.

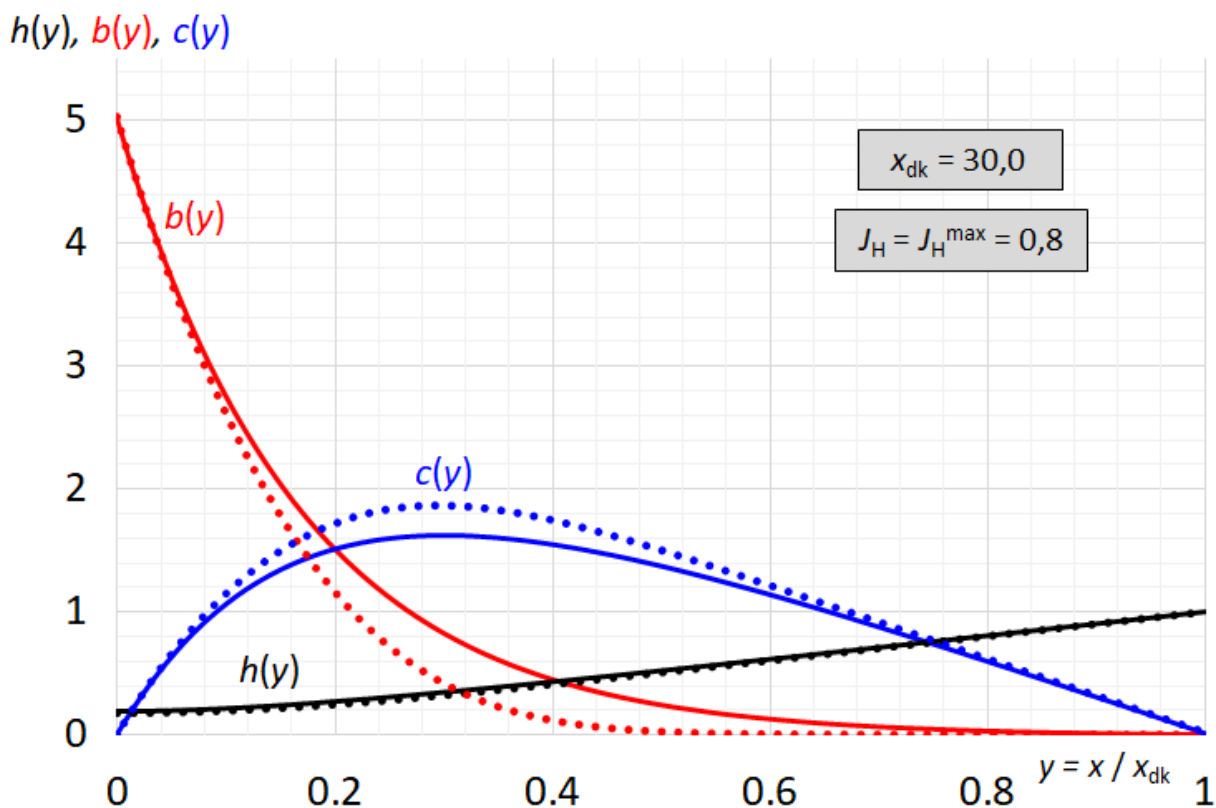


Рис. 3.19 – Безразмерные профили концентраций $b(y)$, $c(y)$ и $h(y)$ для $x_{dk} = 30$. Сплошные кривые отвечают аналитическим предсказаниям, точки соответствуют результатам численного расчета. Все параметры совпадают с основным графиком рис. 3.18)

Как и в случае избытка протонов, см. раздел 3.2, заметное расхождение в промежуточном интервале значений координаты y наблюдается для профилей концентраций, особенно для $b(y)$ и $c(y)$, при больших величинах параметра x_{dk} , например, $x_{dk} = 30$ (см. рис. 3.19), поскольку предполагаемое при их выводе постоянство концентрации: $h(y) \approx h(0)$ нарушается. При этом хорошее согласие аналитических и численных профилей всех концентраций при малых значениях y , т.е. вблизи поверхности электрода, сохраняется, что дает малую величину отклонения при оценке величины максимального тока J_H^{\max} в системе, как функции x_{dk} (абсолютное отклонение не более 2%).

На рис. 3.20 показана зависимость (безразмерного) максимального тока J_H^{\max} от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев x_{dk} в сравнении с аналогичной зависимостью для систем с избытком протонов см. раздел. 3.2. В соответствии с предсказаниями приближенных аналитических теорий, результаты численных расчетов в обоих случаях практически совпадают для всех значений x_{dk} , меньших 5.5, тогда как при больших значениях этого параметра наблюдается небольшое различие в этих графиках, хотя общая форма остается одной и той же.

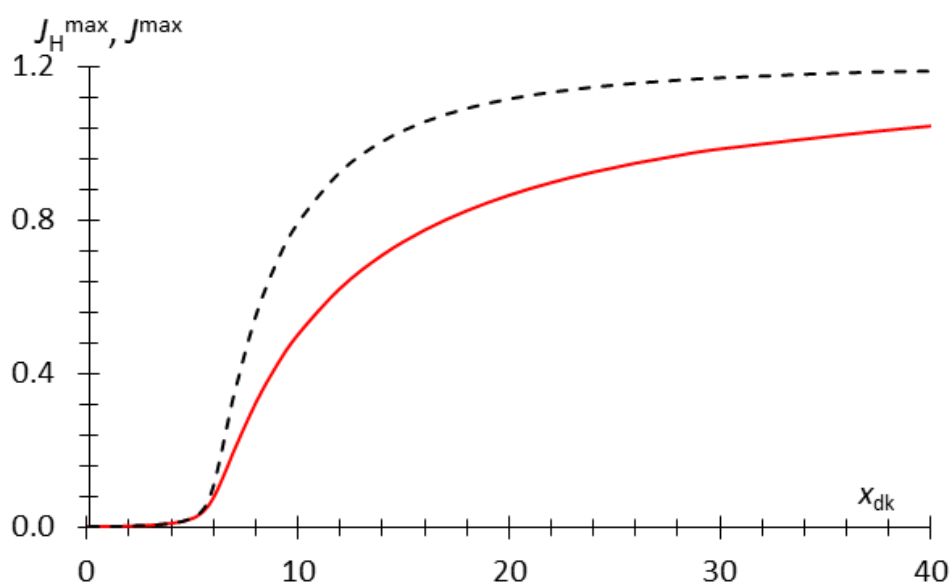


Рис. 3.20 – Зависимость максимальной плотности тока в безразмерных координатах J_H^{\max} от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев $x_{dk} = z_d/z_k$ (сплошная кривая) для систем с избытком бромат-аниона ($J_{CH} = 10^{-3}$). Для сравнения пунктирной кривой представлена аналогичная зависимость для максимальной плотности тока $J^{\max}(x_{dk})$ в случае избытка протонов ($J_{CA} = 10^{-3}$)

3.4 Экспериментальное исследование электровосстановления бромат-аниона в кислых средах на вращающемся дисковом электроде

В этом разделе представлены результаты первой экспериментальной проверки аналитических предсказаний для ЕС" механизма для ряда растворов бромат-аниона в серной и фосфорной кислотах в молярном диапазоне их

концентраций в присутствии следовой концентрации молекулярного брома (концентрация Br_2 порядка $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Качественный анализ этих экспериментальных данных подтвердил основные теоретические ожидания, в первую очередь существование аномальной области частот. В то же время было обнаружено, что ранее предложенная теоретическая модель, основанная на литературных данных для параметров системы (коэффициенты диффузии компонентов раствора, константа скорости реакции конпропорционирования и т. д.), соответствующих разбавленным растворам, не может обеспечить количественную интерпретацию экспериментальных данных. В данном разделе предложен усовершенствованный вариант аналитической теории, учитывающий зависимость этих параметров от состава раствора, прежде всего от влияния концентрации кислоты. Сравнение предсказаний этой модели с экспериментальными данными показало их количественное согласие, то есть моделируемые графики зависимости $j^{\max}(f)$ оказались близкими к экспериментальным данным во всем диапазоне частот, доступном экспериментально. Этот результат представляет собой явное доказательство справедливости как основных принципов предложенной аналитической теории для этого процесса, так и прогнозов, полученных с ее помощью.

3.4.1 Методика эксперимента

Вещества и материалы

Для приготовления электролитов использовали натрия бромат (99%, Sigma Aldrich), серную кислоту (98%, ч.д.а., Химмед) и тридистиллированную воду. Подкисленные растворы бромат-аниона получали растворением твердой соли в растворе серной кислоты $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ непосредственно внутри электрохимической ячейки. Перед проведением электрохимических измерений раствор электролита деаэрировали путем продувки аргона высокой чистоты (99,9%, Линде Газ Рус) в течение 20 минут. На время выполнения всех измерений был обеспечен постоянный поток аргона над раствором.

Методика выполнения рассматриваемых в заключительной части раздела экспериментов в водном растворе фосфорной кислоты, представлена выше в разделе 2.5.

Методика выполнения эксперимента

Экспериментально полученные вольтамперограммы электровосстановления бромат-аниона регистрировались с использованием вращающегося дискового электрода (Pine Instruments, США) и потенциостата / гальваностата Autolab 302N (Metrohm, Швейцария) внутри обычной трехэлектродной электрохимической ячейки (объем ячейки: 70 мл). Рабочий электрод (ВДЭ): стеклянный углеродный диск (диаметр: 5 мм) внутри тефлонового кожуха; противоэлектрод: Pt проволока; электрод сравнения: Ag / AgCl электрод, заполненный насыщенным раствором KCl (0,198 В против стандартного водородного электрода (СВЭ)). Все нижеуказанные потенциалы пересчитаны против СВЭ. Интервал доступных частот вращения электрода составлял от 45 до 4500 об · мин⁻¹.

Перед каждым измерением рабочий электрод полировали шлифбумагой с уменьшением размера абразивного зерна, затем шлифовали алмазной суспензией ¼ мкм (Escil, Франция). Вольтамперограммы регистрировались в режиме линейного потенциала развертки в катодном направлении от 1,4 В по сравнению с СВЭ. В предварительных экспериментах потенциальная скорость сканирования изменялась от 10 мВ · с⁻¹ до 1 мВ · с⁻¹. Поскольку регистрируемый вольтамперный отклик оказался не зависящим от скорости сканирования при величинах скорости менее 5 мВ · с⁻¹, все измерения «стационарных вольтамперограмм» выполнялись со скоростью развертки 5 мВ · с⁻¹, чтобы минимизировать величину протекающего общего катодного заряда за время измерений.

Прохождение катодного тока в системе с бромат-анионом приводит к накоплению продукта реакции, брома (Br₂), согласно реакции (3.39), в объеме раствора, в то время как его концентрация влияет на ветви измеряемых зависимостей в области слабых токов. Чтобы свести к минимуму этот эффект и

избавиться от необходимости частой замены раствора бромат-аниона, измерения для свежего раствора выполнялись сначала при более высоких частотах вращения дискового электрода (то есть для относительно слабых токов, см. Рис.1 *a*), тогда как потенциальная развертка для более низких частот вращения была ограничена катодом до начала плато тока.

3.4.2 Качественный анализ

Аномальная ветвь кривой на рис. 3.7, *a* для зависимости $j^{\max}(f)$ расположена между двумя критическими точками, соответствующими ее минимуму (z_d^*) и максимуму (z_d^{**}), которые определяются соотношениями между толщинами диффузионного (z_d) и кинетического (z_k) слоев. Толщина диффузионного слоя z_d определяется формулой Левича (2.6), в которой в качестве величины коэффициента диффузии D используется коэффициент диффузии для Br_2 (С реагент), $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282]. Обоснованию возможности такого выбора для значения коэффициента диффузии посвящен анализ, произведенный в главе 4 настоящей работы. Толщину кинетического слоя можно найти из соотношения (3.79).

Таким образом, можно определить точки, соответствующие границам аномальной зоны. Критическая толщина диффузионного слоя z_d^* , где график $j^{\max}(f)$ проходит через минимум, находится в диапазоне:

$$z_d^* \sim 1.5 z_k, \quad (3.142)$$

тогда как толщина диффузионного слоя z_d^{**} , соответствующая меньшему значению частоты вращения f находится в области:

$$z_d^{**} \sim 10 z_k. \quad (3.143)$$

Изменение концентрации бромат-анионов (А реагент) и протонов (Н реагент) в объеме раствора качественно не изменяет характер этой зависимости, но приводит к изменению плотности предельного диффузионного тока по бромат-аниону, j_A^{\lim} (то есть сдвигает прямую линию 3 на рис. 3.7 *a* в вертикальном направлении) а также толщины кинетического слоя z_k , (3.79). В

результате увеличение любой из этих концентраций приводит к смещению графика вправо, а также к смещению вверх линии 3, отвечающей пределу $1.2j_A^{\text{lim}} + J_{\text{CA}}$ (при изменении концентрация бромата, A^0). В результате в силу ограниченности экспериментально доступного окна по величинам частот f (примерно интервал $[50 \div 5000]$ об · мин⁻¹) выбор этих концентраций определяет, какие части всей аналитической зависимости $j^{\text{max}}(f)$, представленной на рис. 3.7 а, можно пронаблюдать экспериментально в указанном интервале частот, в частности, его аномальную ветвь, или области, включающие ее минимум или максимум.

Теоретические предсказания были проверены для растворов различных концентраций NaBrO_3 в водном растворе серной кислоты (концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2$ моль · л⁻¹), что обеспечивало приблизительное постоянство локальных значений рН во всем растворе, несмотря на потребление протонов за счет реакции (3.39). Можно ожидать, что изменение концентрации бромат-аниона в таких условиях не должно влиять на величину толщины диффузионного слоя z_d (при фиксированной частоте вращения f), а толщина кинетического слоя z_k в уравнении Левича, (2.6), уменьшается для более высоких концентраций бромат-аниона, таким образом, сдвигая вниз критические значения z_d , заданные формулами (3.142) и (3.143).

Для интервала частот ВДЭ от 45 до 4500 об · мин⁻¹ и параметров системы, взятых из литературы для разбавленных растворов: $\nu \cong 10^{-2} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294], толщина диффузионного слоя для Br_2 , z_d , изменяется от 78 мкм до 7,8 мкм.

Стандартная константа скорости реакции, k_0 , определенная согласно (3.68) для растворов H_2SO_4 составляет около 1,2 (моль · л⁻¹)⁻³ с⁻¹ [273, 274], и для первичных грубых оценок не будем различать концентрацию протонов и серной кислоты, то есть примем $H^0 = 2$ моль · л⁻¹ (более точные оценки приведены ниже, в разделе 3.4.4). Тогда уравнение (3.68) дает оценку для $k = 4.8 \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Использование литературных данных для разбавленных водных

растворов дает оценку для $D_B = 2.08 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282], и возможность рассчитать толщину кинетического слоя для режима слабых токов:

$$z_k \cong (87/A^0) \text{ мкм, где } [A^0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}] \quad (3.144)$$

Соотношение (3.144) показывает, что меньшее из критических значений для толщины диффузионного слоя, z_d^* , определяемое согласно (3.142), лежит в интервале значений от 14 до 20 мкм для концентраций бромат-аниона от 1 до 0.1 моль \cdot л⁻¹, а большее критическое значение, z_d^{**} , заключено в диапазоне от 90 до 200 мкм. Их сравнение с приведенными выше оценками для диапазона возможных значений z_d позволяет ожидать, что экспериментальные данные для самых высоких скоростей вращения всегда должны соответствовать области рис. 3.7 а, где величина j^{\max} стремится к величине предельного диффузионного тока по бромату, j_C^{lim} . Наоборот, наименьшие скорости вращения должны отражать участки минимума и максимума для зависимости $j^{\max}(z_d)$, и, соответственно, захватывать область аномального роста между этими участками в зависимости от используемой концентрации бромат-аниона. Таким образом, измерения для экспериментально доступного диапазона частот должны продемонстрировать последовательные участки зависимости $j^{\max}(z_d)$: $j^{\max} \rightarrow j_C^{\text{lim}}$, точку минимума и выход на аномальный участок (для меньших из используемых концентраций NaBrO_3), а также выход зависимости из аномальной области через максимум на режим $j^{\max} \rightarrow 1.2j_A^{\text{lim}} + J_{\text{CA}}$ (для больших из используемых концентраций NaBrO_3).

3.4.3 Вольтамперограммы и максимальная плотность тока

На рис. 3.21 а представлен набор экспериментальных вольтамперограмм, измеренных для раствора 0,2 моль \cdot л⁻¹ NaBrO_3 + 2 моль \cdot л⁻¹ H_2SO_4 . В соответствии с общими аналитическими предсказаниями все вольтамперограммы для фиксированных частот вращения представляют собой типичные катодные волны для ВДЭ в стационарных условиях, то есть сочетают участок, на котором при низких перенапряжениях величина тока резко

возрастает, чтобы затем выйти на постоянное значение – плато, соответствующее максимальной плотности тока, j^{\max} .

Толщина диффузионного слоя z_d для рассматриваемого диапазона частот колеблется между 37 мкм для 200 об · мин⁻¹ и 77 мкм для 46 об · мин⁻¹, тогда как критические значения z_d^* и z_d^{**} равны 29 мкм и 200 мкм. Из этой качественной оценки следует, что весь диапазон вольтамперограмм должен принадлежать аномальной ветви зависимости $j^{\max}(f)$ на рис. 3.7 а.

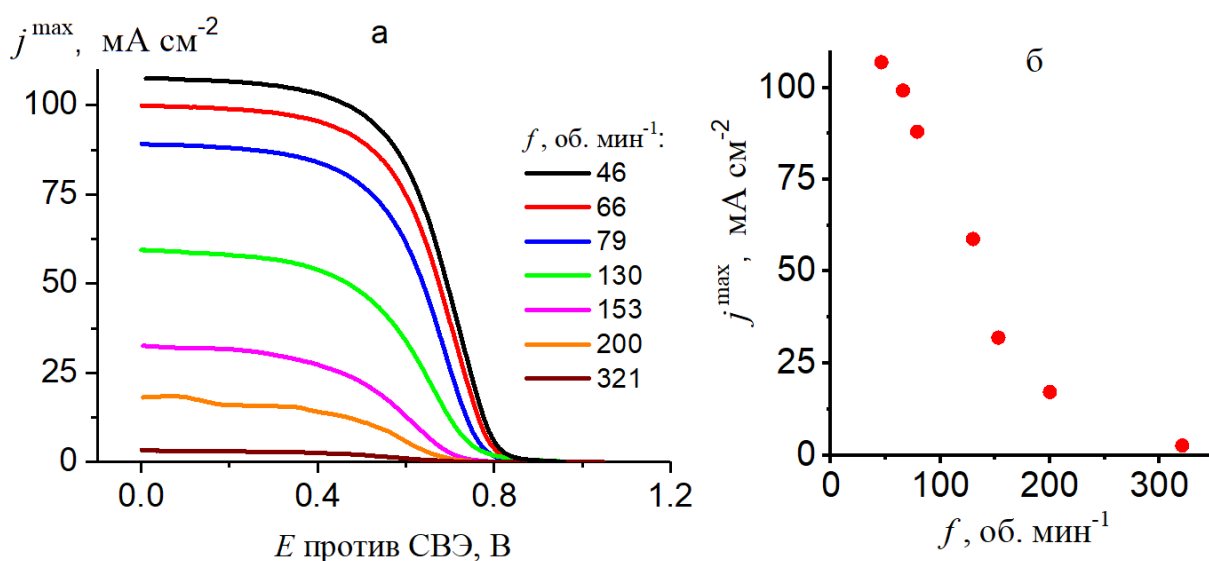


Рис. 3.21 – (а) Стационарные вольтамперограммы для стеклоуглеродного ВДЭ в контакте с водным раствором 0,2 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 2 моль · л⁻¹ H₂SO₄ для различных f – частот вращения (значения f указаны на рисунке). (б) значения плотности максимального тока, j^{\max} , отвечающего плато для графиков на рис.

3.21, а для соответствующих величин частот вращения, f

Зависимость величин максимальной плотности тока j^{\max} , соответствующих выходу на плато для вольтамперограмм на рис. 3.21 а, как функция частоты вращения f представлена на рис. 3.21 б. Изменение j^{\max} находится в точном согласии с самым удивительным прогнозом для аналитической теории: максимальный ток быстро возрастает, если частота вращения уменьшается. Кроме того, в соответствии с вышеизложенными ожиданиями, экспериментально доступный (для данной концентрации бромат-аниона)

интервал частот не позволяет достичь выхода на максимум для зависимости $j^{\max}(z_d)$, согласно аналитическим предсказаниям на рис. 3.7 а, поскольку толщина кинетического слоя слишком велика для этой относительно низкой концентрации бромат-аниона.

Вышеприведенная оценка критических значений толщины диффузионного слоя, основанная на формуле (3.144) для толщины кинетического слоя, показывает, что величины z_d^* и z_d^{**} уменьшаются для более высоких концентраций бромат-аниона. В частности, для концентрации $A^0 = 0.5$ моль \cdot л⁻¹ критические значения намного короче, чем для 0,2 моль \cdot л⁻¹: $z_d^* \cong 20$ мкм, $z_d^{**} \cong 130$ мкм. Кроме того, следует учесть, что частотный диапазон намного шире в направлении более высоких частот. Тем не менее значение $z_d^{**} \cong 130$ мкм все еще слишком велико, чтобы оказаться в пределах доступного диапазона толщин диффузионного слоя (ниже 80 мкм), так что несмотря на то, что согласно аналитической оценке, можно достичь аномальной ветви зависимости $j^{\max}(z_d)$ на рис. 3.7 а, однако возможность экспериментально увидеть область выхода на максимум и режим, когда $j^{\max} \rightarrow 1.2j_A^{\text{lim}} + J_{CA}$ вряд ли возможно.

На рис. 3.22 а представлены экспериментальные результаты для зависимости максимальной плотности тока от частоты вращения, $j^{\max}(z_d)$, для двух больших концентраций бромат-аниона, 0.5 моль \cdot л⁻¹ и 0.7 моль \cdot л⁻¹. Следует в первую очередь отметить сильное увеличение плотности тока в диапазоне низких частот, которое намного резче, чем изменение концентрации по пропорциональному закону.

Эта особенность соответствует теоретическим предсказаниям, поскольку такое увеличение тока связано со сложением двух эффектов: изменения как величины предельного диффузионного тока по бромат-анионам (пропорционального концентрации A^0), так и толщины кинетического слоя, z_k , согласно (3.79), что приводит к смещению всей зависимости на рис. 3.7 а вправо.

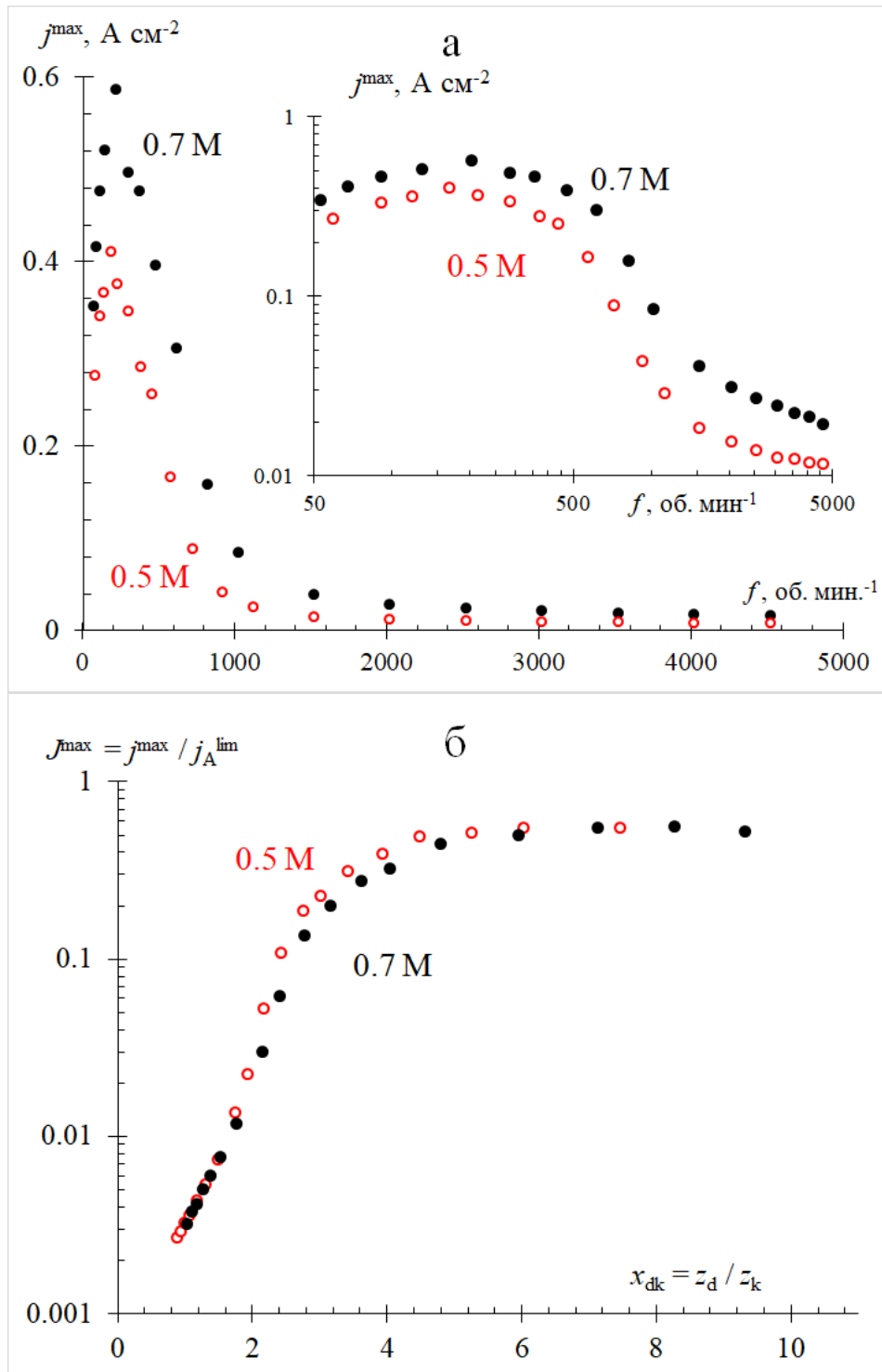


Рис. 3.22 – Зависимость максимальной плотности тока от частоты вращения $j^{\max}(z_d)$ для двух концентраций 0,5 моль \cdot л $^{-1}$ и 0,7 моль \cdot л $^{-1}$ NaBrO_3 в водном растворе H_2SO_4 (2 моль \cdot л $^{-1}$): (а) линейные координаты (основной график), логарифмические координаты (вставка); (б) те же данные в безразмерных координатах, $J^{\max}(x_{\text{dk}})$

Также наблюдается аномальное поведение зависимости $j^{\max}(z_d)$ в более высоком диапазоне частот, в частности резкое увеличение j^{\max} в интервале частот ниже $1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Неожиданным для обеих концентраций является факт прохождения величины j^{\max} в диапазоне малых частот через максимум, после которого наблюдается резкое уменьшение плотности тока.

Линейные координаты, используемые на основном графике рис. 3.22 *a*, неоптимальны для представления данных, поскольку плотность тока изменяется слишком сильно, например, в диапазоне между $0,01 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и $0,4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ для концентрации бромат-аниона $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Поэтому эти данные также даны в билогарифмических координатах на вставке к рис. 3.22 *a*). Сравнение этих графиков с теоретическими предсказаниями на основном графике рис. 3.7 *a* показывает очевидное сходство их характеристик на качественном уровне. Однако несмотря на это, прежде чем сделать вывод о применимости или неприменимости предложенной аналитической модели требуется провести более тщательный сравнительный анализ и попытаться количественно сопоставить полученные результаты, что будет проведено в следующем разделе.

Дальнейший анализ удобнее проводить в безразмерных координатах, где теоретические предсказания для зависимости $J^{\max}(x_{dk})$, см. рис. 3.7 *b*, зависят от единственного параметра, отношения плотностей предельных диффузионных токов для Br_2 и BrO_3^- , $J_{CA} = j_C^{\text{lim}}/j_A^{\text{lim}}$, который обычно очень мал по величине за счет условия $C^0 \ll A^0$. При таком переходе значения максимальной плотности тока j^{\max} относят к величине предельного диффузионного тока по бромат-аниону j_A^{lim} , а каждое значение частоты вращения f пересчитывается в соответствующую величину параметра $x_{dk} = z_d/z_k$. Для нахождения x_{dk} толщину диффузионного слоя z_d , рассчитывают, используя соотношение (2.6), а толщину кинетического слоя z_k – из соотношения (3.79). Значения параметров, используемых для этой обработки (коэффициентов диффузии, константы скорости, объемных концентраций протонов, бромата и брома), совпадают с величинами, используемыми для рис. 3.2 и рис. 3.7 *a*.

Полученные после обработки экспериментальных данных на рис. 3.21 *a* безразмерные зависимости показаны на рис. 3.22 *б* для обеих концентраций бромат-аниона. Их форма качественно совпадает с формой теоретической кривой, приведенной на рис. 3.7 *б*: монотонное увеличение в пределах всего интервала x_{dk} с ростом от очень малых значений плотности тока для $x_{dk} \approx 1$ (для случая, когда объемная концентрация брома много меньше концентрации бромат-аниона) до постоянного значения константе для $x_{dk} \approx 10$. Кроме того, обе зависимости на рис. 3.22 *б* близки друг к другу, также в соответствии с аналитическим предсказанием.

Однако более подробный анализ показывает ряд отклонений от теоретических результатов. Верхний предел для величины J^{\max} на рис. 3.22 *б* не превышает 0,55, тогда как такое низкое значение может быть объяснено аналитически только небольшой разницей в величинах предельных диффузионных токов по протонам и бромат-анионам, $J_{HA} = j_H^{\lim} / j_A^{\lim}$ [302], но эта интерпретация противоречит оценке данного параметра, проведенной на основе состава раствора и значений коэффициентов диффузии, взятых из литературных данных, см выше., а также предположения о полной диссоциации H_2SO_4 . Кроме того, основной рост J^{\max} происходит в диапазоне x_{dk} от 5 до 15 на рис. 3.7 *б*, тогда как то же поведение для экспериментальной зависимости на рис. 3.22 *б* соответствует интервалу значений x_{dk} от 3 до 5.

Таким образом, прямое применение полученных аналитических формул не позволяет достичь количественного согласия с экспериментальными данными.

3.4.4 Количественный анализ: модифицированная аналитическая теория

Значения всех параметров для проведения качественного сравнительного анализа аналитических предсказаний (см. рис. 3.7 *a*) и экспериментальных данных (см. рис. 3.22 *a*), взяты из литературных данных и относятся к разбавленным водным растворам. Можно ожидать значительного изменения величин коэффициентов диффузии, вязкости, а также константы скорости

рассматриваемой гомогенной реакции (3.39) при переходе от разбавленных водных растворов к исследуемым составам, в первую очередь из-за наличия 2 моль · л⁻¹ H₂SO₄, а также (в меньшей степени) бромат-аниона.

В частности, плотность такого кислого раствора ρ равна 1,12 г · см⁻³ при 20 °С, а динамическая вязкость η составляет 1,47 мПа · с, т.е. почти в полтора раза выше, чем для воды [282]. Изменение кинематической вязкости, $\nu \equiv \eta/\rho$, влияет на величину толщины диффузионного слоя (при фиксированных значениях других параметров), z_d , согласно (2.6)). Однако небольшое значение показателя степени для данной величины, 1/6, делает эффект изменения вязкости в уравнении (2.6) незначительным. При этом следует учесть гораздо более значительный эффект, связанный с уменьшением величины коэффициента диффузии D , который может быть оценен с использованием соотношения Стокса-Эйнштейна [304]:

$$D^\eta = \frac{kT}{6\pi\eta r} = D \frac{\eta^0}{\eta}, \quad (3.145)$$

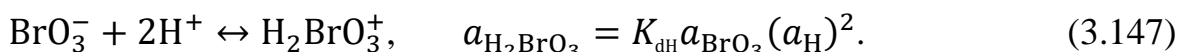
где D^η – коэффициент диффузии для реагента в растворе с повышенной динамической вязкостью η , а D и η^0 – соответствующие параметры для разбавленного раствора. Таким образом, согласно уравнению (3.145), учет поправки по вязкости для величины коэффициента диффузии предполагает домножение коэффициентов диффузии для всех реагентов на соответствующий множитель, $\frac{\eta^0}{\eta}$, появившийся в результате перехода от разбавленного раствора к концентрированному.

Это сильное увеличение динамической вязкости исследуемого раствора по сравнению с разбавленным, заключается, в частности, в уменьшении величины коэффициента диффузии D_A для бромат-аниона и, следовательно, величины предельного диффузионного тока по А, J_A^{lim} . Благодаря этому эффекту, зависимость $J^{\text{max}}(x_{dk})$ (изображенная на рис. 3.22 б) в диапазоне достаточно больших значений x_{dk} сдвигается вверх, тем самым приближаясь к теоретическому пределу $1.2 + J_{CA}$.

Другой эффект, который следует принять во внимание, связан с неидеальностью раствора, что проявляется прежде всего для его протонной компоненты, а именно для зависимости константы скорости k для реакции конпропорционирования, (3.5), от концентрации протонов. Квадратичная зависимость $k = k_0(H^0)^2$, (3.68), предложенная для разбавленных растворов [276, 277, 278], исходит из кинетики этой многоступенчатой реакции, для которой скорость определяется шагом [272]:



в то время как двухпротонная форма бромата находится в равновесии с основными компонентами раствора, бромат-анионами и протонами:



Если предположить, что для более концентрированного раствора сохраняется тот же механизм реакции, скорость реакции конпропорционирования может быть записана в виде:

$$V = k_0 (a_{\text{H}})^2 a_{\text{BrO}_3} a_{\text{Br}}, \text{ то есть } k = k_0^* (a_{\text{H}})^2, \quad k_0^* = k_0 f_{\text{BrO}_3} f_{\text{Br}}, \quad (3.148)$$

где $a_{\text{H}} = 10^{-\text{pH}}$ – активность протонов, f_{BrO_3} и f_{Br} – коэффициенты активности ионов бромата и бромида соответственно. По причине избытка протонов по сравнению с этими анионами можно считать как протонную активность, так и коэффициенты активности анионов, постоянными по всему раствору, включая диффузионный слой вблизи электрода. Таким образом, можно применить вышеупомянутую обработку экспериментальных данных, заменив объемную концентрацию протонов H^0 в соотношении (3.68) для константы скорости активностью протонов, согласно (3.70), а также используя вместо k_0 для разбавленных растворов соответствующее исправленное для более концентрированных растворов значение параметра, k_0^* .

Использование литературного значения величины активности $a_{\text{H}} = 5.2$ для водного раствора H_2SO_4 концентрации 2 моль \cdot л⁻¹ [305] вместо оценки $H^0 = 2$ моль \cdot л⁻¹, используемой для вышеуказанного качественного анализа, приводит

к сильному увеличению значения k . Последнее вкупе с эффектом уменьшением D_B из-за учета вязкости, приводит к сильному росту значений x_{dk} . Таким образом, происходит смещение всей экспериментальной зависимости, представленной на рис. 3.22 б) в безразмерных координатах, $J^{\max}(x_{dk})$, вправо – в область больших x_{dk} , что приближает экспериментальную зависимость к теоретическим предсказаниям (см. рис. 3.7 б).

Следует иметь в виду, что связь Стокса-Эйнштейна между макроскопической вязкостью раствора и коэффициентом диффузии представляет собой приближение, которое обычно правильно воспроизводит направление и порядок величины описываемого эффекта, однако часто не предполагает точного количественного описания, например, не учитывая особенности для микровязкости в окрестности иона или изменения эффективного («гидродинамического») радиуса ионов r . Поэтому динамическая вязкость η в уравнении (3.145), использовалась в качестве подгоночного параметра (имеющего одинаковое значение для всех реагентов системы) для пересчета всех коэффициентов диффузии для исследуемого концентрированного раствора из ранее используемых значений для разбавленных растворов (согласно приведенным выше литературным данным). Соответствующая величина кинематической вязкости в соотношении (2.6), была найдена из соотношения: $\nu = \eta/\rho$, где значение η взято из процедуры фиттирования при $\rho = 1.123 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [282]. Ввиду неопределенности как значения k_0 (находится в интервале $1 \div 4 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{ с}^{-1}$), так и коэффициентов ионной активности в уравнении (3.148), для k_0^* константа скорости реакции конпропорционирования, k , рассматривается как второй подгоночный параметр.

Указанные подгоночные параметры, η и k , предполагаются одинаковыми для обеих концентраций бромат-аниона, 0.5 и 0.7 моль \cdot л⁻¹. Для всех остальных параметров (коэффициентов диффузии для разбавленных растворов, а также активности протонов и плотности для раствора H₂SO₄ концентрации 2 моль \cdot л⁻¹) были использованы соответствующие литературные значения. Концентрации

растворенного бромат-аниона, составляющие 0.5 и 0.7 моль \cdot л⁻¹, отождествлены с объемными концентрациями бромат-аниона, величинами A^0 , ввиду высокой константы диссоциации для бромноватой кислоты [272, 307].

Поскольку протекание тока в системе неизбежно приводит к изменению объемной концентрации Br_2 (аналогичным эффектом для концентрации BrO_3^- можно пренебречь ввиду условия $A^0 \gg C^0$), в то время как основной интерес вызывает интервал относительно сильных токов (участки аномального роста, выхода на максимум и режима, когда $j^{\max} \rightarrow 1.2j_A^{\lim} + j_C^{\lim}$, см. рис. 3.7 а, внимание в ходе процедуры фиттирования было в основном посвящено соответствующим (т. е. более низким) частотам вращения.

Результаты выполненного фиттирования представлены на рис. 3.23 а для безразмерных координат, зависимости $J^{\max}(x_{\text{dk}})$, и на рис. 3.23 б для размерных величин, зависимости $j^{\max}(f)$. Значения выбранных подгоночных параметров приведены в подписи к рисункам.

На рис. 3.23 а показано, что экспериментальные точки для двух концентраций бромат-аниона практически совпадают (в отличие от двух наборов точек, соответствующих тем же экспериментальным данным в размерных координатах на рис. 3.23 б). Более того, этот график с высокой точностью согласуется с теоретическими предсказаниями (сплошная кривая на рис. 3.23 а). При этом аналогичное хорошее согласие наблюдается и для размерных величин между аналитическими зависимостями (сплошные кривые на рис. 3.23 б) и экспериментальными точками для обеих концентраций бромат-аниона (наборы точек на рис. 3.23 б).

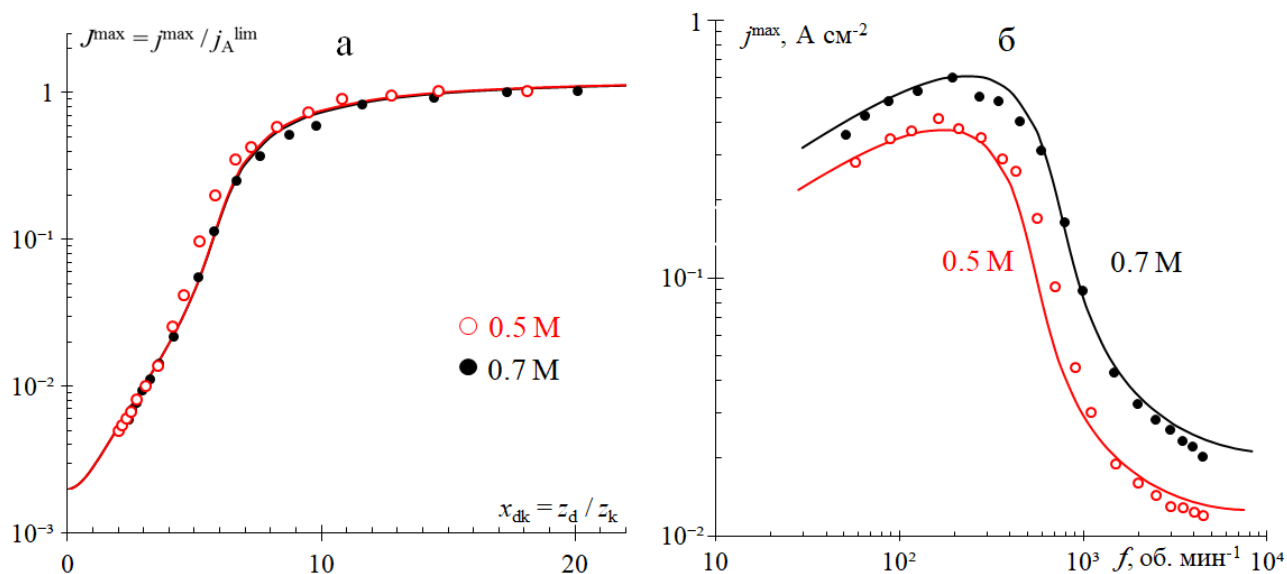


Рис. 3.23 – Сравнение экспериментальных данных для растворов x моль \cdot л $^{-1}$ $\text{NaBrO}_3 + 2$ моль \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 , $x = 0.5$ или 0.7 (для данных, представленных на рис. 3.22, а) с теоретическими предсказаниями: (а) безразмерные координаты, зависимость $J^{\max}(x_{\text{dk}})$; (б) размерные величины, плотность максимального тока, j^{\max} как функция частоты вращения дискового электрода, f . Значения подгоночных параметров: $\eta \cong 2.0$ мПа \cdot с, $k \cong 32$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-1}$ с $^{-1}$,

$$J_{\text{CA}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Величина эффективной динамической вязкости $\eta \cong 2.0$ мПа \cdot с, найденная в процессе фиттирования, оказалась несколько большей, чем макроскопическая вязкость для раствора 2 моль \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 , равная 1.5 мПа \cdot с. Это может быть частично связано с влиянием добавлением в серную кислоту броматной соли, а частично – по причине аппроксимативного характера используемой формулы Стокса-Эйнштейна. Также большее значение эффективной вязкости может в действительности отражать меньшее значение коэффициента диффузии для бромат-аниона внутри исследуемого раствора серной кислоты не только за счет увеличения макроскопической вязкости, но и из-за большего гидродинамического радиуса аниона (по сравнению с радиусом для разбавленного раствора). Нельзя исключить, что увеличенное значение

эффективной вязкости – следствие присутствия в растворе, содержащем бромат-анионы и протоны, частично недиссоциированной формы бромноватой кислоты, что приводит к уменьшению объемной концентрации BrO_3^- , A^0 , и, как следствие, величины предельного диффузионного тока по А, j_A^{lim} .

Найденное значение константы скорости реакции $k \cong 32$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-1}$ с $^{-1}$ может быть использовано для оценки k_0^* в уравнении (3.148). Если для расчета активности протонов использовать значение рН для раствора 2 моль \cdot л $^{-1}$ H_2SO_4 , рН = -0.71 [305], $a_{\text{H}} \cong 5.2$, то $k_0^* \cong 1.2$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-3}$ с $^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для k_0 , лежащем в интервале от 1 ÷ 1.4 (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-3}$ с $^{-1}$ для сульфатных растворов [272, 308].

Как и ожидалось априори, значение третьего подгоночного параметра, J_{CA} , равное отношению предельных диффузионных токов для Br_2 и BrO_3 , оказалось очень малым: $J_{\text{CA}} = j_{\text{C}}^{\text{lim}}/j_{\text{A}}^{\text{lim}} = 2 \cdot 10^3$, то есть объемная концентрация брома, C^0 , принадлежит миллимолярному диапазону. Это значение соответствует оценке, проведенной для данной величины на основе анализа пропущенного в системе катодного заряда Q , прошедшего в ходе серии экспериментов для различных частот вращения, с использованием формулы: $C^0 \cong Q/(2FV_{\text{яч}})$, где F – постоянная Фарадея, $V_{\text{яч}}$ – объем раствора в ячейке.

Более того, это значение J_{CA} было найдено путем минимизации суммы квадратов разностей между экспериментальными точками и теоретическими предсказаниями по всем исследованным частотам. Такая процедура минимизирует различия в первую очередь для точек, соответствующих сильным токам, игнорируя даже значительные отклонения для точек, где ток по величине – слабее. Этот аспект хорошо заметен для зависимостей на рис. 3.23 б), где заметное отклонение теоретических кривых от экспериментальных точек для диапазона наибольших частот (более 1000 об \cdot мин $^{-1}$) означает, что реальная концентрация брома C^0 еще ниже, вероятно, в пределах субмиллимолярного диапазона.

3.4.5 Количественный анализ экспериментальных результатов в растворах фосфорной кислоты

В данном разделе с помощью предложенной выше процедуры фиттирования, учитывая новые выявленные в ходе проведенного выше анализа факторы, количественно анализируются полученные в главе 2 экспериментальные данные для восстановления бромат-аниона в концентрированных растворах фосфорной кислоты, выступавшие ранее в качестве «предварительных» экспериментальных результатов.

Интерес к подобным системам определяется стремлением еще более увеличить скорость целевого процесса за счет увеличения концентрации бромат-иона, что можно достигнуть за счет огромной растворимости бромата лития. Однако теоретические расчеты (см. раздел 3.2) показывают, что в этом случае максимальный ток лимитируется не только предельным диффузионным током бромат-иона j_A^{lim} , но и предельным диффузионным током протонов j_H^{lim} . Существенное увеличение последнего за счет повышения концентрации сильной кислоты (например, серной) ограничено проблемой химического разложения бромата при таких условиях (см. Приложение 1).

В качестве перспективного способа обхода проблемы предлагается использовать подходы общего кислотно-основного катализа [309]. В данном случае речь идет об использовании высокой концентрации сравнительно слабой кислоты. Тогда концентрация протонов будет гораздо ниже, чем концентрация кислоты, что уменьшает скорость химического разложения. С другой стороны, интенсивное потребление протонов в ходе реакции конпропорционирования (3.5) внутри кинетического слоя может быть скомпенсировано не их диффузионным транспортом из объема раствора (величина которого недостаточно велика), а их генерацией из кислоты посредством ее кислотной диссоциации непосредственно внутри кинетического слоя, тогда как достаточный поток недиссоциированной кислоты из объема раствора

обеспечивается ее высокой концентрацией. Таким образом, снимается ограничение тока предельным потоком протонов.

Для обработки экспериментальных данных из раздела 2.5 в растворах H_3PO_4 от 3.4 до 8 моль \cdot л⁻¹ при фиксированной концентрации бромат-аниона (0.5 моль \cdot л⁻¹) была использована та же процедура, которая оказалось эффективной для сернокислых растворов бромат-аниона (см. предыдущий раздел), состоящая из следующих шагов:

- предварительный анализ экспериментальных данных в обычных и бипологических координатах,

- пересчет этих данных в безразмерные координаты (как и для серной кислоты, сначала пересчет производится с использованием параметров для разбавленных растворов, а потом те же параметры - динамическая вязкость η и бимолекулярная константа скорости k - находят при фиттировании экспериментальных данных теоретическими кривыми)

- сопоставление в размерных переменных.

Единственное отличие состояло в том, что указанные параметры подгонялись для каждой кривой, поскольку для этих растворов очевидным образом различаются вязкости и активности протонов.

Следует отметить, что для концентрированных растворов фосфорной кислоты оказывается совершенно неприменимым использование уравнения для вычисления концентраций протонов по известной константе кислотной диссоциации, так как она дает для концентраций протонов в изучаемых растворах на уровне нескольких десятых моль \cdot л⁻¹, тогда как прямые экспериментальные измерения рН, т.е. активности протонов дают значения на порядок выше [310], см. литературные данные для этой величины в подписи к 3.24.

Экспериментальные кривые для каждой из 4 концентраций фосфорной кислоты (рис. 3.4) выглядят настолько разными, что представляется сомнительным объяснить их все на основе одной и той же теории. Однако их

анализ обнаруживает, что все они соответствуют особенностям форм вольтамперометрических кривых, предсказанным теорией:

- переход от области высоких частот, где максимальный ток мал и почти не зависит от частоты вращения электрода, к интервалу частот, где ток стремительно возрастает при уменьшении частоты ("аномальная зависимость") для 3.4 моль · л⁻¹ раствора;

- все части аномальной области - от слабого роста при высоких частотах к резкому росту при промежуточных частотах к замедлению скорости роста на самых низких частотах - для 5 моль · л⁻¹ раствора;

- участок аномального быстрого роста при высоких частотах, прохождение через максимум кривой и значительное уменьшение тока в области самых низких частот для 6.5 моль · л⁻¹ раствора;

- слабый рост при уменьшении частоты, прохождение через максимум и "нормальная зависимость" при еще меньших частотах, соответствующая теории Левича, для 8 моль · л⁻¹ раствора.

При пересчете экспериментальных данных в безразмерные координаты с использованием теоретических соотношений для разбавленных растворов полученные кривые имеют форму, согласующуюся с предсказаниями теории. Однако, как и для растворов в серной кислоте, наблюдаются количественные отклонения, в частности, низкое значение предела для безразмерного тока J^{\max} при очень больших значениях параметра χ_{dk} и низкие значения этого параметра, отвечающие области наиболее резкого роста тока. Кроме того, между собой эти кривые демонстрируют большой разброс, тогда как теория ожидает универсальную кривую в таких координатах.

На рис. 3.24 и рис. 3.25 показаны результаты фиттирования в размерных координатах с использованием тех же двух подгоночных параметров: динамической вязкости η и бимолекулярной константы скорости k (для каждого состава раствора), что и для растворов серной кислоты. Полученные таким образом значения этих параметров приведены в подписи к рис. 3.24.

Следует заметить, что подтверждая аналитический вывод о наличии универсальной зависимости $J^{\max}(x_{dk})$, не зависящей от концентрации кислоты в растворе, а лишь только от безразмерного параметра J_{CA} , соответствующие рис. 3.24 экспериментальные данные, построенные в безразмерных координатах и полученные пересчетом с использованием оптимальных параметров, оказываются очень близкими для всех 4 растворов.

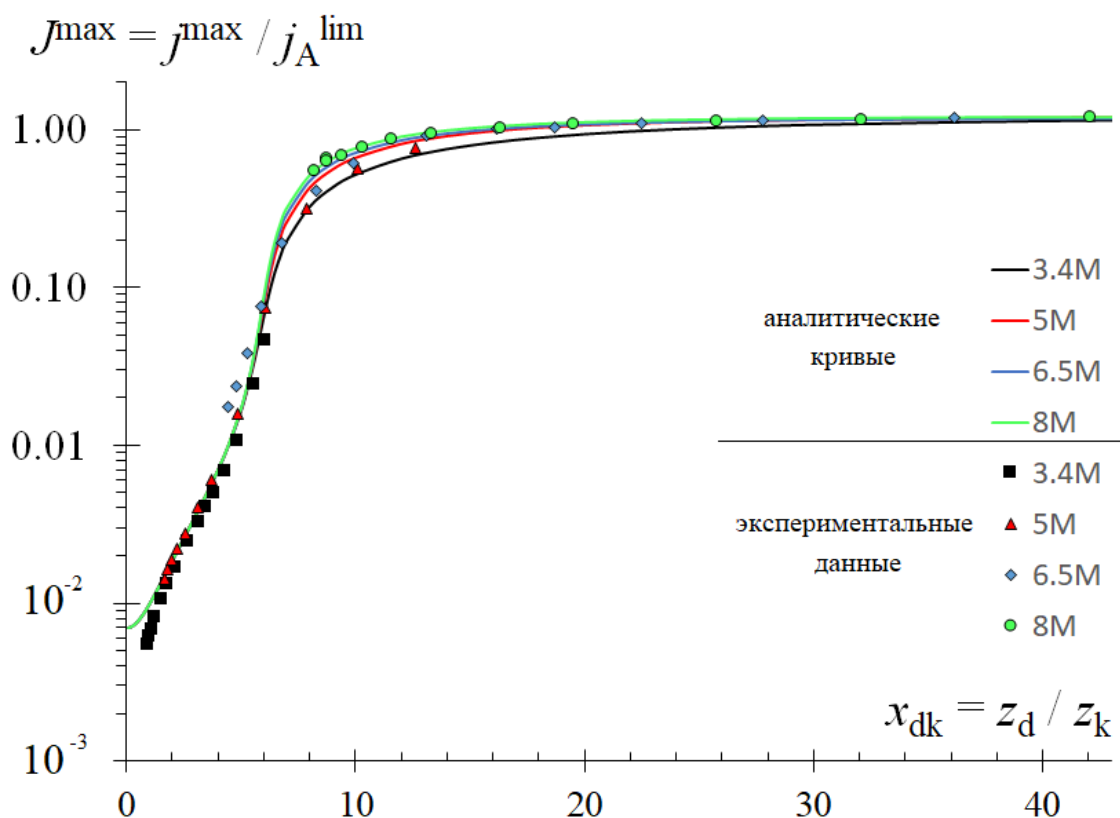


Рис. 3.24 – Сравнение экспериментальных данных для растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

$\text{NaBrO}_3 + x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$, $x = 3.4, 5, 6.5, 8$ с теоретическими

предсказаниями в безразмерных координатах для зависимости $J^{\max}(x_{dk})$.

Значения подгоночных параметров: для всех кривых $J_{CA} = [6 \div 7] \cdot 10^{-4}$; для

$x = 3.4$: $a_H = 0.78$, $\eta \cong 2.46 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, $k \cong 2.4 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{с}^{-1}$, $x = 5$: $a_H =$

1.69 , $\eta \cong 3.7 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, $k \cong 8.6 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{с}^{-1}$, $x = 6.5$: $a_H = 3.02$, $\eta \cong 4.6$

$\text{мПа} \cdot \text{с}$, $k \cong 55 \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{с}^{-1}$, $x = 8$: $a_H = 5.37$, $\eta \cong 6.8 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, $k \cong 173$

$\text{(моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{с}^{-1}$

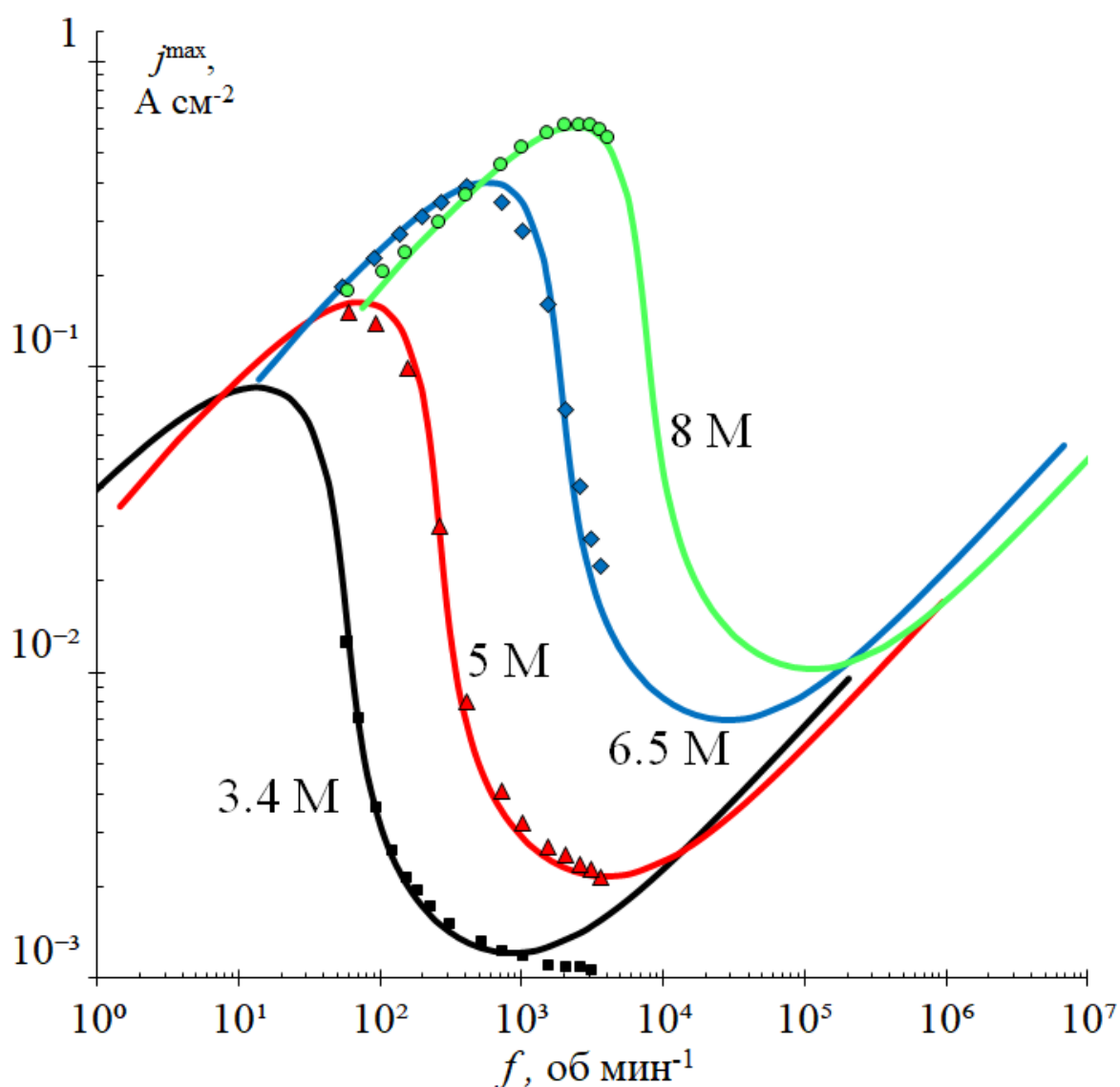


Рис. 3.25 – Сравнение экспериментальных данных для растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $x = 3.4, 5, 6.5, 8$ с теоретическими предсказаниями в размерных координатах для зависимости $j^{\max}(f)$. Значения подгоночных параметров совпадают с рис. 3.24

Кроме того, теоретически предсказанные кривые для всех этих систем тоже оказываются очень близкими между собой. Таким образом, рис. 3.24 демонстрирует отличное согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми в результате проведенной процедуры фиттирования.

Наконец, на рис. 3.25 показано, что такое же согласие сохраняется и в размерных переменных – для зависимости максимального тока j^{\max} от частоты вращения электрода f , причем для всех указанных 4 растворов.

Рассмотрим теперь зависимость найденных параметров от состава раствора. На рис. 3.26 *a* показана зависимость найденных (в ходе фиттирования кривых рис. 3.25) значений динамической вязкости от концентрации фосфорной кислоты с указанием разброса этих значений. Там же даются в виде точек непосредственно измеренные вязкости соответствующих растворов фосфорной кислоты. Как видно, для всех растворов различие между этими значениями вязкости находится в пределах разброса найденных величин вязкости.

На рис. 3.26 *б* найденные значения бимолекулярной константы скорости конпропорционирования k представлены в виде функции от активности протонов для этих 4 растворов фосфорной кислоты. Поскольку на основании данных для разбавленных растворов ожидается зависимость $k = k_0 (a_{\text{H}})^2$, то был построен коридор ожидаемых значений константы k для всех этих растворов (пунктирные линии). Как видно из рисунка, все найденные фитингом значения константы k находятся внутри коридора ожидаемых значений. Таким образом, и этот анализ полученных значений свидетельствует в пользу адекватности предлагаемой интерпретации экспериментальных данных для максимального тока на рис. 3.25.

Формальное вычисление значений k_0 для каждого раствора делением найденной для него константы k на квадрат активности протонов дает следующие значения (в порядке возрастания концентрации кислоты от 3.4 до 8 моль · л⁻¹): 4, 3, 6, 6. Все они лежат в пределах очень широкого разброса литературных данных для этого параметра [272], для которого характерно увеличение значения k_0 при повышении ионной силы раствора.

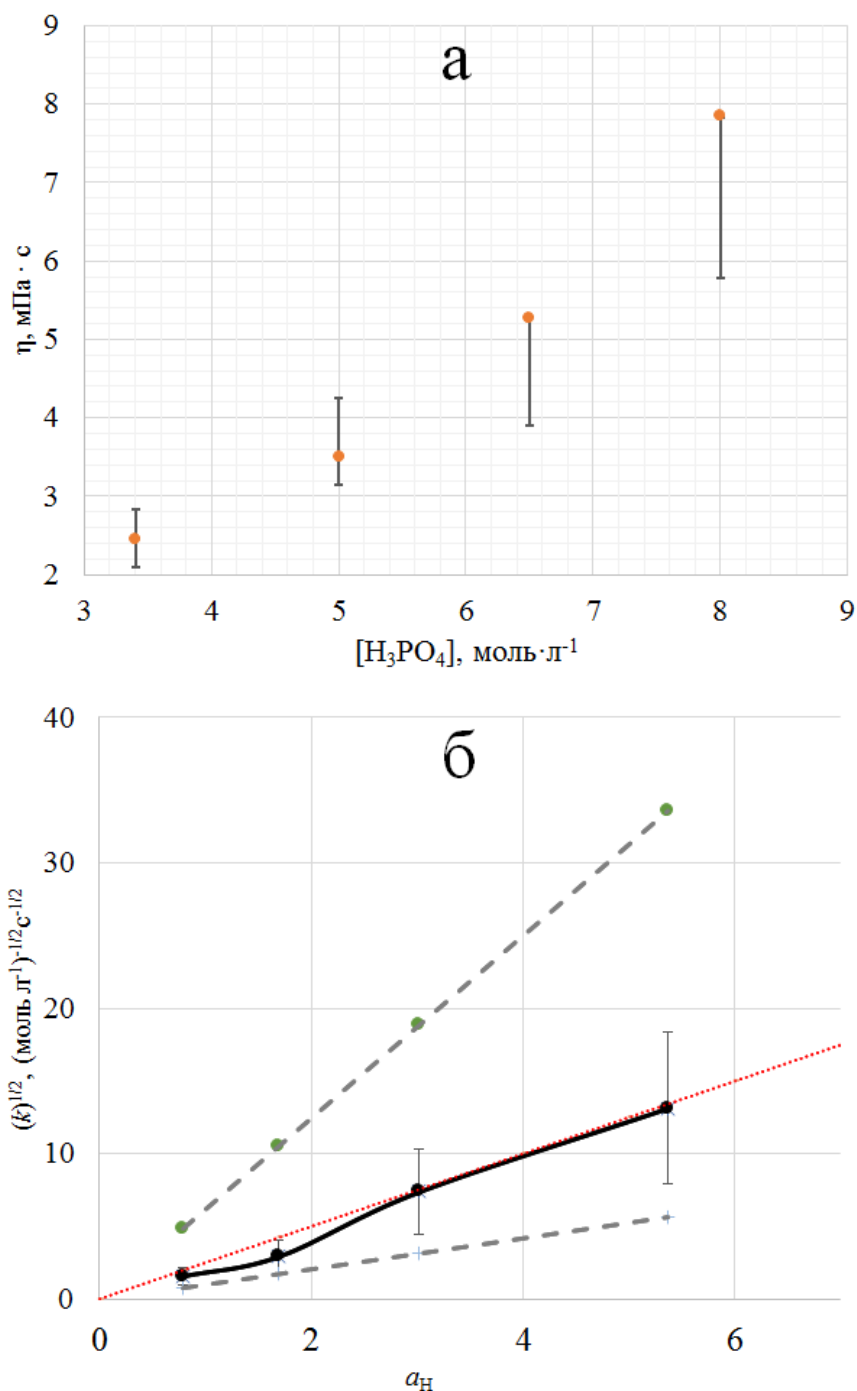


Рис. 3.26 – Результаты фиттирования основных параметров модели: (а) динамической вязкости η от концентрации фосфорной кислоты с указанием разброса этих значений, (б) квадратного корня из бимолекулярной константы скорости конпропорционирования k от активности протонов a_{H} с коридором ожидаемых значений константы k для этих растворов (пунктирные линии, отвечающие первому и второму порядку реакции)

Выводы

1. Решение проблемы неэлектроактивности основного окислителя (бромат-аниона) путем внедрения гомогенного катализатора и использования медиаторного каталитического механизма (ЕС') для достижения больших токов при электровосстановлении растворов галогеновых оксокислот возможно только при сопоставимых концентрациях компонента редокс-пары и основного окислителя, что противоречит принципу катализа, а, следовательно, практически нецелесообразно.

2. В отличие от ЕС' механизма, использование медиаторного автокатализа (ЕС" механизм) позволяет не только решить проблему неэлектроактивности основного окислителя (бромат-аниона), но и вовсе отказаться от использования дополнительного гомогенного катализатора в системе в пользу проведения процесса электровосстановления броматов в кислых средах в присутствии лишь следовых количеств молекулярного брома. При этом отсутствие необходимости использования как дополнительных редокс-катализаторов, так и фонового электролита, роль которого выполняют либо избыток кислоты, либо бромат-анионов, резко упрощают систему, а следовательно, делают источники токи на ее основе более конкурентоспособными.

3. Аналитическая теория, разработанная для механизма медиаторного автокатализа показывает, что конвективно-диффузионный транспорт основных реагентов в системе не только определяет основные электрохимические характеристики системы, но и приводит к ряду необычных закономерностей: например, зависимость максимального тока от скорости конвективного перемешивания раствора имеет аномальный участок, где максимальный ток очень резко растет при ослаблении интенсивности перемешивания раствора, в противоположность аналогичной зависимости для всех известных ранее электрохимических механизмов, включая ЕС' механизм.

4. Представленная аналитическая теория для процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых

количеств брома в объеме раствора предлагает универсальную методологию расчета для вращающегося дискового электрода стационарного пространственного распределения концентраций основных реагентов, их диффузионных потоков, а также основных электрохимических характеристик системы (поляризационных кривых, зависимости плотности максимального тока от толщины диффузионного слоя или частоты вращения ВДЭ) как для случая избытка основного окислителя, так и избытка кислоты (протонов).

5. Проведенный анализ позволяет сделать рекордные оценки максимальной плотности тока, которые могут быть достигнуты в проточных водородно-броматных батареях, функционирующих по принципу ЕС" механизма: для объемных концентраций кислоты (протонов) и бромат-аниона порядка нескольких моль · л⁻¹ благодаря автокаталитическому эффекту кинетика протекающих процессов столь быстра, что плотность тока в системе становится ограниченной (а в случае избытка кислоты даже превышает) предельными диффузионными токами для протонов или бромат-анионов, то есть порядка нескольких А · см⁻², в то время как ожидаемая плотность мощности составляет несколько Вт · см⁻².

6. Как для избытка бромат-анионов, так и избытка кислоты поставленные диффузионно-конвективные транспортные задачи были решены численными методами в общем виде, то есть без использования аналитических приближений, и проведенное в результате сравнение аналитических предсказаний и численных данных показывает прекрасное их совпадение между собой, что позволяет сделать вывод как об адекватности предложенных теоретических подходов (в том числе выявить их области применимости при варьировании основных параметров системы), так и о корректности использованных численных алгоритмов.

7. Представлены результаты первой успешной экспериментальной проверки аналитических предсказаний для ЕС" механизма для ряда растворов бромат-аниона в серной и фосфорной кислотах в молярном диапазоне их

концентраций в присутствии следовой концентрации молекулярного брома. Качественный анализ этих экспериментальных данных подтвердил основные теоретические ожидания, в первую очередь существование аномальной зависимости максимального тока от интенсивности перемешивания раствора.

8. Было обнаружено, что теоретическая модель, основанная на литературных данных для разбавленных растворов, не может обеспечить количественную интерпретацию экспериментальных результатов. Был предложен усовершенствованный вариант аналитической теории, учитывающий зависимость основных параметров системы от состава раствора, прежде всего от влияния концентрации кислоты.

9. Сравнение предсказаний усовершенствованной модели позволило получить их количественное согласие с полученными экспериментальными данными – явное доказательство справедливости как основных принципов предложенной аналитической теории (макрокинетической модели) для этого процесса, так и прогнозов, полученных с ее помощью.

ГЛАВА 4. КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ ТРАНСПОРТ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТ-АНИОНА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

4.1 Обобщенная модель Нернста. Избыток кислоты

4.1.1 Описание системы

В рамках аналитической теории, предложенной в главе 3 для процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств брома на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях задача описания закономерностей транспорта для основных реагентов системы сведена к системе нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка с соответствующими граничными условиями. Поставленная задача решена для различных составов раствора как на основе приближенных аналитических методов, так и с помощью численного интегрирования указанных уравнений в общем виде, причем приближенные аналитические решения хорошо согласуются с данными численного эксперимента.

При этом все указанные выше модели опираются на традиционную концепцию неподвижного слоя Нернста [269, 270, 280], в рамках которой предполагается что весь раствор разделяется на "объем раствора" (внутри которого за счет интенсивного конвективного движения отсутствуют градиенты концентрации, а следовательно, и диффузионные потоки) и "диффузионный слой" (или "неподвижный слой Нернста", внутри которого конвективным переносом компонентов раствора можно пренебречь) толщины z_d , расположенный около поверхности электрода. Соответственно, весь перепад концентраций всех компонентов локализован внутри этого слоя, причем на его внешней границе – при $z = z_d$ – концентрация каждого компонента совпадает с ее значением в объеме раствора.

Таким образом, модель неподвижного слоя Нернста заменяет плавный переход между преимущественно конвективным или диффузионным механизмом переноса в пределах внешней части диффузионного слоя резкой

границей между двумя этими областями решения. Из теории конвективной диффузии с очевидностью следует, что толщина слоя Нернста z_d , как правило, различна для разных точек на поверхности электрода, определяемых локальными гидродинамическими условиями и параметрами диффузионного переноса.

Модель неподвижного слоя Нернста – объект резкой критики за упрощение реальной физической картины [271]. С одной стороны, эта критическая оценка модели справедлива, поскольку невозможно определить ее центральный параметр, z_d , для конкретной системы, оставаясь в рамках самой модели. С другой стороны, решение конвективно-диффузионной задачи для конкретной конфигурации электрода позволяет проверить, можно ли подобрать такую величину z_d , которая способна обеспечить возможность аналитического прогнозирования транспортных закономерностей для заданной системы в рамках модели Нернста. Если это возможно, то значение z_d удобно определить, как функцию параметров конвективно-диффузионной системы.

Как было показано в работах Левича [271], для простых электрохимических реакций расчеты тока через ВДЭ, который обладает равнодоступной поверхностью, на основе теории конвективно-диффузионного транспорта, дают тот же результат, что и модель неподвижного слоя Нернста, если толщину диффузионного слоя выбрать в соответствии с одноименной формулой (2.6), повторяемой ниже для удобства читателя:

$$z_{di} = 1.61 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \Omega^{-1/2}, \quad \Omega = \left(\frac{2\pi}{60}\right) f [\text{об. мин}^{-1}], \quad (4.1)$$

где ν – кинематическая вязкость, D_i – коэффициент диффузии реагента i , f – частота вращения электрода.

Следует подчеркнуть, что модель слоя Нернста дает правильное выражение для плотности предельного диффузионного тока по реагенту, электроактивному на поверхности электрода, согласно формуле:

$$j_i = nFD_i c_i^0 / z_{di}, \quad (4.2)$$

если величина z_{di} определена согласно (4.1). Это совпадение обуславливает причину широкого использования модели неподвижного слоя Нернста [280] для расчета токов как для случая ВДЭ, так и для других конфигураций электродов, часто используя z_{di} в качестве эмпирического или фиттирующего параметра.

Следует иметь в виду, что для одинаковых гидродинамических условий и геометрии (например, для ВДЭ с фиксированной скоростью вращения, f) толщина диффузионного слоя, согласно (4.1) также зависит от коэффициента диффузии переносимого реагента, D_i . Использование формулы Левича в таком случае для раствора с несколькими реагентами приводит к возникновению фундаментальной неопределенности в выборе коэффициента диффузии D_i , поскольку толщина диффузионного слоя z_d должна характеризовать систему в целом, тогда как значение D_i в формуле (4.1) различно для каждого из реагентов. Тем не менее эта неопределенность зачастую не принимается во внимание, основываясь на том обстоятельстве, что коэффициенты диффузии различных реагентов часто близки друг к другу по абсолютному значению, в то время как небольшое значение степени при коэффициенте диффузии, $1/3$, в уравнении (4.1) еще больше снижает различие между величинами z_{di} для разных веществ в системе.

Тем не менее, предположение о близости значений коэффициентов диффузии для реагентов выполняется не всегда, и указанная разница может иметь значение для количественных расчетов, как, например, для рассматриваемого в данной работе процесса восстановления бромат-аниона, где коэффициенты диффузии для Br^- и Br_2 отличаются почти в два раза, в то время как разница между коэффициентами диффузии для протонов и остальных реагентов в системе – еще больше (до восьми раз) [282, 294]. Таким образом для исследуемой системы участие в транспорте нескольких сортов ионов: бромат-аниона BrO_3^- , бромид-аниона Br^- , брома Br_2 и протонов H^+ (которые ниже будут обозначаться буквами А, В, С и Н, как и предыдущих главах), приводит к необходимости учета различных коэффициентов диффузии (соответственно,

D_A , D_B , D_C и D_H) для реагентов и более аккуратной формализации связи между толщиной диффузионного слоя и скоростью вращения дискового электрода.

В книге [311] описан пример диффузии реагентов в различных средах при разряде ионов металла на соответствующей амальгаме: для катионов металла на ртутном электроде и атомов металла, диффундирующих в объем ртутного электрода толщины диффузионных слоев в уравнениях (4.2) для предельного диффузионного тока могут различаться.

Представленная идея использования индивидуальных толщин диффузионных слоев для каждого из реагентов в системе может быть расширена на случай диффузии через приповерхностный слой нескольких реагентов, но внутри одного раствора, что дает возможность проанализировать эффект различия в величинах D_A , D_B , D_C и D_H и влияние данного эффекта на плотность протекающего тока для ВДЭ в стационарных условиях.

В результате нами был предложен новый подход для описания транспортных явлений в электрохимических системах, названный «Обобщенная модель слоя Нернста» (ОМН) [312-315]. В рамках подхода предлагается вводить для каждого диффундирующего компонента i индивидуальную толщину диффузионного слоя z_{di} , рассчитывая ее по формуле (4.1) с использованием соответствующего коэффициента диффузии D_i . В применении к броматной системе для указанных 4 компонентов следует вводить 4 индивидуальных толщины слоя z_{dA} , z_{dB} , z_{dC} и z_{dH} . Для каждого компонента i изменение его концентрации происходит только внутри соответствующего диффузионного слоя: $0 < z < z_{di}$, а при $z \geq z_{di}$ его концентрация должна совпадать с ее объемным значением. Можно показать, что такая процедура для более простой системы, где происходит редокс-реакция с участием двух компонентов из объема раствора Ox и Red , $Ox + ne^- = Red$, приводит к тому же результату, что и расчеты на основе уравнений конвективной диффузии [313]. При этом возникает естественный вопрос о возможности использования ОМН для учета конвективных эффектов в исследуемой системе и анализа прохождения тока

через ВДЭ в контакте с кислым броматным раствором. Для ответа на поставленный вопрос проведем ниже анализ процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств брома на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях с точки зрения нового подхода.

4.1.2 Постановка задачи для случая избытка кислоты

Поскольку транспортная задача для процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде уже рассматривалась в разделах 3.1.1 и 3.2.1, то здесь постановка задачи сформулирована кратко, с акцентом лишь на новые особенности, возникающие в результате перехода на новую модель – ОМН.

Рассмотрим случай избытка кислоты: ее объемная концентрация H^0 значительно превышает концентрацию бромат-анионов A^0 , $H^0 \gg A^0$. Как и ранее, объемная концентрация брома C^0 очень мала, $A^0 \gg C^0$, а бромид-анион (В реагент) отсутствует в объеме раствора.

В случае избытка кислоты протоны и анион-кислоты играют роль фонового электролита, что позволяет пренебречь миграционным вкладом в потоки бромат- и бромид-анионов, так что их перенос внутри их диффузионных слоев происходит только под действием их градиентов концентрации. Кроме того, концентрацию протонов можно считать практически постоянной во всех точках раствора, включая диффузионный слой.

Концентрационные профили основных реагентов, BrO_3^- (А реагент), Br^- (В реагент) и брома Br_2 (С реагент), как и ранее, обозначим $A(z)$, $B(z)$ и $C(z)$, соответственно. Новая особенность для системы по сравнению с используемой ранее моделью неподвижного слоя Нернста – переход от единственного значения толщины диффузионного z_d к набору индивидуальных значений z_{dA} , z_{dB} и z_{dC} для реагентов А, В и С, соответственно. Эти величины определены согласно (4.1), где величины коэффициентов диффузии D_i взяты из литературных данных: $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C =$

$1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294]. Таким образом, отношение толщин диффузионных слоев для двух реагентов равно кубическому корню из отношения соответствующих коэффициентов диффузии, например, $z_{dA}/z_{dC} = (D_A/D_C)^{1/3}$.

Согласно значениям коэффициентов диффузии толщины диффузионных слоев располагаются в следующей последовательности, начиная с наименьшей:

$$z_{dC} < z_{dA} < z_{dB}. \quad (4.3)$$

В рамках модели слоя Нернста градиенты концентрации отсутствуют вне диффузионного слоя, а значения концентраций равны объемным:

$$\begin{aligned} A(z) &= A^0, & \text{для } z \geq z_{dA} \\ B(z) &= 0, & \text{для } z \geq z_{dB} \\ C(z) &= C^0, & \text{для } z \geq z_{dC}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Профили концентрации внутри диффузионного слоя регулируются диффузионными потоками (с соответствующими коэффициентами диффузии, D_A , D_B и D_C) и скоростью реакции конпропорционирования V :

$$\begin{aligned} D_A \frac{d^2 A}{dz^2} &= V, & \text{для } z < z_{dA} \\ D_B \frac{d^2 B}{dz^2} &= 5V, & \text{для } z < z_{dB} \\ D_C \frac{d^2 C}{dz^2} &= -3V, & \text{для } z < z_{dC}, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где скорость реакции конпропорционирования (3.39) определена, как и ранее, согласно (3.43),

$$V = V(z) = kA(z)B(z). \quad (4.6)$$

Следует отметить, что, ввиду несовпадения величин коэффициентов диффузии D_i , $i = A, B, C$, для реагентов в системе, каждое транспортное уравнение для соответствующего реагента теперь охватывает индивидуальный интервал по z от поверхности электрода ($z = 0$) до внешней границы соответствующего индивидуального диффузионного слоя z_{di} , $i = A, B, C$.

Уравнения баланса для каждого компонента на поверхности электрода (3.42), можно записать в виде:

$$\frac{dA(z)}{dz} = 0, \quad \frac{j}{F} = 2D_C \frac{dC(z)}{dz} = -D_B \frac{dB(z)}{dz}, \quad \text{для } z = 0, \quad (4.7)$$

где j – плотность катодного тока, F – постоянная Фарадея.

В соответствии с (3.70), предполагается, что электродный потенциал E связан с поверхностными концентрациями компонентов окислительно-восстановительной пары по уравнению Нернста:

$$2(E - E^0)F/RT = \ln(C(0)/[B(0)]^2), \quad (4.8)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Таким образом, решение системы из 3 уравнений второго порядка (4.5) с учетом соотношения (4.6), а также 6 граничных условий (4.4) и (4.7) определяет единственное решение, для профилей концентраций основных реагентов в зависимости от параметров системы: $A^0, C^0, H^0, D_A, D_B, D_C, k$ и j . Соотношение (4.8) позволяет отыскать соответствующую величину потенциала E .

Указанные уравнения и граничные условия основаны на предложенном обобщении для модели неподвижного слоя Нернста, которое учитывает разницу в толщинах диффузионного слоя для переносимых компонентов, А, В и С, обусловленную разницей в их коэффициентах диффузии.

Единственное дополнительное предположение, которое требуется для приведенного ниже вывода приближенных аналитических решений для уравнений (4.5) и (4.8) – условие малости объемной концентрации брома по сравнению с бромат-анионом: $C^0 \ll A^0$.

4.1.3 Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде

Ввиду большого числа параметров системы в целях упрощения и удобства аналитические выкладки предлагаемого ниже анализа представлены в обезразмеренном виде. При этом, наиболее важные формулы также приведены и в размерной форме. Процедура обезразмеривания аналогична использованной ранее в разделе 3.3.2, поэтому здесь представлена кратко.

Безразмерные профили концентрации, определены исходя из граничных условий (4.7):

$$a(x) = A(z)/A^0, \quad b(x) = B(z)D_B F/jz_k, \quad c(x) = C(z)D_C F/jz_k, \quad (4.9)$$

представляют собой функции безразмерной координаты x :

$$x \equiv z/z_k, \quad (4.10)$$

а толщина кинетического слоя z_k – характерная длина системы:

$$z_k \equiv \left[\frac{D_B}{5k_0(H^0)^2 A^0} \right]^2. \quad (4.11)$$

Следует также определить набор x_{dki} – отношений толщин диффузионного и кинетического слоев для каждого из реагентов:

$$x_{dkA} \equiv z_{dA}/z_k, \quad x_{dkB} \equiv z_{dB}/z_k, \quad x_{dkC} \equiv z_{dC}/z_k \quad (4.12)$$

Плотность тока в системе $J_{\text{ОМН}}$ отнесена к предельному диффузионному току по реагенту А, $j_{A(\text{ОМН})}^{\text{lim}}$, а отношение предельных диффузионных токов по брому и бромат-аниону определяет важный параметр системы, $J_{\text{СА}}^{(\text{ОМН})}$:

$$J_{\text{ОМН}} \equiv \frac{j}{j_{A(\text{ОМН})}^{\text{lim}}}, \quad j_{A(\text{ОМН})}^{\text{lim}} = 5FD_A A^0/z_{dA}, \quad j_{C(\text{ОМН})}^{\text{lim}} = 2FD_C C^0/z_{dC},$$

$$J_{\text{СА}}^{(\text{ОМН})} \equiv j_{C(\text{ОМН})}^{\text{lim}}/j_{A(\text{ОМН})}^{\text{lim}} = \frac{2D_C C^0}{5D_A A^0} \left(\frac{D_A}{D_C} \right)^{1/3}, \quad (4.13)$$

Следует отметить, что несмотря на то, что безразмерные величины $J_{\text{ОМН}}, j_{A(\text{ОМН})}^{\text{lim}}, j_{C(\text{ОМН})}^{\text{lim}}, J_{\text{СА}}^{(\text{ОМН})}$ определены, исходя из тех же соображений, что и введенные ранее в разделе 3.3.2 величины $J, j_A^{\text{lim}}, j_C^{\text{lim}}, J_{\text{СА}}$, в рамках подхода ОМН указанные величины эквивалентны лишь с точностью до определения либо набора индивидуальных толщин z_{di} , $i = A, B, C$, либо единой толщины диффузионного слоя z_d .

Таким образом, в безразмерном виде уравнения (4.5) с граничными условиями (4.4) и (4.7) можно записать в виде

$$\frac{d^2 a}{dx^2} = a(x)b(x)J_{\text{ОМН}}/x_{dkA} \quad \text{для } x < x_{dkA},$$

$$\frac{d^2 b}{dx^2} = a(x)b(x) \quad \text{для } x < x_{dkB},$$

$$\frac{d^2c}{dx^2} = -0.6a(x)b(x) \quad \text{для } x < x_{\text{dkC}}, \quad (4.14)$$

$$a(x) = 1 \quad \text{для } x = x_{\text{dkA}},$$

$$b(x) = 0 \quad \text{для } x = x_{\text{dkB}},$$

$$c(x) = c^0 \quad \text{для } x = x_{\text{dkC}}, \quad (4.15)$$

$$\frac{da(x)}{dx} = 0, \quad \frac{db(x)}{dx} = -1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = \frac{1}{2} \quad \text{для } x = 0, \quad (4.16)$$

где

$$c^0 \equiv \frac{c^0 D_C F}{j z_k} = 0.5 x_{\text{dkC}} J_{\text{CA}}^{(\text{омн})} / J_{\text{омн}} \quad (4.17)$$

Поляризационной кривой в безразмерном виде отвечает соотношение

$$2(E - E^0 - \Delta E)F/RT = \ln\{2c(0)x_{\text{dkA}}/(J_{\text{омн}}[b(0)]^2)\},$$

$$\Delta E = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln[D_B^2(10D_C D_A A^0)^{-1}], \quad [A^0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}] \quad (4.18)$$

Обязательным условием является неотрицательность всех концентраций.

Можно, как и ранее, показать, что для любого набора параметров x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} и $J_{\text{CA}}^{(\text{омн})}$ это условие выполняется для некоторого диапазона значений тока $J_{\text{омн}}$, на верхней границе которого концентрация $c(x)$ для реагента С, обращается в нуль на поверхности электрода

$$C(0) = 0 \quad \text{или} \quad c(0) = 0. \quad (4.19)$$

Величина максимального тока в системе, $J_{\text{омн}}^{\text{max}}$ (отвечающая размерной максимальной плотности тока j^{max}), удовлетворяет условию (4.19) и отвечает величине указанной выше верхней границы для $J_{\text{омн}}$.

Из уравнений (4.14) с учетом граничных условий (4.4) и (4.7) двойным интегрированием получим соотношения между концентрациями:

$$1 - a(x) = [x_{\text{dkA}} - x - b(x) + b(x_{\text{dkA}})]J_{\text{омн}}/x_{\text{dkA}} \quad \text{для } x < x_{\text{dkA}},$$

$$10[c(x) - c^0] = x_{\text{dkC}} - x - 6[b(x) - b(x_{\text{dkC}})], \quad \text{для } x < x_{\text{dkC}}. \quad (4.20)$$

Поэтому, как и ранее, достаточно найти распределение концентрации одного из реагентов, $b(x)$, чтобы получить все остальные профили концентраций из соотношений (4.20).

Заметим, что для одинаковых значений толщин диффузионного слоя: $x_{dk} = x_{dkA} = x_{dkB} = x_{dkC}$, задача в целом сводится к аналогичной проблеме, поставленной в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста, см. раздел 3.2.1.

Получить приближенные аналитические решения нелинейного дифференциального уравнения (4.14) для профиля концентрации $b(x)$ можно основываясь на используемых ранее аналитических приближениях «слабых токов» и «тонкого кинетического слоя». В целом, процедура получения соответствующих приближенных решений для профилей концентрации и величины максимальной плотности тока в системе, как функции отношения толщин диффузионного и кинетического слоев для А реагента, x_{dkA} , подробно рассмотрена в работе [312] и во многом повторяет вывод аналогичных выражений в разделе 3.2.2, несмотря на то, что выполнена в рамках другого обезразмеривания (см. раздел 3.3.2). Поэтому в следующем разделе для сохранения краткости изложения математические выкладки приведены кратко, а акцент сделан прежде всего на представлении основных результатов проведенного анализа.

4.1.4 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»

В предельном случае нулевой плотности тока, $j = 0$, в растворе отсутствует бромид-анион (В), $B(z) = 0$ для всех z , а концентрации остальных реагентов постоянны по всему диффузионному слою: $A(z) = A^0$, $C(z) = C^0$.

Прохождение ненулевого, но относительно слабого тока (термин «слабый ток» отвечает плотности тока $J_{отн} \ll 1$, то есть $j \ll j_{A(отн)}^{lim}$) приводит к образованию некоторого количества бромид-анионов (В реагент) из Br_2 (С реагент) на электроде, однако их относительно низкая концентрация приводит к небольшому возмущению профиля концентрации бромат-анионов $A(z)$ (из-за их очень высокой концентрации по сравнению с концентрацией брома: $A^0 \gg C^0$), то есть $A(z)$ остается близким к A^0 . Поэтому в уравнении (4.14)

приближенно можно считать $a(x) \approx 1$ и записать решение полученного линейного дифференциального уравнения для $b(x)$ в виде:

$$b(x) \approx (\cosh x_{\text{dkB}})^{-1} \sinh(x_{\text{dkB}} - x), \quad b(0) \approx \tanh x_{\text{dkB}} \quad (4.21)$$

Подставив выражение (4.21) в соотношения (4.20), можно получить соответствующие выражения для $a(x)$ и $c(x)$, и из условия (4.19) вывести выражение для максимальной плотности тока в системе:

$$J_{\text{омн}}^{\text{max}} = 5J_{\text{СА}}^{(\text{омн})} \left\{ -1 + \frac{6[b(0) - b(x_{\text{dkC}})]}{x_{\text{dkC}}} \right\}^{-1},$$

$$j^{\text{max}} = 5j_{\text{C}}^{\text{lim}} \left\{ -1 + \frac{6[b(0) - b(x_{\text{dkC}})]}{x_{\text{dkC}}} \right\}^{-1} \quad (4.22)$$

Из анализа выражения (4.22), можно сделать вывод о том, что резкое увеличение максимального тока, имевшее место вблизи критического значения $x_{\text{dk}} \approx 6$ для традиционной модели неподвижного слоя Нернста, воспроизводится и в рамках нового подхода, причем для $x_{\text{dkC}} \approx 6$.

В результате для всех значений этого параметра, удовлетворяющим условию $x_{\text{dkC}} < 6$ и не очень близких к этому значению, максимальный ток удовлетворяет критерию «слабого тока»: $J_{\text{омн}}^{\text{max}} \ll 1$. Это означает, что уравнения (4.21) и (4.22), предлагают общее решение для любого тока, который может протекать через систему в стационарных условиях.

Аналогично предсказаниям традиционной модели Нернста (см. раздел 3.2.2) выражение (4.22) отвечает аномальной зависимости плотности максимального тока от толщины диффузионного слоя, $z_{\text{дс}}$: его увеличение при уменьшении частоты вращения дискового электрода приводит к увеличению максимального тока.

Рассматривая случай, когда кинетический слой для компонента В намного тоньше диффузионного (приближение «слабый ток – тонкий кинетический слой»):

$$z_{\text{k}} \ll z_{\text{дв}} \quad \text{или} \quad x_{\text{dkB}} \gg 1 \quad (4.23)$$

получим для $b(x)$:

$$b(x) \approx \exp(-x) \{1 - \exp[-2(x_{\text{dkB}} - x)]\}, \quad (4.24)$$

В пределах внутренней части диффузионного слоя (целиком включая кинетический слой) можно использовать более простое приближенное выражение:

$$b(x) \approx \exp(-x), \quad B(z) \approx \frac{jz_k}{FD_B} \exp\left(-\frac{z}{z_k}\right), \quad B(0) \approx \frac{jz_k}{FD_B} \quad (4.25)$$

Плотности максимального тока, $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$ и j^{max} , задаются формулой, аналогичной (4.22), где $b(0)$ близко к 1:

$$J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} = 5J_{\text{CA}}^{(\text{ОМН})} \left\{ -1 + \frac{6[1-b(x_{\text{dkc}})]}{x_{\text{dkc}}} \right\}^{-1},$$

$$j^{\text{max}} = 5j_{\text{C}}^{\text{lim}} \left\{ -1 + \frac{6[1-b(x_{\text{dkc}})]}{x_{\text{dkc}}} \right\}^{-1} \quad (4.26)$$

Если параметр x_{dkc} также достаточно велик, $x_{\text{dkc}} \gg 1$, то выражение (4.26), сводится к выражению, полученному для традиционной модели неподвижного слоя Нернста, где роль параметра x_{dk} играет величина x_{dkc} :

$$J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} = 5J_{\text{CA}}^{(\text{ОМН})} \left\{ -1 + \frac{6}{x_{\text{dkc}}} \right\}^{-1},$$

$$j^{\text{max}} = 5j_{\text{C}}^{\text{lim}} \left\{ -1 + \frac{6}{x_{\text{dkc}}} \right\}^{-1} = 10FD_{\text{C}}C^0(6z_k - z_{\text{dc}}) \quad (4.27)$$

Для еще больших значений x_{dkc} : $x_{\text{dkc}} \geq 6$, приближенные формулы (4.22) и (4.27) не позволяют отыскать величину плотности максимального тока. Это обусловлено тем, что величина j^{max} находится за пределами диапазона «слабых токов», и условие $j \ll j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$ для $j = j^{\text{max}}$ в явном виде нарушается. Тем не менее, уравнение (4.27) и соответствующие выражения для профилей концентрации все еще остаются справедливыми для больших значений x_{dkc} , но меньших плотностей тока j ($J_{\text{отн}}$, соответственно), для которых выполняется условие $j \ll j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$ ($J_{\text{отн}} \ll 1$, соответственно).

4.1.5 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

Вышеприведенный анализ показал, что большие величины плотности тока j , сравнимые с $j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$, могут быть достигнуты только для достаточно тонкого кинетического слоя: $x_{\text{dkB}} \gg 1$, (4.23). Это означает, что весь реагент В

(Br⁻), образованный из реагента С (Br₂), в результате протекания реакции (3.38) на поверхности электрода, полностью потребляется в ходе реакции конпропорционирования (3.39) в кинетическом слое и, таким образом, практически отсутствует за его пределами, в частности в наружной части диффузионного слоя.

Именно в этом интервале, $z_k < z < z_{dA}$, имеет место основное падение для профиля концентрации $A(z)$, тогда как величина $A(z)$ остается практически постоянной внутри кинетического слоя из-за его малой толщины и нулевого значения производной на поверхности электрода, $dA(z)/dz = 0$ при $z = 0$. Можно считать практически постоянное значение $A(z)$ внутри кинетического слоя приближенно равным величине $A(0)$, которая зависит от плотности тока j , уменьшаясь с ростом j .

Поэтому приближенное решение для режима «тонкого кинетического слоя» может быть получено путем замены функции $a(x)$ в уравнении (4.14) для $b(x)$ на его постоянное значение $a(0) \equiv A(0)/A^0$.

Решение полученного линейного дифференциального уравнения для $b(x)$, удовлетворяющее граничным условиям (4.4) и (4.7), имеет вид:

$$b(x) \approx x_{kj} \sinh\left(\frac{x_{dkB}-x}{x_{kj}}\right) / \cosh\left(\frac{x_{dkB}}{x_{kj}}\right), \quad b(0) \approx x_{kj} \tanh\left(\frac{x_{dkB}}{x_{kj}}\right), \quad (4.28)$$

где новый параметр x_{kj} связан со значением $a(0)$ и равен отношению толщины кинетического слоя z_{kj} для плотности тока $J_{отн}$, к величине z_k для нулевой плотности тока:

$$x_{kj} \equiv \frac{z_{kj}}{z_k} = [a(0)]^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.29)$$

Зависимость плотности тока $J_{отн}$ как функции x_{kj} имеет вид:

$$J_{отн} = \left(1 - \frac{1}{x_{kj}^2}\right) x_{dkA} / [x_{dkA} - b(0) + b(x_{dkA})]. \quad (4.30)$$

Из анализа уравнения (4.30) легко видеть, что функция $J_{отн}(x_{kj})$ монотонно возрастает с увеличением x_{kj} . Таким образом, для каждого значения плотности

тока $J_{\text{отн}}$ можно найти соответствующее значение x_{kj} и, следовательно, определить профиль $b(x)$, согласно соотношению (4.28).

Для всего диапазона слабых токов $J_{\text{отн}} \ll 1$, величина x_{kj} близка к 1, и соотношение (4.28), определяющее профиль концентрации $b(x)$ сводится к соотношению (4.21) для режима «слабых токов». Наоборот, при достаточно больших токах, $J_{\text{отн}} \sim 1$, величина x_{kj} заметно отличается от 1.

В рамках приближения «тонкого кинетического слоя» ($z_{\text{kj}} \ll z_{\text{дв}}$ или $x_{\text{дкв}} \gg x_{\text{kj}}$) выражение (4.28) для $b(x)$ может быть упрощено:

$$b(x) \approx x_{\text{kj}} \exp\left(-\frac{x}{x_{\text{kj}}}\right) \left\{1 - \exp\left(\frac{-2(x_{\text{дкв}}-x)}{x_{\text{kj}}}\right)\right\}, \quad b(0) \approx x_{\text{kj}}. \quad (4.31)$$

Внутри кинетического слоя выражение (4.31) можно аппроксимировать:

$$b(x) \approx x_{\text{kj}} \exp\left(-\frac{x}{x_{\text{kj}}}\right), \quad b(0) \approx x_{\text{kj}}. \quad (4.32)$$

При фиксированных значениях всех остальных параметров изменение величин $J_{\text{отн}}$ и x_{kj} ограничено сверху их максимальными значениями, $J_{\text{отн}}^{\text{max}}$ и $x_{\text{kj}}^{\text{max}}$, отвечающими условию обращения в нуль концентрации C реагента (Br_2) на поверхности электрода ($C(0) = 0$ или $c(0) = 0$). Это условие позволяет записать трансцендентное уравнение для $x_{\text{kj}}^{\text{max}}$:

$$(6x_{\text{kj}}^{\text{max}} - x_{\text{дкс}}) \left[1 - (x_{\text{kj}}^{\text{max}})^{-2}\right] = 5J_{\text{CA}}^{(\text{отн})} x_{\text{дкс}} \left(1 - \frac{x_{\text{kj}}^{\text{max}}}{x_{\text{дкА}}}\right) \quad (4.33)$$

Для $x_{\text{дкс}} < 6$ уравнение (4.33) приводит к соотношению (4.27) для $J_{\text{отн}}^{\text{max}}$, полученному ранее в рамках приближения «слабый ток – тонкий кинетический слой».

Для $x_{\text{дкс}} > 6$ получим для максимального тока:

$$J_{\text{отн}}^{\text{max}} = \left[1 - (x_{\text{kj}}^{\text{max}})^{-2}\right] \frac{x_{\text{дкА}}}{x_{\text{дкА}} - x_{\text{kj}}^{\text{max}}}. \quad (4.34)$$

Соотношение (4.34) при больших значениях $x_{\text{дкс}}$ можно упростить:

$$J_{\text{отн}}^{\text{max}} \approx \frac{[1 - 36(x_{\text{дкс}})^{-2}]}{1 - (x_{\text{дкс}}/6x_{\text{дкА}})}, \quad j^{\text{max}} \approx \frac{30FD_{\text{AA}}^0}{6z_{\text{дА}} - z_{\text{дс}}} \left[1 - \left(\frac{6z_{\text{к}}}{z_{\text{дс}}}\right)^2\right] \quad (4.35)$$

При очень больших значениях x_{dkc} максимальный ток стремится к предельному значению:

$$J_{отн}^{max} \approx \frac{1}{1-(x_{dkc}/6x_{dkA})}, \quad j^{max} \approx \frac{30FD_A A^0}{6z_{dA}-z_{dC}} \quad (4.36)$$

Таким образом, верхний предел для безразмерного тока $J_{отн}^{max}$ оказывается зависящим от отношения толщин диффузионного слоя реагентов С (Br_2) и А (BrO_3^-), то есть от отношения их коэффициентов диффузии, согласно (4.1).

При этом при условии равенства их значений ($x_{dkc} = x_{dkA}$) соотношения (4.36) сводятся к предельному значению, ≈ 1.2 , полученному ранее для традиционной модели неподвижного слоя Нернста.

Уменьшение скорости вращения ВДЭ, f , приводит к увеличению толщины диффузионного слоя для всех компонентов, как $f^{-1/2}$ согласно соотношению (4.1), при этом отношения толщин, например, z_{dC}/z_{dA} , а следовательно и x_{dkc}/x_{dkA} , остаются постоянными. Таким образом, уравнение (4.35) предполагает монотонное увеличение безразмерного тока, $J_{отн}^{max}$, как функции любой безразмерной толщины диффузионного слоя, например, x_{dkc} или x_{dkA} , а также выход величины $J_{отн}^{max}$ на постоянное предельное значение для очень больших значений x_{dkc} , в соответствии с (4.36).

При этом поведение размерной плотности максимального тока j^{max} отличается от вышеуказанного для величины $J_{отн}^{max}$, а именно следует выделить:

- немонотонный характер зависимости j^{max} от толщины диффузионного слоя или от скорости вращения, f . с прохождением j^{max} через максимум;
- монотонное увеличение j^{max} как $f^{1/2}$ в интервале достаточно малых частот вращения, см. соотношение (4.36).

Все представленные выше качественные предсказания соответствуют оценкам, полученным для традиционной модели неподвижного слоя Нернста, описанных в разделе 3.2. С другой стороны, при сравнительном количественном анализе следует отметить ряд отличий, которые обусловлены разницей толщин диффузионных слоев z_{dA} и z_{dC} . Например, их отношение z_{dA}/z_{dC} определяет

предельное значение величины $J_{\text{отн}}^{\text{max}} = j^{\text{max}}/j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$, равно как и поведение величины j^{max} , см. (4.36).

4.1.6 Универсальные аналитические процедуры расчета

Как было показано в разделах 4.1.4 и 4.1.5, для очень малых значений отношения предельных диффузионных токов по С (Br_2) и А (BrO_3^-) реагентам, $J_{\text{CA}}^{(\text{отн})} = j_{\text{C(отн)}}^{\text{lim}}/j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$, можно получить приближенные аналитические формулы для профилей концентрации, зависимости $E(j)$ (поляризационной кривой), и максимального тока, j^{max} , для двух диапазонов параметров: $J_{\text{отн}} \ll 1$ и $x_{\text{dkc}} \gg 1$. Показано, что условия применимости для двух указанных режимов («слабых токов» и «тонкого кинетического слоя»), отвечают всем возможным значениям для параметров системы: $J_{\text{CA}}^{(\text{отн})}$, x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} и $J_{\text{отн}}$. В частности, приближение «слабых токов» справедливо для любого значения тока, протекающего в системе для диапазона малых отношений толщин диффузионного и кинетического слоев, $x_{\text{dkc}} < 6$, а также для относительно малых величин $J_{\text{отн}}$ ($J_{\text{отн}} \ll 1$) для интервала $x_{\text{dkc}} \geq 6$. В промежуточном интервале параметра $1 \ll x_{\text{dkc}} < 6$ предсказания в рамках обоих приближений совпадают друг с другом, что подтверждается совпадением формул (4.22) и (4.26). Наконец, для интервала $x_{\text{dkc}} \geq 6$ при достаточно больших величинах тока $J_{\text{отн}} \sim 1$ справедливо приближение «тонкого кинетического слоя», см. раздел 4.1.5. Таким образом, в целом, предложенный анализ предлагает приближенные аналитические выражения для основных характеристик системы при любых значений параметров.

Для удобства можно произвольно выбрать границу, $x_{\text{dkc}} = x_{\text{dkc}}^*$, где x_{dkc}^* — любое число между 3 и 5.5), переключения между режимами «слабых токов» и «тонкого кинетического слоя», и использовать универсальную процедуру для вычисления максимальной плотности тока, j^{max} :

для $x_{\text{dkc}} \equiv \frac{z_{\text{dC}}}{z_{\text{k}}} < x_{\text{dkc}}^*$ расчет j^{max} согласно (4.22)

для $x_{\text{dkc}} \geq x_{\text{dkc}}^*$ расчет j^{max} согласно (4.33) и (4.34)

для $x_{dkc} \gg x_{dkc}^*$ расчет j^{\max} согласно (4.35) или (4.36) (4.37)

4.1.7 Основные результаты

Цель приведенных ниже иллюстраций – сравнить предсказания нового аналитического подхода – обобщенной модели Нернста, полученных для профилей концентрации и для зависимости максимального тока $j^{\max}(f)$, с аналогичными прогнозами, сделанными в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2), которая не учитывает разницу толщин диффузионных слоев для различных компонентов системы. В последнем случае все значения соответствующих безразмерных параметров, x_{dkA} , x_{dkB} и x_{dkC} принимают равными величине x_{dk} , которую отождествляют с одной из этих трех величин (например, $x_{dk} \equiv x_{dkA} = x_{dkB} = x_{dkC}$), чтобы проверить, можно ли выбрать единственное значение x_{dk} для системы, чтобы в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста корректно учесть эффект различия индивидуальных толщин диффузионных слоев компонентов. Ответ на поставленный вопрос дает приведенный ниже количественный сравнительный анализ.

На рис. 4.1 показана зависимость основной характеристики системы, плотности максимального тока от частоты вращения дискового электрода, f . Кривая D рассчитана в рамках процедуры (4.37), принимая во внимание эффект разности между коэффициентами диффузии для основных реагентов. В целях сравнения на рис. 4.1 также приведены результаты расчета, полученные в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии друг другу и, где согласно (4.1) и (4.12), $x_{dk} \equiv z_{dA}/z_k$ (кривая A), $x_{dk} \equiv z_{dB}/z_k$ (кривая B) и $x_{dk} \equiv z_{dC}/z_k$ (кривая C).

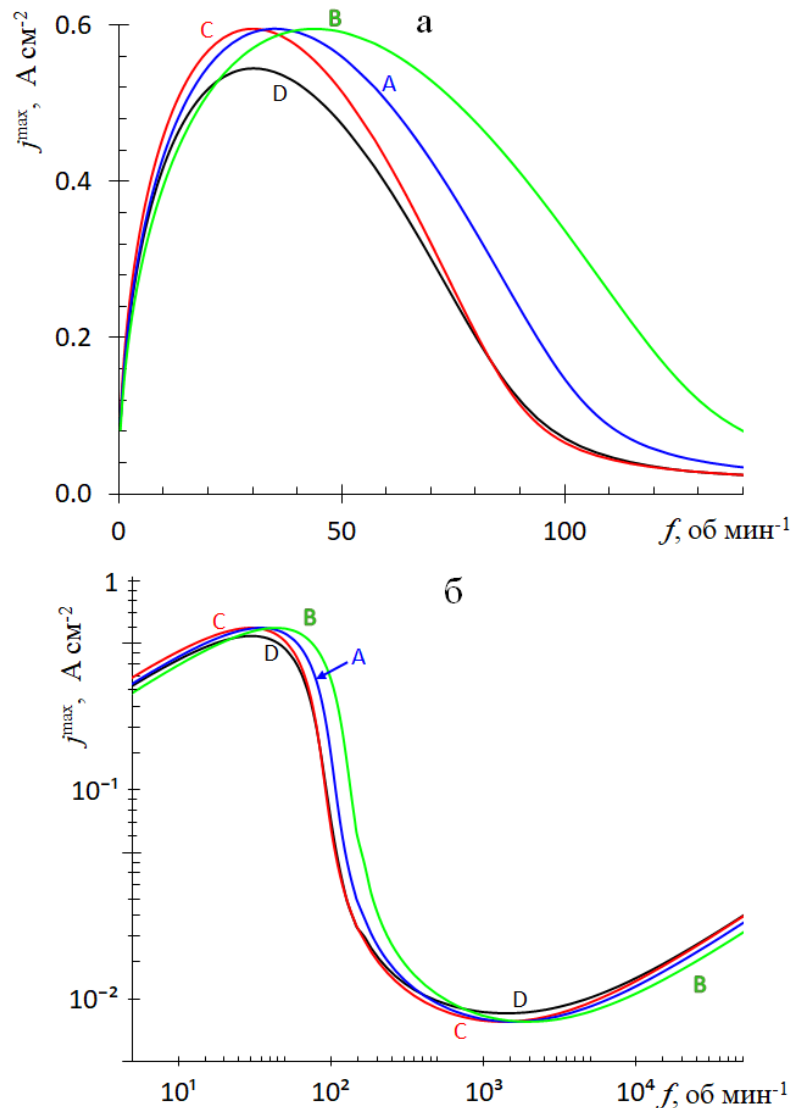


Рис. 4.1 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения f дискового электрода в линейных (а) и билогарифмических (б) координатах.

На обоих графиках зависимость D рассчитана согласно процедуре (4.37), где $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho =$

$1.2 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294]. Кривые А, В и С рассчитаны в рамках

традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о

равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы, а именно:

$D \equiv D_A = D_B = D_C = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая А); $D \equiv D_B = D_A = D_C = 2.1 \cdot$

$10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая В); $D \equiv D_C = D_A = D_B = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая С).

Остальные параметры: $C^0 = 2.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $A^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, избыток кислоты

$$(H^0 \gg A^0), k = 4.8 (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Из анализа графиков в линейных координатах (см. рис. 4.1 *a*) можно сделать вывод, что полученные зависимости $j^{\max}(f)$, линии А, В, С и D сильно различаются в наиболее интересном диапазоне значений f – интервале аномального поведения, где максимальный ток увеличивается при уменьшении частоты вращения дискового электрода, особенно вблизи максимумов для этих кривых. Хотя максимальная относительная разница между толщинами диффузионного слоя $(x_{dkB} - x_{dkC})/x_{dkA}$ составляет только 0.19 для величин коэффициентов диффузии, представленных в подписи к рис. 4.1, налицо сильное изменение характерного частотного диапазона между кривыми А,С,Д и кривой В, то есть даже малая разница в значениях z_d приводит к существенному изменению характера теоретических предсказаний. Отметим, что абсолютный максимум для кривой D также заметно ниже, чем для остальных зависимостей.

Общую форму зависимостей $j^{\max}(f)$ для кривых А, В, С и D, удобнее анализировать в бипологарифмических координатах (см. 4.1 *b*) ввиду необходимости рассмотрения этих зависимостей в рамках чрезвычайно широкого диапазона частот вращения. Можно видеть, что традиционная модель неподвижного слоя Нернста, которой отвечают кривые А, В и особенно кривая С, на качественном уровне воспроизводит основные особенности, характерные для линии D, отвечающей ОМН. Однако при попытке сравнительного количественного анализа тех же кривых подобный вывод сделать уже не представляется возможным ввиду слишком большого их расхождения между собой.

Рис. 4.2 и 4.3 иллюстрируют влияние эффекта разности толщин диффузионного слоя на форму пространственных профилей концентрации. Все концентрации отнесены к объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , для удобства сравнения их амплитуд по абсолютной величине.

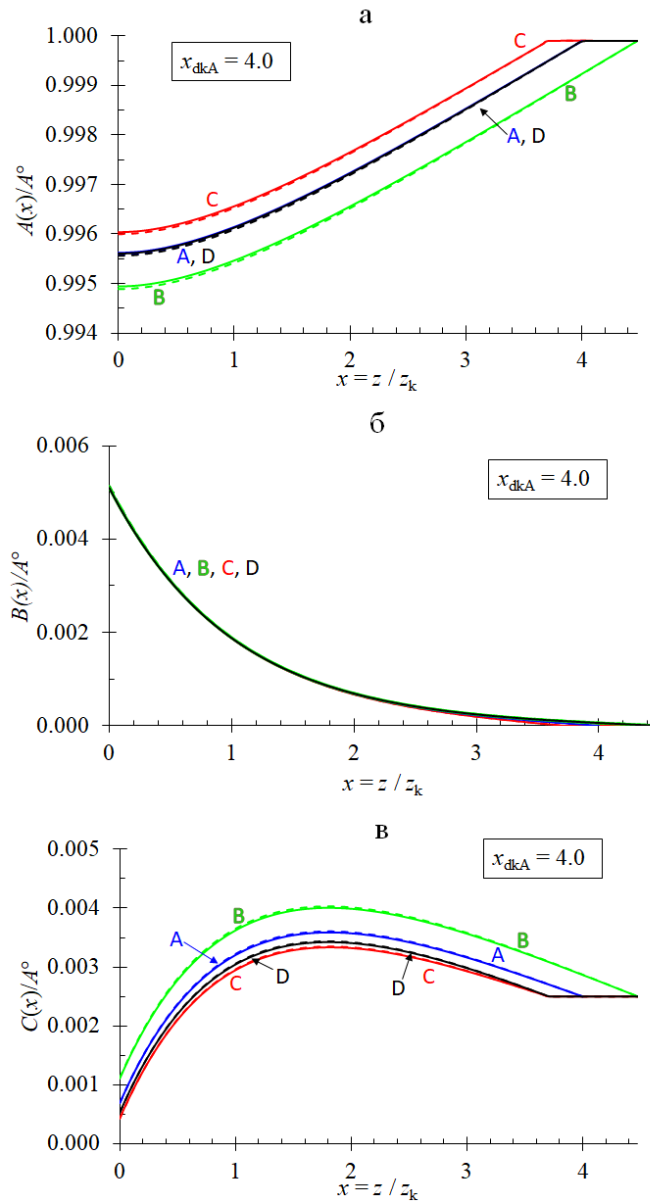


Рис. 4.2 – Безразмерные профили концентрации (а) $A(x)/A^0$, (б) $B(x)/A^0$ и (в) $C(x)/A^0$, рассчитанные для набора параметров ($D_A, D_B, D_C, C^0, A^0, k$), совпадающего с рис. 4.1. Зависимость D рассчитана согласно процедуре (4.37), кривые А, В и С – в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы, аналогично рис. 4.1. Все профили концентраций рассчитаны для одинаковой плотности тока, $j = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, и частоты вращения $f = 233 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающих значениям параметров: $x_{dkA} = 4, x_{dkB} = 4.5, x_{dkC} = 3.7$. Пунктирные кривые отвечают расчету в рамках приближения «слабых токов», сплошные – приближения «тонкого кинетического слоя»

Как и на рис. 4.1, кривая D на рис. 4.2 отражает эффект разности для толщин диффузионного слоя, тогда как линии A, B и C рассчитываются для совпадающих между собой значений толщины диффузионного слоя для разных реагентов, $x_{dкА} = x_{dкВ} = x_{dкС}$.

Графики на рис. 4.2 приведены для промежуточного значения параметра $x_{dкА} = 4$, для которого справедливы одновременно как приближение «слабых токов», так и «тонкого кинетического слоя». Это предположение подтверждено для всех профилей концентрации, реагента A (рис. 4.2 а), реагента B (рис. 4.2 б) и C (рис. 4.2 в), что следует из близости между пунктирными и сплошными кривыми, отвечающими приближениям «слабых токов» и «тонкого кинетического слоя», соответственно.

На рис. 4.2 также представлено сравнение профилей концентрации для каждого реагента, отвечающих аналитическим предсказаниям ОМН с учетом разницы между толщинами диффузионного слоя для реагентов (кривая D), и профилей, рассчитанных в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста, по аналогии с процедурой сравнения, выполненной на рис. 4.1.

Несмотря на то, что значения параметров $x_{dкА}$, $x_{dкВ}$ и $x_{dкС}$ отличаются достаточно слабо (в пределах $\pm 10\%$ от среднего значения), можно отчетливо зафиксировать различие между крайними зависимостями, кривыми C и B, согласно рис. 4.2 а и рис. 4.2 в. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости развития аналитического подхода, учитывающего разницу в толщинах диффузионных слоев для различных компонентов. Более того, проведенный сравнительный анализ показывает, что для обеспечения возможности предсказывать на количественном уровне концентрационные профили всех реагентов при проведении расчетов в рамках традиционной теории Нернста невозможно использовать единственную величину z_d , но, наоборот, необходимо задействовать различные толщины диффузионного слоя: для обеспечения наилучшего качества аналитического предсказания для профиля A (BrO_3^-) следует использовать $z_{dА}$ (поскольку кривая D близка к кривой A на

рис. 4.2 а), а для профиля С (B_{r2}) – величину z_{dC} (поскольку кривая D близка к кривой С на рис. 4.2 в).

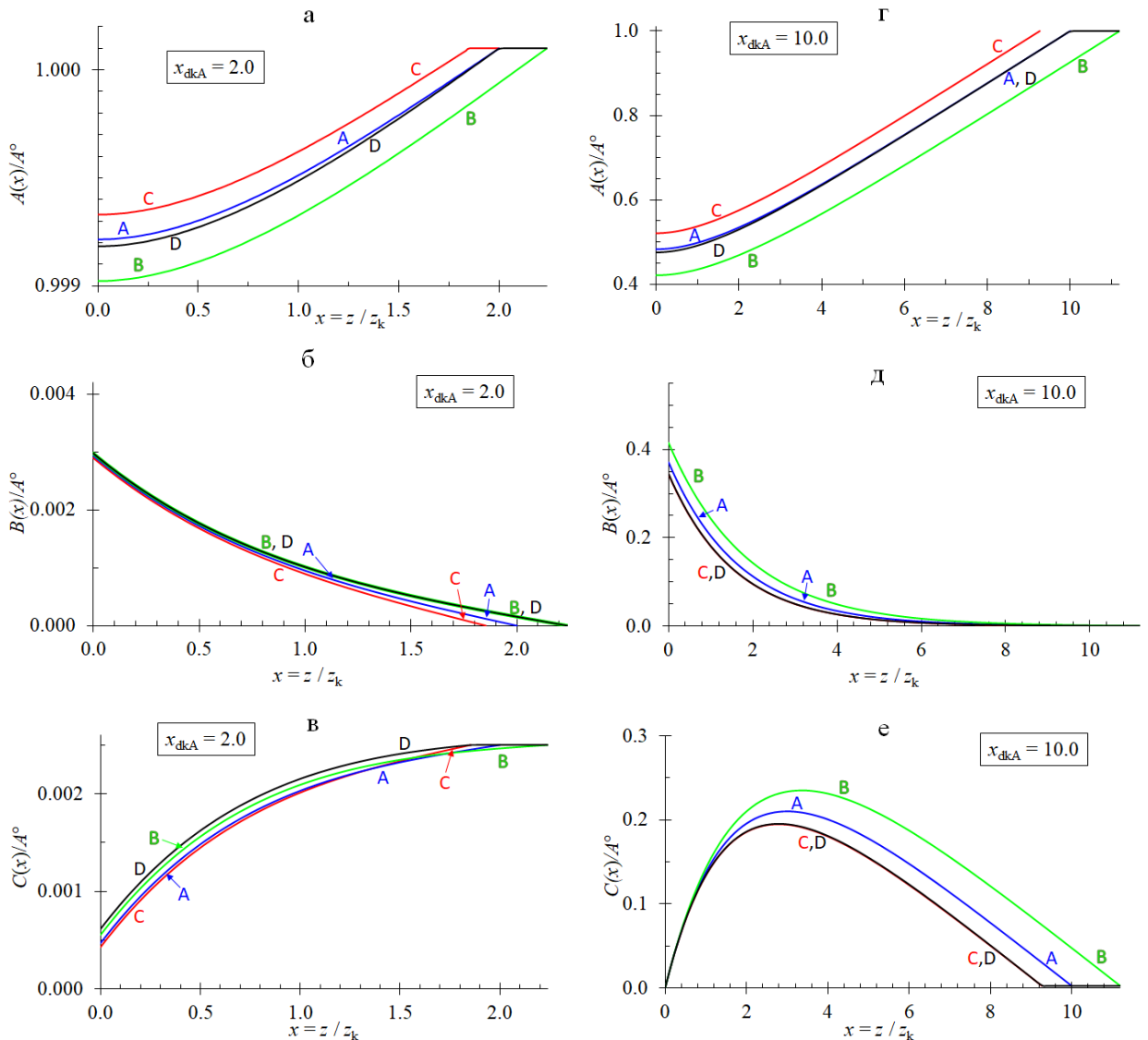


Рис. 4.3 – Безразмерные профили концентрации (а и г) $A(x)/A^0$, (б и д) $B(x)/A^0$ и (в и е) $C(x)/A^0$. Обозначения аналогичны рис. 4.2, набор параметров – рис. 4.1 за исключением следующего: для графиков (а, б, в) плотность тока, $j = 7 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, частота вращения $f = 932 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающие значениям параметров $x_{dkA} = 2, x_{dkB} = 2.2, x_{dkC} = 1.9$, расчет в рамках приближения «слабых токов»; для графиков (г, д, е) плотность тока, $j = 0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, частота вращения $f = 37 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающие значениям параметров $x_{dkA} = 10, x_{dkB} = 11.2, x_{dkC} = 9.3$, расчет в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

Отметим, что все кривые А, В, С и D практически совпадают на рис. 4.2 б. Этот результат может быть интерпретирован на основе анализа уравнения (4.25), где $b(x)$ задается универсальной зависимостью от x , тогда как все параметры в выражении для $B(0)$ остаются одинаковыми для кривых А, В, С и D.

На рис. 4.3 приведен аналогичный анализ для двух других частот вращения ВДЭ. Рис. 4.3 а, б и в соответствуют гораздо более высокой частоте и по сравнению с рис. 4.2 а, б и в. В результате толщины диффузионного слоя в данном случае намного меньше, в частности, главный параметр $x_{dkA} = 2$. Отклонение профиля концентрации бромат-аниона, $A(z)/A^0$ от 1 очень мало, так что приближение слабых токов в таком случае дает адекватный результат. Расхождение между кривыми А, В и С для профиля $B(z)/A^0$ на рис. 4.3 б наблюдаются только вблизи внешней границы диффузионного слоя Нернста, по той же причине, что и для графиков на рис. 4.2 б. Расхождение графиков для $C(z)/A^0$ также выражено довольно слабо, тогда как для $A(z)/A^0$ на рис. 4.2 а отличия между кривыми выражены в явном виде. Аналогично ситуации на рис. 4.2 а, кривая D наиболее близка к кривой А.

Расчеты на рис. 4.3 г, д и е проведены для более низкой частоты, так что толщина диффузионного слоя здесь намного больше, чем кинетического, в частности, величина $x_{dkA} = 10$. Эта ситуация соответствует плотности тока $j = 0.5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$, что сопоставимо с абсолютным максимумом для тока, j^{\max} , см. рис. 4.1. В таких условиях хорошо применимо приближение «тонкого кинетического слоя», в рамках которого толщина этого слоя начинает зависеть от величины плотности тока в системе, j , что подтверждается сравнением профилей $B(z)/A^0$ на рис. 4.2 б и 4.3 д.

Величина расхождения между кривыми А, В, С и D на рис. 4.3 д относительно мала. Более сильное расхождение наблюдается для других профилей концентрации (см. рис. 4.3 г и е). По аналогии с рис. 4.2 лучше всего поведение для зависимости D для профиля $A(z)/A^0$ повторяет кривая А, а для профиля $C(z)/A^0$ – кривая С.

4.1.8 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования для обобщенной модели Нернста

При решении той же задачи численными методами был разработан алгоритм вычислений на языке Фортран с использованием метода Рунге-Кутты и итерационной процедуры, где в качестве начального приближения использовалось найденное выше аналитическое решение для $b(x)$, см. соотношение (4.21). Процедура численного интегрирования системы уравнений (4.14) для безразмерных переменных с учетом граничных условий (4.15) и (4.16), а также соотношений (4.51), описана в работе [314]. С помощью разработанного алгоритма были найдены все характеристики системы для характерного набора параметров системы.

Полученные таким образом профили концентраций основных компонентов системы были сопоставлены с их расчетами по приближенным аналитическим формулам, полученным в разделах 4.1.4 и 4.1.5. Аналогичный сравнительный анализ был проведен для ключевых характеристик рассматриваемой системы – безразмерной $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$ и размерной j^{max} плотностей тока, протекающего в системе как функций безразмерных параметров: $x_{\text{дкА}}$, $x_{\text{дкВ}}$, $x_{\text{дкС}}$ и $J_{\text{СА}}^{(\text{ОМН})}$. С учетом общих принципов катализа последний параметр выбран достаточно малым (10^{-3}), что отвечает малому содержанию брома в объеме раствора относительно концентрации бромат-аниона.

Рассмотрим сначала случай достаточно высоких частот вращения ВДЭ, когда толщины диффузионных слоев сопоставимы с толщиной кинетического слоя, так что для их отношений выполняются неравенства: $x_{\text{дкА}}$, $x_{\text{дкВ}}$, $x_{\text{дкС}} \ll 5.5$. В разделе 4.1.4 показано, что можно использовать приближение постоянства концентрации бромат-аниона в системе $a(x) \approx 1$ для всех x , что позволяет получить аналитическое решение для профиля $b(x)$, а затем и профили других концентраций («режим слабого тока»). Численные расчеты подтверждают, что даже максимальные токи, которые могут иметь место при указанных условиях, удовлетворяют условию «слабых токов» ($J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} \ll 1$), а полученные численно

результаты прекрасно согласуются с соответствующими аналитическими формулами для случая «слабых токов» как для плотности максимального тока $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$, так и для профилей концентраций.

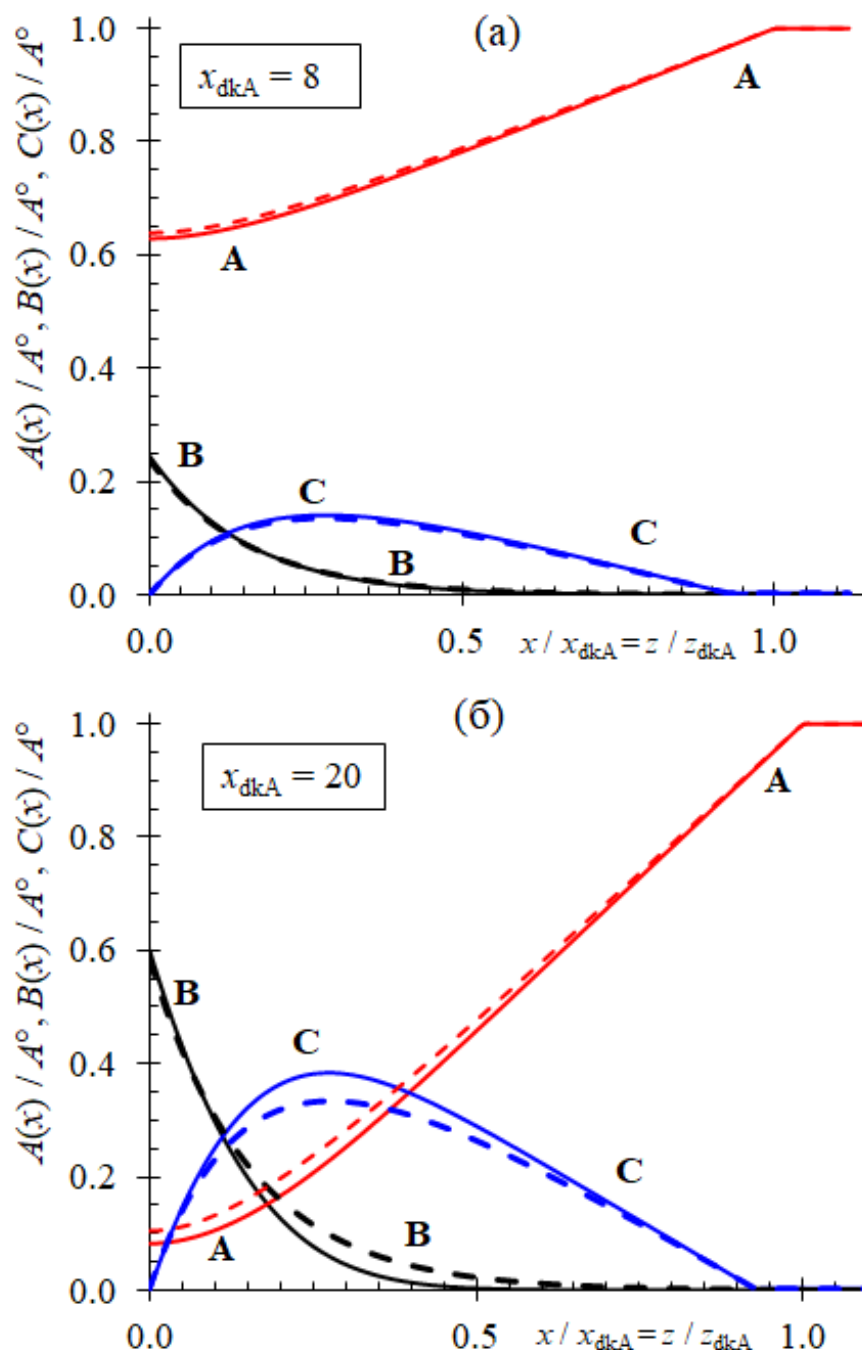


Рис. 4.4 – Профили концентраций $A(z)$, $B(z)$ и $C(z)$ (отнесенные к A^0) для $x_{\text{dkA}} = 8$ (а) и $x_{\text{dkA}} = 20$ (б) при $J_{\text{ОМН}} = J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$, рассчитанные численно (сплошные кривые) или аналитически (пунктирные кривые, расчеты по процедуре (4.37)). Набор параметров совпадает с параметрами для рис. 4.1

Далее рассмотрим случай тонкого кинетического слоя ($x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \gg 1$), отвечающий согласно разделу 4.1.5 резко возрастающей величине плотности тока в системе с уменьшением частоты вращения ВДЭ, т.е. при увеличении параметров $x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}$. Предсказания для профилей концентраций, которые получены как численно, так и аналитически (с использованием приближенных формул, выведенных в разделе 4.1.5), сопоставлены на рис. 4.4 для максимальных токов ($J_{омн} = J_{омн}^{max}$). Наблюдается хорошее согласие между соответствующими распределениями концентраций, особенно при $x_{dkA} = 8$, (см. рис. 4.4 а).

Для еще большего значения этого параметра ($x_{dkA} = 20$, рис. 4.4 б) можно отметить небольшие расхождения для профилей $B(z)$ и $C(z)$ при промежуточных значениях координаты $x/x_{dkA} = z/z_{dkA}$, тогда как вблизи обеих границ диффузионного слоя согласие остается очень хорошим.

Указанное расхождение обусловлено увеличением толщины кинетического слоя для сильных токов, см. раздел 4.1.5, тогда как предложенное аналитическое решение основано на приближении постоянства концентрации бромат-аниона, $A(z)$, внутри этого слоя. Как видно из профиля $A(z)$ на рис. 4.4 б, на самом деле эта концентрация для больших толщин диффузионных слоев в сочетании с сильным током становится такой малой у поверхности электрода, что она заметно меняется во внешней части кинетического слоя, что и приводит к заметной ошибке в предсказаниях на основе аналитических расчетов.

Причина хорошего согласия результатов численных и аналитических расчетов для всех концентраций вблизи поверхности электрода (значения и концентрации на поверхности, и ее производной) даже для столь больших толщин диффузионных слоев (см. рис. 4.4 б) обусловлена выполнением граничных условий (4.16) для производных и соотношений (4.20) между значениями концентраций, в том числе на поверхности.

Следствием такого согласия между величинами концентраций при $x = 0$ (в частности, для $c(x)$) является хорошее совпадение кривых для зависимости

безразмерной максимальной плотности тока $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$ от отношения толщин слоев $x_{\text{dкА}}$ (см. рис. 4.5) не только в области сравнительно малых величин тока, но и для $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} \sim 1$. В частности, численный анализ подтверждает стремление величины $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$ к аналитически предсказанному в разделе 4.1.5 предельному значению (4.36), что является неожиданным ввиду заметного расхождения профилей концентрации при промежуточных значениях координаты (рис. 4.4 б). Для всех значений $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}}$ расхождение между численными и аналитическими результатами не превышает 2% от величины плотности тока. Аналогичный результат демонстрирует и сравнение численных и аналитически полученных величин размерной плотности тока j^{max} , как функции частоты вращения дискового электрода (рис. 4.6).

Сопоставление аналитических и численных расчетов для величин максимального тока (рис. 4.5 и 4.6) демонстрирует сходимость полученных данных друг с другом при любых толщинах диффузионных слоев, т.е. при любых скоростях вращения электрода. Поэтому можно сделать вывод, что предложенный в данном разделе численный алгоритм расчета позволяет корректно находить решение для любого набора параметров системы, а также что выведенные в разделах 4.1.4 и 4.1.5 приближенные выражения для всех характеристик системы справедливы в областях своей применимости. Последнее относится не только к величинам максимального тока, но и к профилям всех концентраций при сравнительно малой интенсивности тока (рис. 4.4 а) Что касается режима сильных токов (сопоставимых при интенсивности с предельным диффузионным током для бромат-аниона), численные расчеты (рис. 4.4 б) подтверждают корректность предсказаний аналитической теории для профиля концентрации бромат-аниона, а также для профилей концентраций бромид-аниона и брома при достаточно малых и достаточно больших расстояниях от поверхности электрода. В то же время для этих двух концентраций (рис. 4.4 б) наблюдается заметное расхождение аналитических и численных расчетов в промежуточном интервале расстояний (во внешней части

кинетического слоя) из-за нарушения приближения, лежащего в основе аналитической теории, о постоянстве концентрации бромата, так что аналитическая теория может служить только для анализа качественного вида этих профилей.

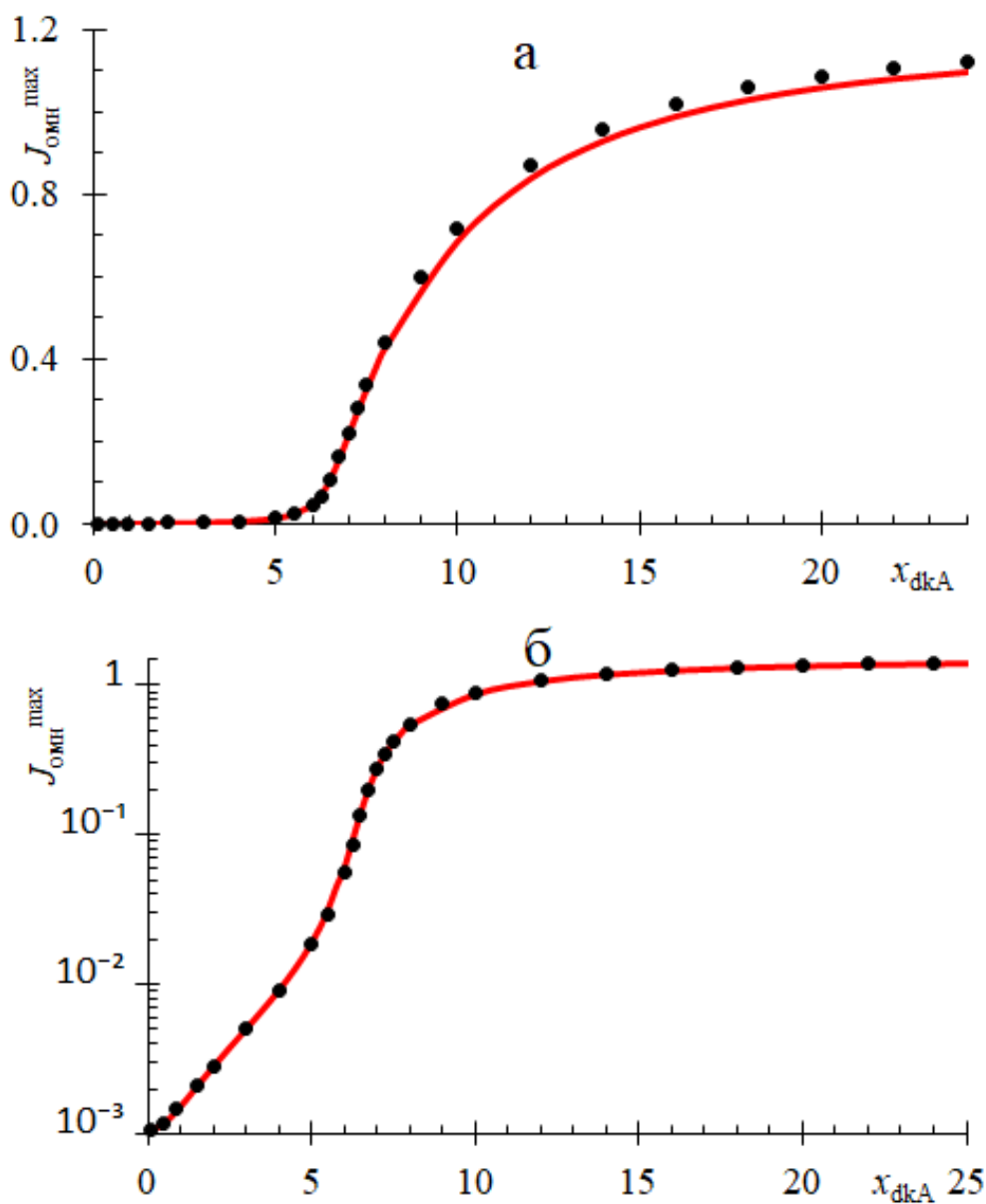


Рис. 4.5 – Зависимость максимальной плотности тока $J_{\text{ohm}}^{\text{max}}$ в безразмерных линейных (а) и логарифмических (б) координатах от отношения толщин диффузионного (для А реагента) и кинетического слоев x_{dkA} . Результаты численных расчетов представлены точками, сплошная кривая отвечает аналитическим предсказаниям процедуры (4.37). Набор параметров совпадает с параметрами для рис. 4.1

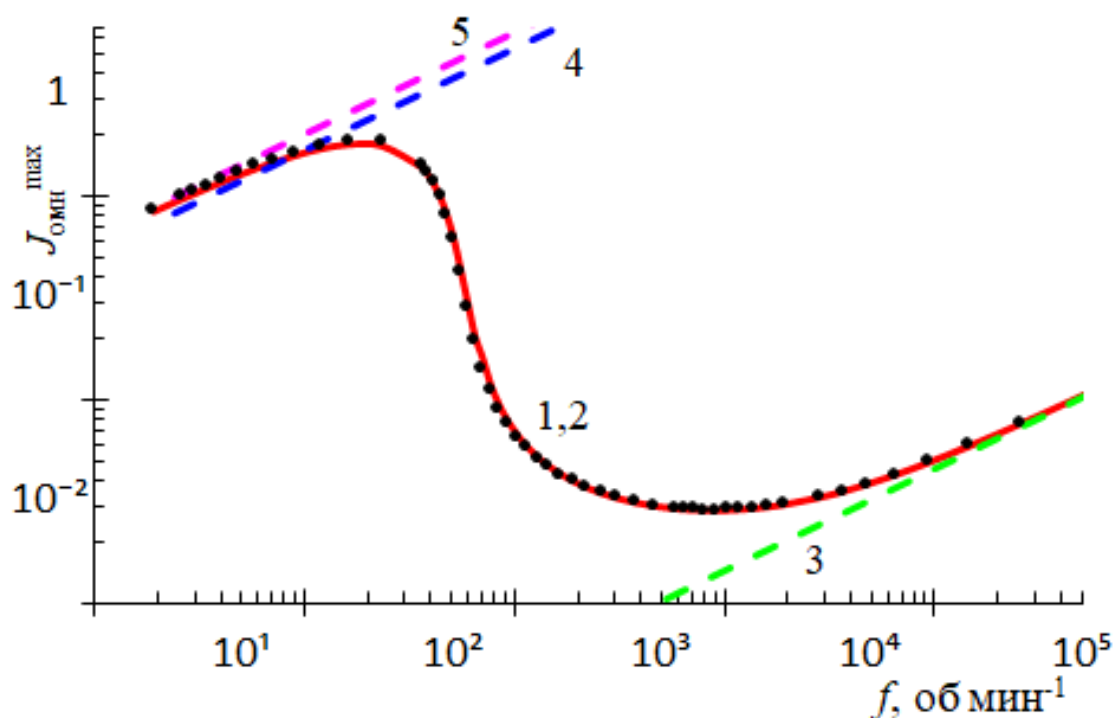


Рис. 4.6 – Зависимость максимальной плотности тока в размерных координатах j^{\max} от скорости вращения вращающегося дискового электрода f в стационарных условиях. Результаты численных (совокупность точек 1) и аналитических (кривая 2, получена на основе процедуры (4.37)) расчетов выполнены в широком интервале изменения f , чтобы продемонстрировать практическое совпадение графиков 1 и 2. Пунктирные прямые показывают предельные диффузионные плотности токов при превращении С → В (прямая 3), А → С (прямая 4) или А → В (прямая 5). Набор параметров совпадает с параметрами для рис. 4.1

4.2 Обобщенная модель Нернста. Избыток бромат-анионов.

4.2.1 Описание системы

Данный раздел освещает результаты применения обобщенной модели Нернста в противоположном пределе состава раствора (по сравнению с результатами раздела 3.1), когда бромат-анионы в объеме раствора находятся в большом избытке, и максимальный ток в системе ограничивается транспортом протонов из объема раствора в приэлектродную область внутри кинетического слоя [313, 315].

Для приложений броматной системы в проточных батареях представляет большой интерес обратное соотношение между концентрациями бромат-аниона и протонов в объеме раствора. Так как плотность энергии раствора определяется концентрацией бромат-аниона, то она должна быть максимально возможной (например, до $5 - 7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для LiBrO_3 в зависимости от температуры), тогда как кислотность раствора не должна быть слишком высокой и из-за ускорения химического разложения бромат-аниона, и из-за снижения плотности энергии раствора. Поэтому в рамках данного раздела освещены результаты анализа применения обобщенной модели Нернста в противоположном пределе состава раствора (по сравнению с результатами раздела 3.1), когда бромат-анионы в объеме раствора находятся в большом избытке, и максимальный ток в системе ограничивается транспортом протонов из объема раствора в приэлектродную область внутрь кинетического слоя [313, 315].

Общий ход решения соответствующей случаю избытка бромат-анионов системы транспортных уравнений во многом совпадает с рассуждениями для обратного предела – избытка кислоты, рассмотренного в разделе 4.1. Поэтому ниже, как постановка, так и ход решения поставленной задачи изложены максимально кратко, чтобы обеспечить возможность более детального анализа полученных результатов.

4.2.2 Постановка задачи для случая избытка кислоты

Для случая избытка бромат-анионов: их объемная концентрация A^0 значительно превышает концентрацию протонов H^0 , $A^0 \gg H^0$. Как и ранее, объемная концентрация брома C^0 очень мала, $H^0 \gg C^0$, а бромид-анион (В реагент) отсутствует в объеме раствора. Заметим, что в случае избытка бромат-анионов, они играют роль фонового электролита в системе, что позволяет пренебречь миграционными вкладами для остальных компонентов системы.

Концентрационные профили основных реагентов в системе, протонов H^+ (Н реагент), Br^- (В реагент) и брома Br_2 (С реагент), как и в разделе 3.3 ранее, обозначим $H(z)$, $B(z)$ и $C(z)$.

Определим набор индивидуальных значений толщин диффузионного слоя z_{dH} , z_{dB} и z_{dC} для реагентов H, B и C, соответственно, согласно (4.1), где величины коэффициентов диффузии D_i взяты из литературных данных: $D_H = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294].

Согласно значениям коэффициентов диффузии толщины диффузионных слоев располагаются в следующей последовательности, начиная с наименьшей:

$$z_{dC} < z_{dB} < z_{dH}. \quad (4.38)$$

В рамках модели слоя Нернста градиенты концентрации отсутствуют вне диффузионного слоя, а значения концентраций равны объемным:

$$\begin{aligned} H(z) &= H^0, & \text{для } z \geq z_{dH} \\ B(z) &= 0, & \text{для } z \geq z_{dB} \\ C(z) &= C^0, & \text{для } z \geq z_{dC}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Профили концентрации внутри диффузионного слоя регулируются диффузионными потоками (с соответствующими коэффициентами диффузии, D_A , D_B и D_C) и скоростью реакции конпропорционирования V , определенной согласно (3.68):

$$\begin{aligned} D_H \frac{d^2 H}{dz^2} &= 6V, & \text{для } z < z_{dH} \\ D_B \frac{d^2 B}{dz^2} &= 5V, & \text{для } z < z_{dB} \\ D_C \frac{d^2 C}{dz^2} &= -3V, & \text{для } z < z_{dC}, \end{aligned} \quad (4.40)$$

Уравнения баланса для каждого компонента на поверхности электрода (3.69), можно записать в виде:

$$\frac{dH(z)}{dz} = 0, \quad \frac{j}{F} = 2D_C \frac{dC(z)}{dz} = -D_B \frac{dB(z)}{dz}, \quad \text{для } z = 0, \quad (4.41)$$

где j – плотность катодного тока, F – постоянная Фарадея.

По аналогии с разделом 4.1.2 электродный потенциал E связан с поверхностными концентрациями компонентов окислительно-восстановительной пары по уравнению Нернста (4.8).

Таким образом, решение системы из 3 уравнений второго порядка (4.40) с учетом соотношения (3.68), а также 6 граничных условий (4.40) и (4.41) определяет единственное решение, для профилей концентраций основных реагентов в зависимости от параметров системы: $H^0, C^0, A^0, D_H, D_B, D_C, k$ и j . Соотношение (4.8) позволяет отыскать соответствующую величину потенциала E .

4.2.3 Процедура обезразмеривания

Ввиду большого числа параметров системы в целях упрощения и удобства аналитические выкладки предлагаемого ниже анализа представлены в обезразмеренном виде. При этом, наиболее важные формулы также приведены и в размерной форме. Процедура обезразмеривания полностью аналогична использованной ранее в разделе 4.1.3, поэтому здесь представлена кратко.

Безразмерные профили концентрации, определены исходя из граничных условий (4.41), как функции безразмерных координат:

$$\begin{aligned} x &\equiv z/z_k, & x_{dkH} &\equiv z_{dH}/z_k, & x_{dkB} &\equiv z_{dB}/z_k & x_{dkC} &\equiv z_{dC}/z_k \\ x_{dkC} &< x_{dkB} < x_{dkH}, & z_k &\equiv \left[\frac{D_B}{5k_0(H^0)^2 A^0} \right]^2 \\ h(x) &= H(z)/H^0, & b(x) &= B(z)D_B F/jz_k, & c(x) &= C(z)D_C F/jz_k, \end{aligned} \quad (4.42)$$

Плотность тока в системе J_H^{OMH} отнесена к предельному диффузионному току по реагенту Н, $j_{H(\text{OMH})}^{\text{lim}}$, а отношение предельных диффузионных токов по бром и протонам определяет параметр, $J_{CH}^{(\text{OMH})}$:

$$\begin{aligned} J_H^{\text{OMH}} &\equiv \frac{j}{j_{H(\text{OMH})}^{\text{lim}}}, & j_{H(\text{OMH})}^{\text{lim}} &= FD_H H^0/z_{dH}, & j_{C(\text{OMH})}^{\text{lim}} &= 2FD_C C^0/z_{dC}, \\ J_{CH}^{(\text{OMH})} &\equiv j_{C(\text{OMH})}^{\text{lim}}/j_{H(\text{OMH})}^{\text{lim}} = \frac{2D_C C^0}{D_H H^0} \left(\frac{D_H}{D_C} \right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (4.43)$$

Таким образом, в безразмерном виде уравнения (4.40) с граничными условиями (4.21) и (4.41) можно записать в виде:

$$\frac{d^2 h}{dx^2} = 1.2h^2(x)b(x)J_H^{\text{OMH}}/x_{dkH} \quad \text{для } x < x_{dkH},$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2b}{dx^2} &= h^2(x)b(x) && \text{для } x < x_{\text{dkB}}, \\ \frac{d^2c}{dx^2} &= -0.6h^2(x)b(x) && \text{для } x < x_{\text{dkC}}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} h(x) &= 1 && \text{для } x \geq x_{\text{dkH}}, \\ b(x) &= 0 && \text{для } x \geq x_{\text{dkB}}, \\ c(x) &= c^0 && \text{для } x \geq x_{\text{dkC}}, \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\frac{dh(x)}{dx} = 0, \quad \frac{db(x)}{dx} = -1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = \frac{1}{2} \quad \text{для } x = 0, \quad (4.46)$$

где

$$c^0 \equiv \frac{c^0 D_C F}{j z_k} = 0.5 x_{\text{dkC}} J_{\text{CH}}^{(\text{OMH})} / J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \quad (4.47)$$

Поляризационной кривой в безразмерном виде отвечает соотношение:

$$\begin{aligned} 2(E - E^0 - \Delta E)F/RT &= \ln\{2c(0)x_{\text{dkH}}/(J_{\text{H}}^{\text{OMH}}[b(0)]^2)\}, \\ \Delta E &= \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln[D_{\text{B}}^2(2D_{\text{C}}D_{\text{H}}H^0)^{-1}], \quad [H^0] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}] \end{aligned} \quad (4.48)$$

Максимальная плотность тока $J_{\text{OMH}}^{\text{H max}}$ определяется из условия:

$$C(0) = 0 \text{ или } c(0) = 0 \quad (4.49)$$

Из уравнений (4.40) с учетом граничных условий (4.21) и (4.41) интегрированием получим сначала соотношения между первыми производными концентраций, в частности для $dh(x)/dx$:

$$dh(x)/dx = 1.2[1 + db(x)/dx]J_{\text{H}}^{\text{OMH}}/x_{\text{dkH}} \quad \text{для } x < x_{\text{dkB}}, \quad (4.50)$$

а после повторного интегрирования – непосредственно между концентрациями:

$$\begin{aligned} h(x) &= h(x_{\text{dkB}}) - 1.2[x_{\text{dkB}} - x - b(x)]J_{\text{H}}^{\text{OMH}}/x_{\text{dkH}} \quad \text{для } x < x_{\text{dkB}}, \\ 10[c(x) - c^0] &= x_{\text{dkC}} - x - 6[b(x) - b(x_{\text{dkC}})], \quad \text{для } x < x_{\text{dkC}}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Второе из уравнений (4.51) определяет $c(x)$, если найдена зависимость $b(x)$. В то же первое из уравнений (4.51) содержит неизвестную величину, $h(x_{\text{dkB}})$, которую следует предварительно найти из уравнения для $h(x)$ в промежуточном диапазоне безразмерной координаты $x_{\text{dkB}} < x < x_{\text{dkH}}$.

Комбинируя уравнение (4.44) для $h(x)$ и граничное условие (4.45) для $b(x)$ получим выражение для второй производной от $h(x)$ в этом диапазоне:

$$\frac{d^2h}{dx^2} = 0 \quad \text{для } x_{\text{dkB}} < x < x_{\text{dkH}}, \quad (4.52)$$

Интегрирование соотношения (4.52) показывает, что $dh(x)/dx$ – постоянна и равна величине $dh(x_{\text{dkB}})/dx$. Последнюю можно рассчитать из соотношения (4.50):

$$dh(x_{\text{dkB}})/dx = 1.2[1 + db(x_{\text{dkB}} - 0)/dx]J_{\text{H}}^{\text{OMH}}/x_{\text{dkH}}, \quad (4.53)$$

приняв во внимание тот факт, что производная по $h(x)$ непрерывна в точке $x = x_{\text{dkB}}$, тогда как левый ($x_{\text{dkB}} - 0$) и правый ($x_{\text{dkB}} + 0$) пределы для $db(x)/dx$ отличаются.

Таким образом, повторное интегрирование $dh(x)/dx$ с использованием условий (4.45) для $b(x)$ и $h(x)$ в точке $x = x_{\text{dkH}}$ дает возможность записать выражение для $h(x)$ в искомом интервале:

$$h(x) = 1 - \frac{dh(x_{\text{dkB}})}{dx}(x_{\text{dkH}} - x) \quad \text{для } x_{\text{dkB}} < x < x_{\text{dkH}}, \quad (4.54)$$

в частности

$$h(x_{\text{dkB}}) = 1 - \frac{dh(x_{\text{dkB}})}{dx}(x_{\text{dkH}} - x_{\text{dkB}}). \quad (4.55)$$

Таким образом, величину $h(x)$ можно рассчитать либо, используя соотношение (4.54) в интервале $x_{\text{dkB}} < x < x_{\text{dkH}}$, либо согласно (4.51) при $x < x_{\text{dkB}}$, где следует использовать (4.55), чтобы отыскать величину $h(x_{\text{dkB}})$.

В результате, чтобы отыскать решения для системы уравнений (4.44), (4.48), и (4.52), достаточно решить дифференциальное уравнение для одного из реагентов, $b(x)$, что позволит отыскать величину $db(x_{\text{dkB}} - 0)/dx$ и получить все остальные профили концентраций из соотношений (4.51).

Заметим, что для одинаковых значений толщин диффузионного слоя: $x_{\text{dk}} = x_{\text{dkH}} = x_{\text{dkB}} = x_{\text{dkC}}$, задача в целом сводится к аналогичной проблеме, поставленной в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста, см. раздел 3.3.

Получить приближенные аналитические решения нелинейного дифференциального уравнения (4.14) для профиля концентрации $b(x)$ можно основываясь на используемых ранее аналитических приближениях «слабых

токов» и «тонкого кинетического слоя». В следующем разделе для сохранения краткости изложения математические выкладки приведены кратко, а внимание в основном сосредоточено на эффектах, возникающих из-за различий в толщинах диффузионных слоев для различных реагентов. Более подробно математические выкладки в рамках проведенного анализа представлены в работе [313].

4.2.4 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов».

Этот режим соответствует достаточно слабым значениям тока (термин «слабый ток» отвечает плотности тока $J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \ll 1$, то есть $j \ll j_{\text{H(OMH)}}^{\text{lim}}$). В таком случае концентрации протонов (H) и бромат-анионов (A) приблизительно постоянны по всему диффузионному слою: $H(z) \equiv H^0, A(z) \equiv A^0$, то есть $h(x) \equiv 1, a(x) \equiv 1$. Формы пространственных профилей двух других концентраций, В реагента (Br^-) и С реагента (Br_2), зависит в основном от безразмерных параметров, x_{dkH} , x_{dkB} или x_{dkC} , равных отношению толщины диффузионного слоя для реагента (H, В или С), z_{dH} , $z_{\text{dВ}}$ или z_{dC} , к толщине кинетического слоя, z_{k} .

В общем случае при выполнении условия постоянства концентраций для реагентов А и Н (в рамках режима «слабых токов») можно получить следующие выражения для профиля концентрации В реагента:

$$\begin{aligned} b(x) &\approx (\cosh x_{\text{dkB}})^{-1} \sinh(x_{\text{dkB}} - x), & b(0) &\approx \tanh x_{\text{dkB}} \\ db(x_{\text{dkB}} - 0)/dx &\approx -(\cosh x_{\text{dkB}})^{-1}, & &\text{для } x < x_{\text{dkB}} \\ B(z) &\cong \left(\frac{jz_{\text{dВ}}}{D_{\text{BF}}}\right) \left(\cosh \frac{z_{\text{dВ}}}{z_{\text{k}}}\right)^{-1} \sinh\left(\frac{z_{\text{dВ}} - z}{z_{\text{k}}}\right), \end{aligned} \quad (4.56)$$

Используя соотношения (4.51), можно получить выражения для профилей С реагента, а затем из условия (4.49), выразить величину максимальной плотности тока в системе:

$$\begin{aligned} J_{\text{OMH}}^{\text{H max}} &= 5J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})} \left\{ -1 + \frac{6[b(0) - b(x_{\text{dkC}})]}{x_{\text{dkC}}} \right\}^{-1}, \\ j^{\text{max}} &= 5j_{\text{C(OMH)}}^{\text{lim}} \left\{ -1 + \frac{6[b(0) - b(x_{\text{dkC}})]}{x_{\text{dkC}}} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Если параметры, x_{dkH} , x_{dkB} или x_{dkC} , меньше или сопоставимы с 1, каталитический эффект, обусловленный реакцией конпропорционирования (3.39) – пренебрежимо мал, так как основная доля анионов Br^- , образующихся на электроде, покидает диффузионный слой и реагирует в объеме раствора. В результате, протекающий в системе ток также мал или сопоставим с предельным диффузионным током по С реагенту (Br_2), диффундирующему из объема раствора к поверхности электрода: $J_H^{OMH} \ll J_{CH}$ и $j \ll j_{C(OMH)}^{lim}$ или $J_H^{OMH} \approx J_{CH}$ и $j \approx j_{C(OMH)}^{lim}$. Таким образом, даже для величины максимального тока выполнено условие $J_{OMH}^{H max} \ll 1$.

Для интервала $x_{dkC} \ll 1$ приближенные аналитические выражения для профилей концентрации основных реагентов и максимальной плотности тока резко упрощаются:

$$\begin{aligned}
 b(x) &\approx x_{dkB} - x, && \text{для } x < x_{dkB} \\
 c(x) &\approx c^0 - 0.5(x_{dkC} - x), && \text{для } x < x_{dkC} \\
 h(x) &\approx 1 && \text{для } x < x_{dkH} \\
 B(0) &\cong \left(\frac{j_{DBF}^Z}{D_{BF}}\right), & C(0) &= C^0(1 - j/j_{C(OMH)}^{lim}) & H(0) &\approx H^0 \\
 J_{OMH}^{H max} &\approx J_{CH}^{(OMH)} & j^{max} &\approx j_{C(OMH)}^{lim} && (4.58)
 \end{aligned}$$

Диапазон больших значений параметра x_{dkC} , $2 < x_{dkC} < 6$, отвечает режиму «слабые токи – тонкий кинетический слой», что также позволяет упростить выражение (4.19) для $b(x)$ до вида:

$$b(x) \approx \exp(-x) \{1 - \exp[-2(x_{dkB} - x)]\}. \quad (4.59)$$

Внутри кинетического слоя выражение (4.22) принимает тривиальный вид, $b(x) \approx \exp(-x)$ для $x \leq 1$, что позволяет записать упрощенное соотношение для плотности максимального тока:

$$\begin{aligned}
 J_{OMH}^{H max} &= 5J_{CH}^{(OMH)} \left\{ -1 + \frac{6[1-b(x_{dkC})]}{x_{dkC}} \right\}^{-1}, \\
 j^{max} &= 5j_{C(OMH)}^{lim} \left\{ -1 + \frac{6[1-b(x_{dkC})]}{x_{dkC}} \right\}^{-1} && (4.60)
 \end{aligned}$$

Также это позволяет сделать вывод о том, что профиль концентрации для В реагента (Br^-) перестает зависеть от толщины диффузионного слоя, так как находится глубоко внутри него. Напротив, профиль концентрации С реагента (Br_2) и плотность максимального тока, заданные соотношениями (4.51) и (4.60), все еще зависят от параметра x_{dkC} . Это происходит из-за диффузии реагента С, образующегося в кинетическом слое в результате реакции конпропорционирования, (3.39), направленной как в сторону поверхности электрода, так и в объем раствора. Отношение соответствующих диффузионных потоков регулируется величиной параметра x_{dkC} , то есть отношением толщин диффузионного слоя для С реагента, z_{dC} , и кинетического слоя, z_{k} . Увеличение x_{dkC} приводит к уменьшению потерь реагента С, диффундирующего в объем раствора и усилению каталитического эффекта, что, в свою очередь, приводит к росту максимального тока j^{max} .

При еще бóльших значениях параметра x_{dkC} , $x_{\text{dkC}} > 6$, максимальный ток j^{max} становится сравнимым с величиной $j_{\text{H(OMH)}}^{\text{lim}}$, поскольку лимитирующей стадией процесса становится диффузия протонов из объема раствора к поверхности электрода, и условие «слабых токов» нарушается. Однако, несмотря на то, что для j^{max} это приближение становится неприменимо, для всех значений плотностей тока $j \ll j^{\text{max}}$, которые удовлетворяют условию $j \ll j_{\text{H(OMH)}}^{\text{lim}}$, выражения, полученные в рамках приближения остаются справедливы и в диапазоне больших значений x_{dkC} .

4.2.5 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя».

Другой набор приближенных аналитических решений можно получить для случая, когда толщина кинетического слоя намного меньше толщин диффузионных слоев для всех реагентов, в частности, минимальной из них, z_{dC} . В данном разделе под термином «толщина кинетического слоя» следует понимать величину z_{kj} , по смыслу определяющую толщину приэлектродной

области, внутри которой большая часть В реагента (Br^-), генерируемого на поверхности электрода, потребляется в результате реакции конпропорционирования (3.39). Более строгое определение для величины z_{kj} можно дать исходя из соотношения $z_{kj} \equiv [h(0)]^{-1}$.

В рамках приближения «слабых токов», при $J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \ll 1$ или $j \ll j_{\text{H(OMH)}}^{\text{lim}}$, этот параметр идентичен «толщине кинетического слоя», z_k , определяемой уравнением (4.42). Для гораздо более сильных плотностей тока, при $J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \sim 1$ или $j \sim j_{\text{H(OMH)}}^{\text{lim}}$, зависящая от величины j толщина z_{kj} растет по причине падения концентрации протонов в пределах кинетического слоя, что, приводит к уменьшению эффективной константы скорости реакции (3.39). Тем не менее, значение z_{kj} остается много меньше толщины диффузионного слоя для реагента С, z_{dC} .

Следует иметь в виду, что зависимость отношения этих величин, z_{dC}/z_{kj} экспоненциальна, так что приближение «тонкого кинетического слоя» начинает давать качественно верные результаты уже при $z_{\text{dC}}/z_{kj} \approx 3$, тогда как для количественного анализа в случае достаточно сильных токов это отношение должно удовлетворять условию $z_{\text{dC}}/z_{kj} \approx 6$.

Таким образом, можно сделать вывод, что приближение «тонкого кинетического слоя» применимо при выполнении условия $x_{\text{dKC}} \gg 1$. Отметим, что указанный диапазон, включает рассмотренный в предыдущем разделе случай «слабые токи – тонкий кинетический слой», для которого аналитические предсказания полученные в рамках обоих приближений совпадают друг с другом с хорошей точностью.

В рамках приближения «тонкого кинетического слоя», для некоторой величины плотности тока $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$, по аналогии с выводом соотношения (3.120), можно записать трансцендентное уравнение, позволяющее рассчитать соответствующую $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$ безразмерную толщину кинетического слоя $x_{kj} \equiv z_{kj}/z_k$:

$$x_{kj} = \frac{1}{2} x_{dkH} [1 - (1.2J_H^{OMH})^{-1}] + \frac{1}{2} \{x_{dkH}^2 (1 - (1.2J_H^{OMH})^{-1})^2 + x_{dkH} (1.2J_H^{OMH})^{-1}\}^{1/2}. \quad (4.61)$$

Величина x_{kj} определяет профили концентрации $b(x)$, согласно соотношениям:

$$b(x) \approx x_{kj} \exp\left(-\frac{x}{x_{kj}}\right) \left(1 - \exp\left[-\frac{2(x_{dkB}-x)}{x_{kj}}\right]\right), \quad b(0) \approx x_{kj},$$

$$b(x) \approx x_{kj} \exp\left(-\frac{x}{x_{kj}}\right), \quad b(0) \approx x_{kj}, \quad \text{для } x \leq 1 \quad (4.62)$$

Для нахождения профилей концентраций С и Н реагентов можно воспользоваться соотношениями (4.51).

Как было показано ранее, увеличение величины плотности тока, J_H^{OMH} , приводит к росту x_{kj} . Для значения максимального тока, $J_{OMH}^{H \max}$ или j^{\max} , а также соответствующей этому значению толщины кинетического слоя x_{kj}^{\max} или z_{kj}^{\max} (при фиксированных толщинах диффузионного слоя, x_{dkC} и x_{dkH}), по аналогии с выводом (3.124) и (3.125) можно вывести соотношения:

$$J_{OMH}^{H \max} \equiv \frac{j^{\max}}{j_{H(OMH)}^{\lim}} \approx \frac{5}{6} \left(1 - \frac{1}{x_{kj}^{\max}}\right) \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dkH}}\right)^{-1}, \quad (4.63)$$

$$x_{kj}^{\max} \equiv \frac{z_{kj}^{\max}}{z_k} = (2Y_2)^{-1} [Y_1 + (Dis)^{1/2}],$$

$$Y_2 = 1 + J_{CH}^{(OMH)} \frac{x_{dkC}}{x_{dkH}}, \quad Y_1 = 1 + \frac{x_{dkC}}{6} + J_{CH}^{(OMH)} x_{dkC},$$

$$Dis = \left(1 - \frac{x_{dkC}}{6}\right)^2 + 2J_{CH}^{(OMH)} x_{dkC} \left(1 + \frac{x_{dkC}}{6} - \frac{x_{dkC}}{3x_{dkH}}\right) + \left(J_{CH}^{(OMH)} x_{dkC}\right)^2 \quad (4.64)$$

Следует отметить, что увеличение x_{dkC} и x_{dkH} , например, при уменьшении частоты вращения дискового электрода, приводит к одновременному росту как величины x_{kj}^{\max} , так и J_H^{\max} .

4.2.6 Универсальные аналитические процедуры расчета

По аналогии с выводами раздела 4.1.6, существование промежуточной области значений для толщин диффузионного слоя реагентов, где справедливо приближение «слабые токи – тонкий кинетический слой» и полученные

аналитические выражения для основных характеристик системы совпадают для обоих рассмотренных выше приближений, позволяет выбрать границу, $x_{\text{dkc}} = x_{\text{dkc}}^*$, где x_{dkc}^* – любое число между 3 и 5.5), переключения между режимами «слабых токов» и «тонкого кинетического слоя», и предложить универсальную процедуру для приближенного вычисления всех характеристик системы, например, для величины максимального тока j^{max} :

$$\text{для } x_{\text{dkc}} \equiv \frac{z_{\text{dc}}}{z_k} < x_{\text{dkc}}^* \quad \text{расчет } j^{\text{max}} \text{ согласно (4.57)}$$

$$\text{для } x_{\text{dkc}} \equiv \frac{z_{\text{dc}}}{z_k} \geq x_{\text{dkc}}^* \quad \text{расчет } j^{\text{max}} \text{ согласно (4.63) и (4.64)} \quad (4.65)$$

4.2.7 Основные результаты

На рис. 4.7 показана зависимость основной характеристики системы, плотности максимального тока от частоты вращения дискового электрода, f . Кривая D рассчитана в рамках процедуры (4.65), принимая во внимание эффект разности между коэффициентами диффузии для основных реагентов. В целях сравнения на рис. 4.1 также приведены результаты расчета, выполненные в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии друг другу и, где согласно (4.1) и (4.42), $x_{\text{dk}} \equiv z_{\text{dH}}/z_k$ (кривая H), $x_{\text{dk}} \equiv z_{\text{dV}}/z_k$ (кривая B) и $x_{\text{dk}} \equiv z_{\text{dC}}/z_k$ (кривая C).

На рис. 4.7 а показана зависимость плотности максимального тока в пределах широкого диапазона частот, в частности, чтобы проиллюстрировать линейные зависимости по Левичу в интервалах очень высоких и очень низких частот вращения, где j^{max} ограничен соответствующими предельными диффузионными токами по С реагенту (Br_2) и Н реагенту (протонам), соответственно. На рис. 4.7 б показан частотный диапазон, где величина максимального тока наиболее резко меняет свое значение, в частности аномальная ветвь зависимости $j^{\text{max}}(f)$, для которой максимальный ток растет с уменьшением частоты вращения.

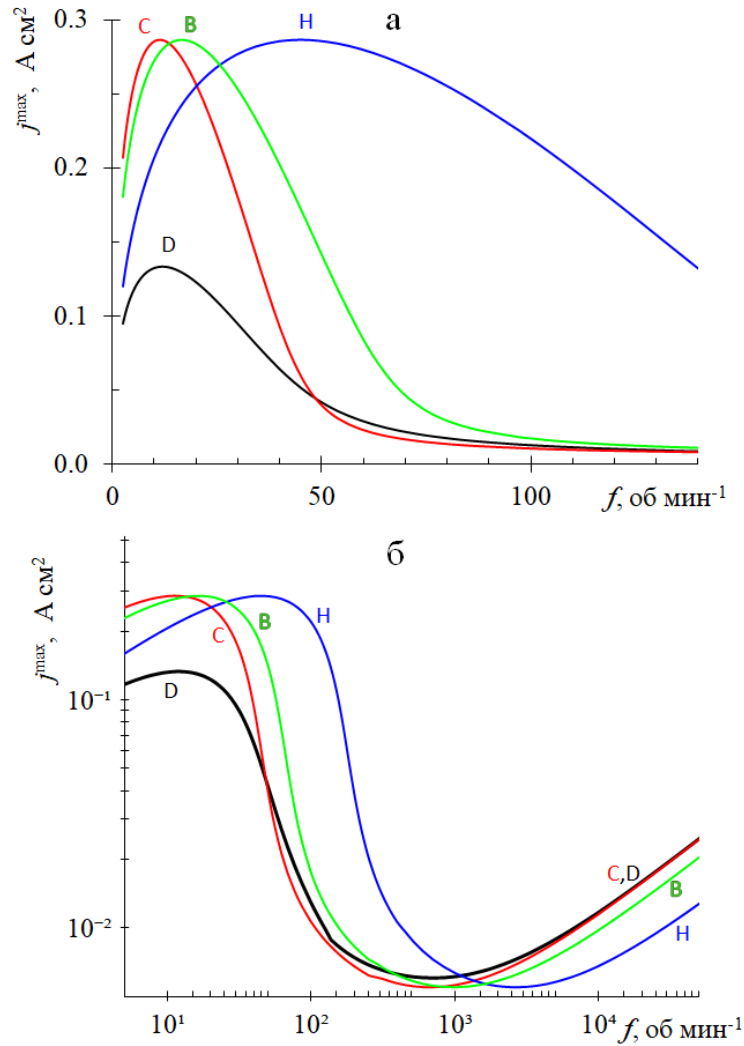


Рис. 4.7 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения f дискового электрода в линейных (а) и билогарифмических (б) координатах. На обоих графиках зависимость D рассчитана согласно процедуре (4.65), где $D_{\text{H}} = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{B}} = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{C}} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294]. Кривые H, B и C рассчитаны в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы, а именно: $D \equiv D_{\text{H}} = D_{\text{B}} = D_{\text{C}} = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая H); $D \equiv D_{\text{B}} = D_{\text{H}} = D_{\text{C}} = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая B); $D \equiv D_{\text{C}} = D_{\text{H}} = D_{\text{B}} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая C). Остальные параметры: $C^0 = 2.5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $H^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, избыток бромат-анионов ($A^0 \gg H^0$), $k = 4.8 (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Как видно из анализа поведения кривых В, С и Н в билогарифмических координатах (рис. 4.7 а), зависимости, обладая одинаковой формой, горизонтально сдвинуты относительно друг друга по оси частот вращения дискового электрода. Следует отметить, что величина этого сдвига значительно превышает величину логарифма для отношения соответствующих толщин диффузионного слоя, равное, например, для Н и С кривых: $\log \frac{z_{dH}}{z_{dC}} = \log 2$. Чтобы обосновать полученный результат, следует вспомнить, что в рамках модели Нернста соответствующая безразмерная зависимость плотности максимального тока $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$ от параметра x_{dkc} , - универсальна при фиксированном значении $J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})}$. Если в формуле Левича (4.1) используются различные значения коэффициентов диффузии для формализации связи между x_{dk} и f , то одно и то же значение x_{dk} отвечает фиксированной разнице между значениями $\log f$, например, $2 \log(D_{\text{H}}/D_{\text{C}})^{\frac{1}{3}} = 2 \log x_{\text{dkH}}/x_{\text{dkC}} \approx 2 \log 2$ для реагентов Н и С, тогда как величина $j_{\text{H(ОМН)}}^{\text{lim}}$ остается постоянной, так как определяется лишь параметром x_{dk} . В диапазоне чрезвычайно высоких и низких частот, где максимальная плотность тока, j^{max} , близка к предельным диффузионным токам по Н и С реагентам, коэффициент уменьшается в два раза, например, вертикальный сдвиг для фиксированного значения f составляет $\log(D_{\text{H}}/D_{\text{C}})^{\frac{1}{3}} = \log x_{\text{dkH}}/x_{\text{dkC}} \approx \log 2$ для реагентов Н и С.

Кривая D на рисунке 4.7 а на качественном уровне демонстрируют ту же форму зависимости, что и кривые Н, В и С, то есть все неожиданные предсказания для зависимости $j^{\text{max}}(f)$, сделанные в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста, справедливы и для ОМН: наличие двух контролируемых диффузией режимов в области высоких и низких частот, а также минимума и максимума для зависимости максимального тока, между которыми существует аномальный участок, где плотность тока растет с уменьшением интенсивности конвективного перемешивания. В то же время ни одна из кривых, отвечающих традиционной модели Нернста, кривых В, С или Н

не в состоянии воспроизвести эффект различных толщин диффузионных слоев для многокомпонентной системы, иллюстрируемый поведением кривой D. Так, в области высоких частот, соответствующих слабым токам, кривая D наиболее близка к зависимости C, что обосновывается в разделе 4.1.4 тем обстоятельством, что в таком режиме только значение толщины диффузионного слоя z_{dC} для C реагента оказывает влияние на величину плотности тока в системе. Для более низких частот максимальная плотность тока становится сравнима с $j_{H(OMH)}^{lim}$, так что значение j^{max} , в соответствии с выводами раздела 4.1.5, начинает зависеть одновременно от z_{dC} и z_{dH} , которые значительно различаются. В частности, для диапазона чрезвычайно низких частот, максимальный ток стремится к величине $j_{H(OMH)}^{lim}$ что приводит к близости кривых D и H (этот интервал не достигнут даже на рис. 4.7 a). В диапазоне частот, соответствующем аномальной ветви зависимости $j^{max}(f)$, а также ее максимуму, ключевую роль для реагента C играет параметр x_{dkC} , согласно (4.64), однако амплитуда j^{max} сильно зависит от значения x_{dkH} , определяющего величину $j_{H(OMH)}^{lim}$. В результате форма кривой D в указанном диапазоне частот (рис. 4.7б) напоминает кривую C, но с общим уменьшающим амплитуду графика коэффициентом, равным $x_{dkC}/x_{dkH} \approx 0.5$.

На рис. 4.8 показаны профили концентраций для промежуточного значения толщин диффузионного слоя (сравнимого с толщиной кинетического слоя для слабых токов, z_k), а именно: $x_{dkH} \equiv z_{dH}/z_k = 4$, $x_{dkB} \equiv z_{dB}/z_k = 2.4$, $x_{dkC} \equiv z_{dC}/z_k = 2$. Как и на рис. 4.7, кривая D на рис. 4.8 отражает эффект разности для толщин диффузионного слоя, тогда как линии H, B и C рассчитываются для совпадающих между собой значений толщины диффузионного слоя для разных реагентов, $x_{dkH} = x_{dkB} = x_{dkC}$.

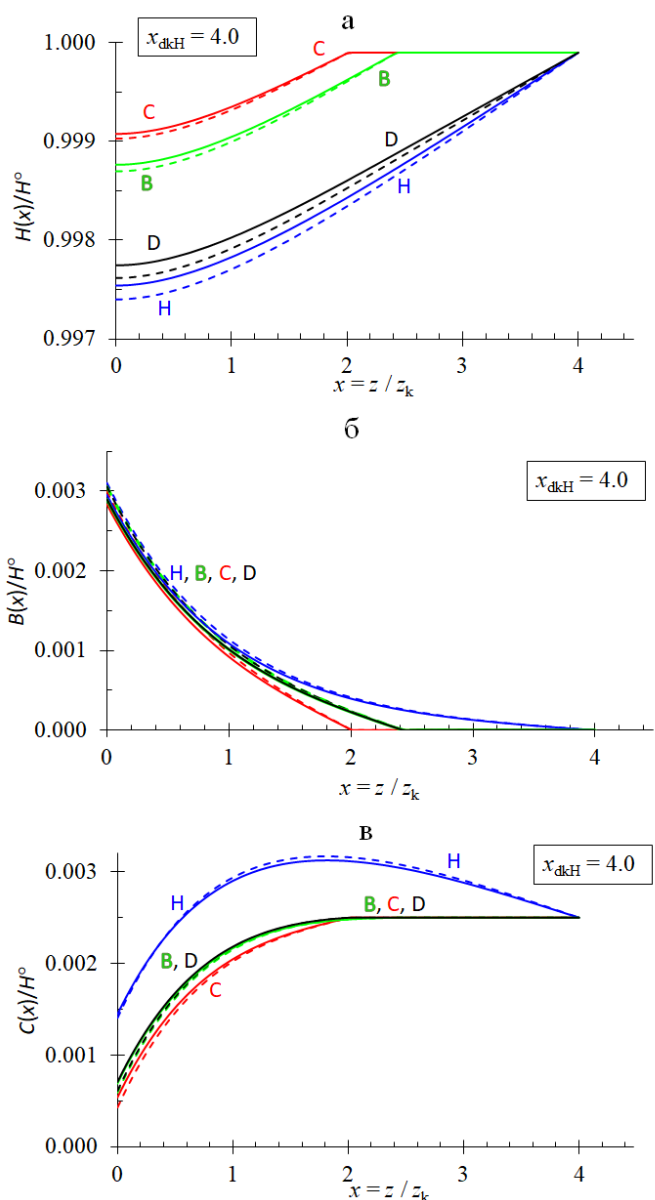


Рис. 4.8 – Безразмерные профили концентрации (а) $H(x)/H^0$, (б) $B(x)/H^0$ и (в) $C(x)/H^0$, рассчитанные для набора параметров ($D_A, D_B, D_C, C^0, H^0, k$), совпадающего с рис. 4.7. Зависимость D рассчитана согласно процедуре (4.65), кривые H, B и C – в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы, аналогично рис. 4.7. Все профили концентраций рассчитаны для одинаковой плотности тока, $j = 5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, и частоты вращения $f = 396 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающих значениям параметров: $x_{dkH} = 4, x_{dkB} = 2.4, x_{dkC} = 2.0$. Пунктирные кривые отвечают расчету в рамках приближения «слабых токов», сплошные – приближения «тонкого кинетического слоя».

Кроме того, расчеты всех указанных зависимостей для каждой концентрации были выполнены как в рамках приближения «слабых токов» (пунктирные линии на рис. 4.8), так и в рамках приближения «тонкого кинетического слоя» (сплошные линии на рис. 4.8). Легко видеть, что прогнозы обоих приближенных подходов для каждой из зависимостей очень близки между собой, в соответствии с анализом, выполненным в рамках режима «слабые токи – тонкий кинетический слой».

Напротив, следует отметить значительное различие между кривыми В, С, Н и D для одного и того же профиля концентрации. В целом, зависимость D наиболее близка к кривой Н для профиля $H(z)$, кривой В для профиля $V(z)$ и кривой С для профиля $C(z)$. Таким образом, можно сделать вывод о том, что невозможно выбрать универсальную толщину диффузионного слоя z_d , такую, чтобы одновременно описать поведение для профилей концентрации всех реагентов системы.

Такой же анализ для пространственных профилей концентрации представлен на рис. 4.9. Кривые на рис. 4.9 *а, б* и *в* соответствуют гораздо более высокой частоте, а следовательно отвечают меньшим значениям толщин диффузионного слоя, $x_{dkH} = 2$, $x_{dkB} = 1.2$, $x_{dkC} = 1$, для которых применимо приближение «слабых токов».

Поскольку даже максимальный ток в этом случае очень мал по абсолютной величине (см. рис. 4.7), то падение концентрации реагента Н внутри диффузионного слоя практически отсутствует. Поведение профиля $V(z)$ для В реагента близко к линейному, в отличие от его экспоненциального уменьшения, справедливого при больших значений z_{dB} (см. рис. 4.8 *б* и 4.9 *д*). Аналогично В реагенту, профиль $C(z)$ также ведет себя практически линейно.

Как и для случая на рис. 4.8, зависимость D на рис. 4.9 *а, б* и *в* наиболее близка к кривой Н для профиля $H(z)$, кривой В для профиля $V(z)$ и кривой С для профиля $C(z)$.

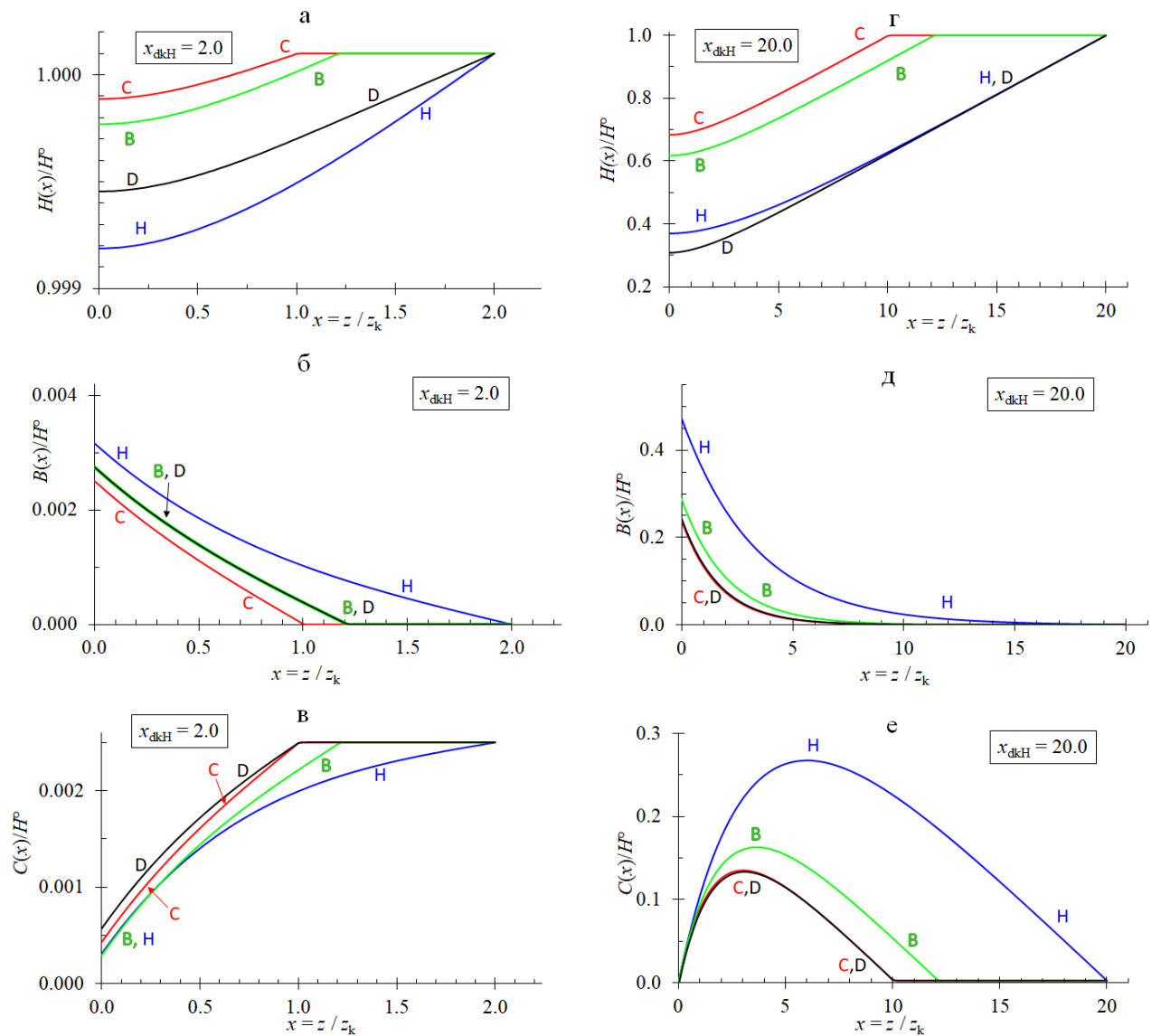


Рис. 4.9 – Безразмерные профили концентрации (а и г) $H(x)/H^0$, (б и д) $B(x)/H^0$ и (в и е) $C(x)/H^0$. Обозначения аналогичны рис. 4.8, набор параметров – рис. 4.7 за исключением следующего: для графиков (а, б, в) плотность тока, $j = 5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, частота вращения $f = 1600 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающие значениям параметров $x_{dkH} = 2, x_{dkB} = 1.2, x_{dkC} = 1$, расчет в рамках приближения «слабых токов»; для графиков (г, д, е) плотность тока, $j = 0.2 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, частота вращения $f = 16 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, отвечающие значениям параметров $x_{dkH} = 20, x_{dkB} = 12, x_{dkC} = 10$, расчет в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

Расчеты на рис. 4.9 z , d и e проведены для более низкой частоты, так что толщина диффузионного слоя здесь намного больше, чем кинетического, а именно, $x_{dkH} = 20$, $x_{dkB} = 12$, $x_{dkC} = 10$. Случай отвечает высокой плотности тока, сравнимой с величиной предельного диффузионного тока по протонам. Поэтому концентрация протонов (профиль $H(z)$) внутри диффузионного слоя значительно меняется, а поведение зависимости D на полуколичественном уровне лучше остальных воспроизводит кривая H , которая соответствует более протяженному диффузионному слою для протонов. Для B реагента профиль $B(z)$, задаваемый кривой D , обладает характерной экспоненциальной формой, которая достаточно хорошо воспроизводится кривыми C и (несколько хуже) B . Профиль $C(z)$ для C реагента обладает максимумом в пределах внешней части кинетического слоя, типичным для режима «тонкого кинетического слоя». Причина образования максимума для зависимости $C(z)$ – диффузия реагента C , генерируемого в результате реакции (3.39) конпропорционирования в этой области, в двух противоположных направлениях – к поверхности электрода и в объем раствора. Как и в случае меньших значений x_{dkC} поведение зависимости D наилучшим образом воспроизводит кривая C .

Как и в случае с рис. 4.8, из анализа рис. 4.9 можно заключить, что задать универсальный параметр толщины диффузионного слоя z_d , который бы позволил на количественном уровне предсказать поведение профилей концентрации одновременно для всех реагентов системы, нельзя.

4.2.8 Сравнение аналитических предсказаний и результатов численного моделирования для обобщенной модели Нернста

При решении той же задачи численными методами был использован, представленный в разделе 4.1.8 алгоритм вычислений на языке Фортран с использованием метода Рунге-Кутты и итерационной процедуры, переработанный для процедуры численного интегрирования системы уравнений (4.44) для безразмерных переменных с учетом граничных условий ((4.45) и (4.46), а также соотношений (4.51) [315]. С помощью данного алгоритма были

найжены все характеристики системы для набора соответствующих входных параметров.

Полученные таким образом профили концентраций основных компонентов системы были сопоставлены с их расчетами по приближенным аналитическим формулам, полученным в разделах 4.2.4 и 4.2.5.

Результаты сравнительного анализа показывают, что в наиболее простом случае достаточно высоких частот вращения ВДЭ, когда толщины диффузионных слоев сопоставимы с толщиной кинетического слоя, x_{dkH} , x_{dkB} , $x_{dkC} \ll 5.5$, для расчета профилей концентрации можно использовать приближение «слабых токов», которое демонстрирует прекрасное согласие с численными результатами, что не является неожиданным в силу заведомого выполнения условия $J_{омн}^{H \max} \ll 1$ для любой величины $J_{омн}$ для указанного интервала толщин диффузионных слоев.

Более интересен анализ, при дальнейшем увеличении толщин диффузионных слоев, для интервала (x_{dkH} , x_{dkB} , $x_{dkC} \gg 1$), отвечающий согласно разделу 4.2.5, приближению «тонкого кинетического слоя» и резкому росту величины плотности тока в системе с уменьшением частоты вращения ВДЭ, т.е. при увеличении параметров x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} до значений выше критического значения ($x_{dkC}^{крит} \approx 6$). Предсказания для профилей концентраций, которые получены как численно, так и аналитически (с использованием приближенных формул, выведенных в разделе 4.2.5), сопоставлены на рис. 4.10 для максимальных токов ($J_H^{омн} = J_{омн}^{H \max}$). Наблюдается хорошее согласие между соответствующими распределениями концентраций, особенно при $x_{dkH} = 8$, (см. вставку на рис. 4.10).

Для еще большего значения этого параметра ($x_{dkH} = 30$, основной график на рис. 4.10) можно отметить небольшие расхождения для профилей $B(z)$ и $C(z)$ при промежуточных значениях координаты $x/x_{dkH} = z/z_{dkH}$, тогда как вблизи обеих границ диффузионного слоя согласие остается очень хорошим. Это расхождение обусловлено нарушением приближения постоянства концентрации

протонов внутри кинетического слоя, в полной аналогии с соответствующими рассуждениями для случая избытка кислоты, см. раздел 4.1.8.

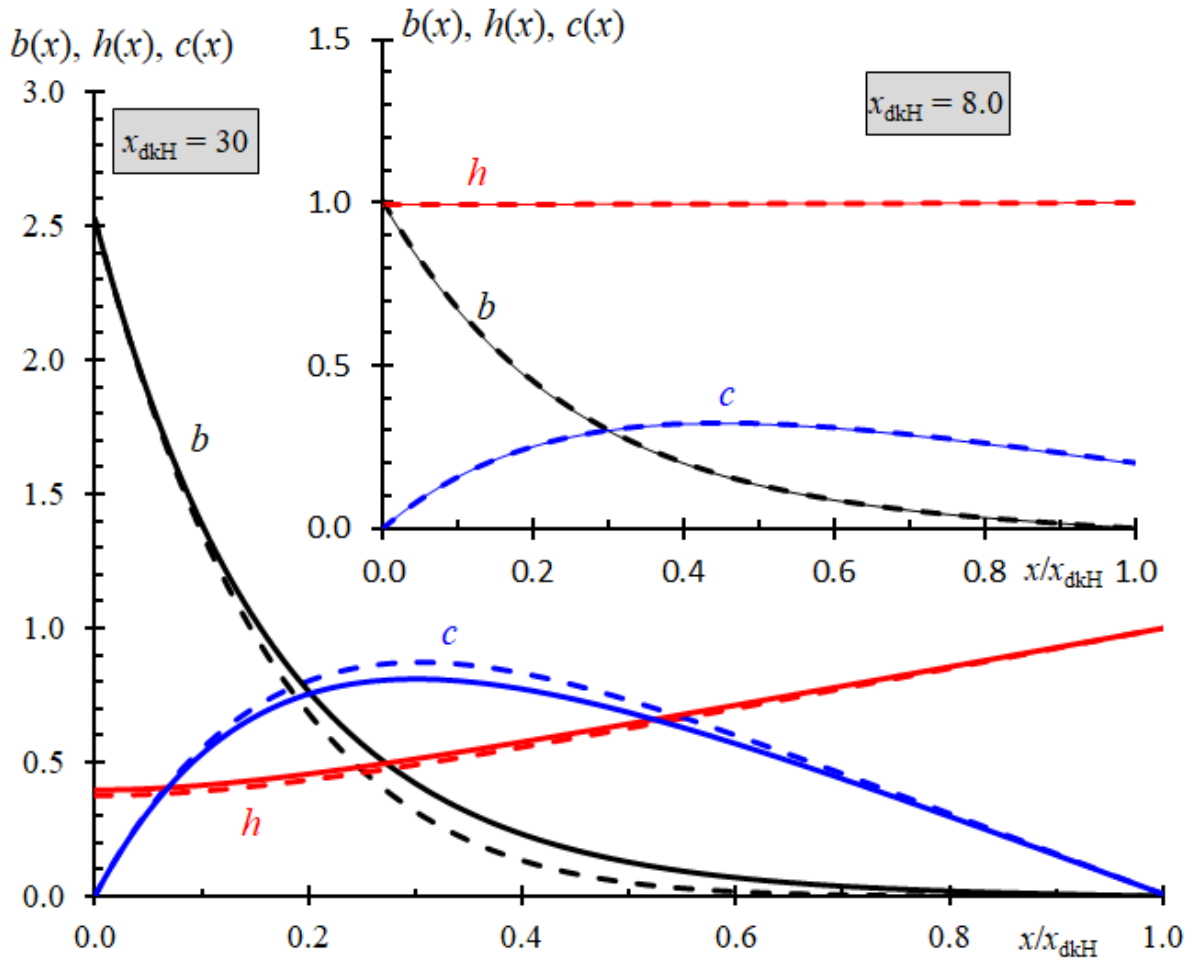


Рис. 4.10 – Безразмерные профили концентраций $h(x)$, $b(x)$ и $c(x)$ для $x_{dkH} = 8$ (вставка) и $x_{dkH} = 30$ (основной график) при $J_H^{OMH} = J_{OMH}^{H \max}$, рассчитанные численно (сплошные кривые) или аналитически (пунктирные кривые, расчеты по процедуре (4.65)). Набор параметров совпадает с параметрами для рис. 4.7

На рис. 4.11 показана зависимость (безразмерного) максимального тока $J_{OMH}^{H \max}$ в зависимости от отношения толщины диффузионного и кинетического слоев x_{dkH} для ОМН, учитывающей отличные друг от друга толщины x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} , в сравнении со случаем традиционной модели неподвижного слоя Нернста, когда параметр выбран одинаковым $x_{dk} = x_{dkH} = x_{dkB} = x_{dkC}$.

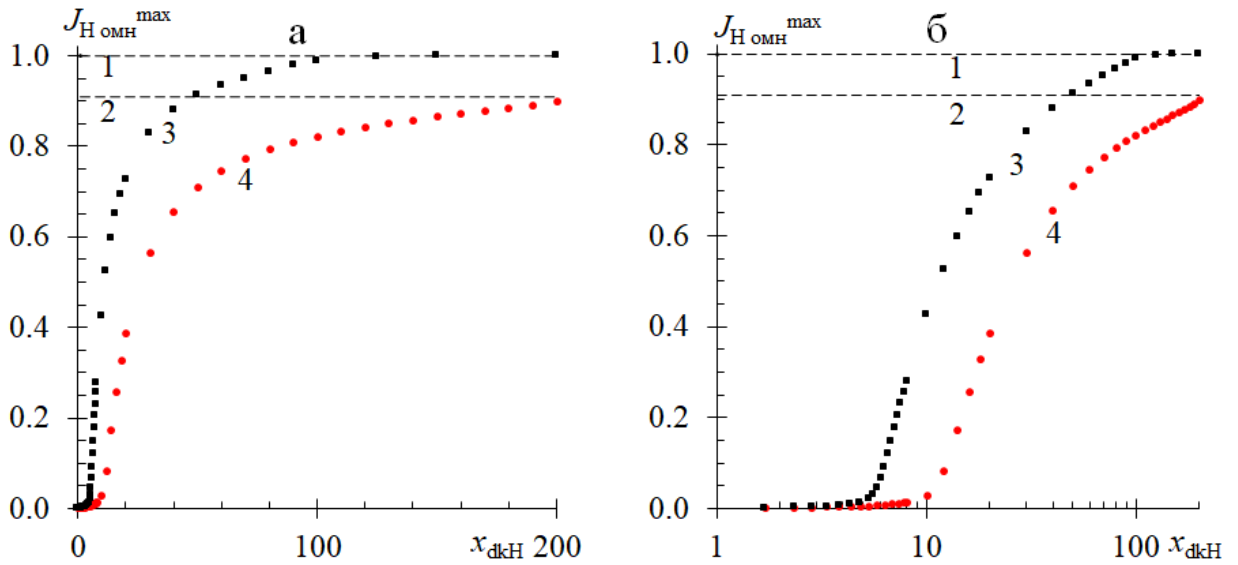


Рис. 4.11 – Зависимости максимальной плотности тока в безразмерных координатах J_{OH}^{max} от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев $x_{dkH} = z_{dH}/z_k$, рассчитанные численно для систем с избытком бромат-анионов ($J_{CH}^{(OH)} = 6 \cdot 10^{-4}$): при едином для всех реагентов $x_{dk} = x_{dkH} = x_{dkB} = x_{dkC}$, (совокупность точек 3); при x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} , определенных согласно (4.1) с соответствующими коэффициентами диффузии, различными для различных реагентов (совокупность точек 4). С ростом x_{dkH} совокупности точек 3 и 4 стремятся к предельным значениям $J_{OH}^{max} \approx 1$ (прямая 1) и $J_{OH}^{max} \approx 0.91$ (прямая 2), соответственно

С ростом x_{dkH} зависимости $J_{OH}^{max}(x_{dkH})$ стремятся к предельным значениям. Напомним, что в системе из-за протекания химической реакции на поверхности электрода образуется В реагент, для которого определен кинетический слой толщиной z_{kj} . Эта величина, вообще говоря, различна для случаев отличных друг от друга x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} и случая $x_{dk} = x_{dkH} = x_{dkB} = x_{dkC}$. Следовательно, различаются и соответствующие предельные значения (безразмерного) максимального тока J_{OH}^{max} для указанных случаев.

Обобщая результаты сравнения численных данных и аналитических предсказаний, можно сделать вывод, что предложенный численный алгоритм

расчета позволяет корректно находить решение для любого набора параметров системы, а также, что выведенные в разделах 4.2.4 и 4.2.5 приближенные выражения для всех характеристик системы справедливы в областях своей применимости. Следует отметить, что для режима сильных токов (сопоставимых при интенсивности с предельным диффузионным током для протонов), численные расчеты (основной график на рис. 4.10) подтверждают корректность предсказаний аналитической теории для профиля концентрации протонов, а также для профилей концентраций бромид-аниона и брома при достаточно малых и достаточно больших расстояниях от поверхности электрода. В то же время для этих двух концентраций наблюдается заметное расхождение аналитических и численных расчетов в промежуточном интервале расстояний (во внешней части кинетического слоя) из-за нарушения аналитического приближения о постоянстве концентрации протонов внутри кинетического слоя, так что аналитическая теория может служить только для анализа качественного вида этих профилей. Отметим, что выводы, сделанные для случая избытка бромат-анионов находятся в полной аналогии с соответствующими выводами, сделанными ранее для случая избытка кислоты, см. раздел 4.1.8.

4.3 Конвективно-диффузионный транспорт при электровосстановлении бромат-аниона в стационарных условиях на вращающемся дисковом электроде. ЕС'' механизм при избытке кислоты

4.3.1 Описание системы

Как традиционная модель неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2), так и обобщенная модель слоя Нернста (ОМН) являются приближенными теориями, симулирующими перенос компонентов раствора посредством комбинации конвективных и диффузионных механизмов. В общем случае, в процессы транспорта реагентов в системе может давать вклад еще и миграционный механизм переноса, но при наличии в растворе избытка протонов (или избытка бромата), соответствующий компонент фактически играет роль фонового

электролита (несмотря на его участие в реакции конпропорционирования (3.39)), присутствие которого позволяет пренебречь миграционным вкладом.

Ввиду равнодоступности поверхности вращающегося дискового электрода все профили концентраций зависят лишь от одной пространственной координаты z , нормальной к поверхности электрода. Напротив, поле скоростей течения раствора $V(r)$, вызываемое вращением электрода, имеет сложную трехмерную картину. В результате распределение концентраций основных компонентов (А реагент, BrO_3^- , В реагент, Br^- , и С реагент, Br_2) с учетом конвекции, диффузии и кинетики химической реакции внутри раствора определяется при избытке кислоты ($H^0 \gg A^0 \gg C^0$) в стационарных условиях уравнениями:

$$\begin{aligned} D_A \frac{d^2 A}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dA}{dz} + V(z), \\ D_B \frac{d^2 B}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dB}{dz} + 5V(z), \\ D_C \frac{d^2 C}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dC}{dz} - 3V(z), \end{aligned} \quad (4.66)$$

где скорость реакции конпропорционирования $V(z)$ определена согласно (4.6), а нормальная составляющая скорости $v_z(z)$ определяется согласно приближению Левича [271]:

$$v_z(z) \cong -\alpha z^2, \quad \alpha \cong 0.51 \Omega^{1.5} / \nu^{0.5}. \quad (4.67)$$

В соотношении (4.67), величины Ω и ν определены согласно (4.1).

Асимптотически далеко от поверхности электрода величины концентраций принимают свои объемные значения:

$$A(z) \rightarrow A^0, \quad B(z) \rightarrow 0, \quad C(z) \rightarrow C^0, \quad A^0 \gg C^0, \quad z \rightarrow \infty. \quad (4.68)$$

На поверхности электрода соотношения баланса между плотностью катодного тока j и диффузионными потоками компонентов имеют вид:

$$\frac{dA(z)}{dz} = 0, \quad \frac{j}{F} = 2D_C \frac{dC(z)}{dz} = -D_B \frac{dB(z)}{dz}, \quad j \geq 0, \quad \text{для } z = 0. \quad (4.69)$$

4.3.2 Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде

Ввиду большого числа параметров системы в целях упрощения и удобства аналитические выкладки предлагаемого ниже анализа представлены в обезразмеренном виде. При этом, наиболее важные формулы также приведены и в размерной форме. Процедура обезразмеривания полностью аналогична использованной ранее в разделе 4.1.3, поэтому здесь, для краткости изложения, опущена.

В безразмерном виде уравнения (4.66) можно записать в виде:

$$\begin{aligned}\frac{d^2a}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkA}}^3}\right)x^2 \frac{da}{dx} + \frac{J_{\text{омн}}}{x_{\text{dkA}}} a(x)b(x) \\ \frac{d^2b}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkB}}^3}\right)x^2 \frac{db}{dx} + a(x)b(x) \\ \frac{d^2c}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkC}}^3}\right)x^2 \frac{dc}{dx} - 0.6 a(x)b(x),\end{aligned}\quad (4.70)$$

где $\alpha^0 = \alpha z_{\text{dA}}^3 / D_{\text{A}} \cong 2.13$. Причина тождественности процедур обезразмеривания для обобщенной модели Нернста и конвективно-диффузионной задачи будет обоснована ниже, в ходе сравнительного анализа результатов, полученных для этих двух задач.

Граничные условия, соответствующие (4.68) и (4.69), примут вид:

$$a(x) \rightarrow 1, \quad b(x) \rightarrow 0, \quad c(x) \rightarrow c^0 \equiv \frac{C^0 D_{\text{CF}}}{jz_{\text{k}}} = \frac{x_{\text{dkC}} J_{\text{CA}}^{(\text{омн})}}{2J_{\text{омн}}} \quad \text{для } x \rightarrow \infty, \quad (4.71)$$

$$\frac{da(x)}{dx} = 0, \quad \frac{db(x)}{dx} = -1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = \frac{1}{2} \quad \text{для } x = 0, \quad (4.72)$$

Этот набор уравнений и граничных условий содержит (кроме безразмерных профилей концентрации) несколько параметров:

- Отношение предельных диффузионных токов для С реагента (Br_2) и А реагента (BrO_3^-), $J_{\text{CA}}^{(\text{омн})}$, определенного согласно (4.13). Его значение систематически предполагают очень малым (обычно, $J_{\text{CA}}^{(\text{омн})} \leq 10^{-3}$), так как в объеме раствора Br_2 содержится в следовых количествах.

- Параметры, x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} , определенные формулами (4.12), как отношения толщины индивидуального диффузионного слоя для

соответствующего реагента, z_{dA} , z_{dB} , z_{dC} , к толщине кинетического слоя z_k (в приближении «слабых токов»). Поскольку указанные параметры зависят как от частоты ВДЭ, так и от состава раствора, значения x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} могут меняться в очень широких пределах, оставаясь при этом сопоставимыми друг с другом с учетом (4.3).

- Безразмерная плотность тока $J_{омн}$, определяемая соотношением 4.13), которая представляет собой внешний параметр для гальваностатической постановки задачи. Диапазон возможных значений $J_{омн}$ ограничен максимальной плотностью тока $J_{омн}^{max}$, определяемой в рамках предположения о неотрицательности концентраций всех реагентов в любой точке пространства, за исключением условия тождественности нулю для поверхностной концентрации реагента С, (4.19), $C(0) = 0$.

В целях упрощения восприятия на рис. 4.12 предоставлена плоскость в координатах x_{dkA} , $J_{омн}$, в линейном и билогарифмическом масштабах, на основе расчетов, выполненных для модели неподвижного слоя Нернста, см. раздел 3.2. Сплошная линия отвечает зависимости безразмерной максимальной плотности тока, $J_{омн}^{max}$ от параметра x_{dkA} . Области, закрашенные цветами, отвечают всем возможным значениям $J_{омн}$, удовлетворяющим условию неотрицательности для концентраций основных реагентов.

Горизонтальные и вертикальные серые прямые иллюстрируют границы соответствующих режимов: «слабые токи» – область (1), раздел 4.3.3; «тонкий кинетический слой» - область (2), раздел 4.3.4, и область (1+2), где оба режима применимы и эквивалентны.

Последующий итерационный анализ основан на предложенном ранее наборе приближений, позволяющих получить аналитические решения для основных характеристик системы. В качестве нулевого приближения выражение для профиля концентрации А реагента (BrO_3^-) предлагается из эвристических соображений, что позволяет записать и решить дифференциальное уравнение второго порядка для В реагента (Br^-), чтобы затем получить приближенные

профили концентраций для двух других реагентов, А и С, используя соотношения, связывающие профили реагентов между собой. Такой подход возможно реализовать в двух случаях – для режима «слабых токов» и режима «тонкого кинетического слоя». Совместно они охватывают всю область возможных значений параметров системы целиком (см. рис. 4.12).

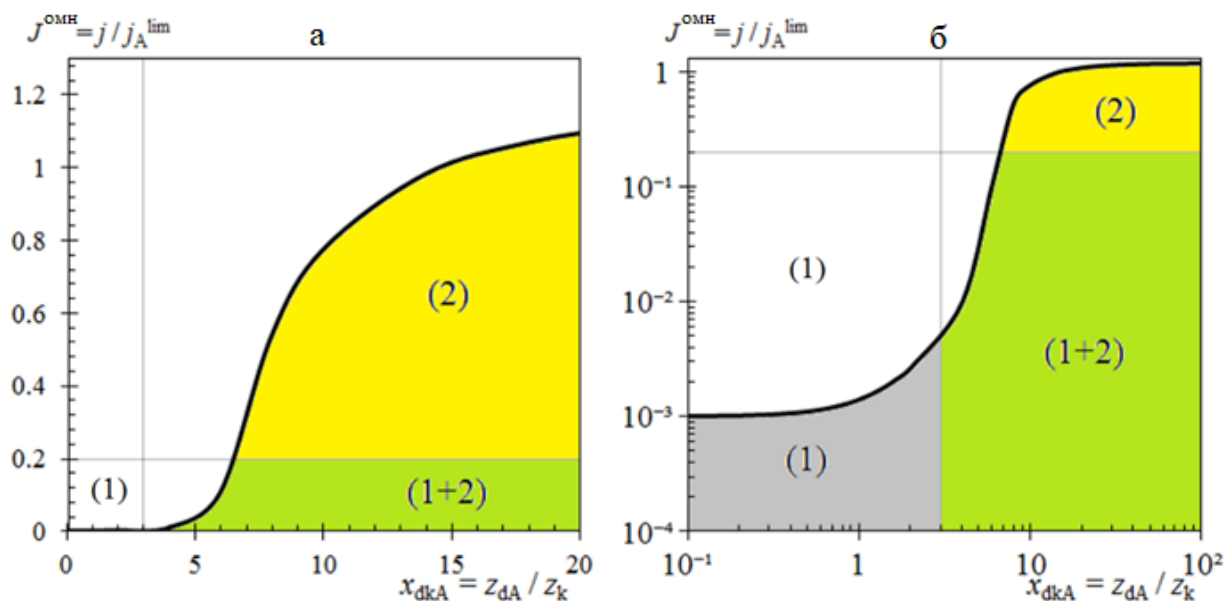


Рис. 4.12 – Интервалы возможных значений безразмерного тока, $J_{\text{OMH}} = j/j_{\text{A(отн)}}^{\text{lim}}$, при различных значениях параметра $x_{\text{dkA}} = z_{\text{dA}}/z_{\text{k}}$, которые ограничены линией нулевого тока, $J_{\text{OMH}} = 0$ и его максимальным значением $J_{\text{OMH}} = J_{\text{OMH}}^{\text{max}}$. (а) линейные координаты; (б) билогарифмические ординаты. Горизонтальные и вертикальные серые линии показывают границы режимов. Область (1): «режим слабых токов» (для малых и средних значений x_{dkA} ; $J_{\text{OMH}} \ll 1$). Область (2): «режим тонкого кинетического слоя» (для сильных токов, $x_{\text{dkA}} \gg 1$, $J_{\text{OMH}} \sim 1$). Область (1 + 2): «слабые токи – тонкий кинетический слой» (для средних и больших значений $x_{\text{dkA}} \gg 1$; слабых токов $J_{\text{OMH}} \ll 1$). Цветные части этих областей отвечают совокупности возможных значений безразмерной плотности тока J_{OMH} для соответствующих значений x_{dkA} .

$$\text{Параметр } J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})} = 10^{-3}$$

4.3.3 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»

Плотность тока в случае «слабых токов» считается достаточно низкой, $J_{\text{отн}} \ll 1$ или $j \ll j_{A(\text{отн})}^{\text{lim}}$, поэтому потребление А реагента (BrO_3^-) в ходе реакции конпропорционирования (3.39), не приводит к заметному изменению его концентрации, значение $a(x)$ близко к 1, и в качестве нулевого приближения для А реагента можно использовать $a(x) \equiv 1$.

Тогда уравнение для $b(x)$, в рамках приближения первого порядка, принимает вид:

$$\frac{d^2b}{dx^2} = -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkB}}^3}\right)x^2 \frac{db}{dx} + b(x) \quad (4.73)$$

с граничными условиями, определяемыми (4.71) и (4.72).

В работе [316] показано, что: (а) существует лишь одно решение для $b(x)$ для любого положительного значения x_{dkB} ; (б) это решение всюду ($0 < x < \infty$) положительно и представляет собой монотонно убывающую функцию x ; (в) его производная отрицательна в том же диапазоне и ее абсолютное значение также – монотонно убывающая функция x ; (г) вторая производная d^2b/dx^2 положительна в указанном диапазоне.

В пределах того же, первого, порядка приближения концентрации остальных реагентов удовлетворяют линейным неоднородным уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{d^2a}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkA}}^3}\right)x^2 \frac{da}{dx} + \frac{J_{\text{омн}}}{x_{\text{dkA}}} b(x), \\ \frac{d^2c}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkC}}^3}\right)x^2 \frac{dc}{dx} - 0.6 b(x), \end{aligned} \quad (4.74)$$

с граничными условиями, определяемыми (4.71) и (4.72).

Они представляют собой линейные уравнения первого порядка относительно производных $da(x)/dx$ или $dc(x)/dx$, так что можно получить их решения:

$$a(x) = 1 - \frac{J_{\text{омн}}}{x_{\text{dkA}}} I_2(x, x_{\text{dkA}}), \quad c(x) = c^0 - 0.5I(x, x_{\text{dkC}}) + 0.6I_2(x, x_{\text{dkC}}), \quad (4.75)$$

где соответствующие интегралы определены как:

$$\begin{aligned}
I(x, x_{dk}) &= \int_x^\infty \exp\left[-\left(\frac{\alpha^\circ}{3}\right)\left(\frac{x_1}{x_{dk}}\right)^3\right] dx_1, \quad \text{причем } I(0, x_{dk}) = x_{dk}, \\
I_2(x, x_{dk}) &= \int_x^\infty I_1(x_1, x_{dk}) \exp\left[-\left(\frac{\alpha^\circ}{3}\right)\left(\frac{x_1}{x_{dk}}\right)^3\right] dx_1 \\
I_1(x, x_{dk}) &= \int_0^x b(x_1) \exp\left[\left(\frac{\alpha^\circ}{3}\right)\left(\frac{x_1}{x_{dk}}\right)^3\right] dx_1.
\end{aligned}
\tag{4.76}$$

Поскольку для любого значения x_{dkB} решение уравнения (4.73) для $b(x)$ положительно во всем диапазоне, $x > 0$, интегралы (4.76) - также положительны, так что отклонение от единицы в сторону меньших значений величины $a(x)$ линейно возрастает с ростом J_{OMH} , при этом максимальная величина отклонения отвечает $a(0)$. Тогда условие режима «слабого тока»: $1 - a(0) \ll 1$ определяет интервал значений безразмерной плотности тока J_{OMH} , где можно использовать аналитические выражения, полученные в рамках этого раздела. Исходя из вида решения первого порядка для $a(0)$, согласно (4.75), условие применимости полученных выражений для концентрационных профилей принимает вид:

$$J_{OMH} \ll x_{dkA} [I_2(0, x_{dkA})]^{-1}, \tag{4.77}$$

Как было продемонстрировано ранее для моделей неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2) и ОМН (см. раздел 4.2) для каждого значения параметров системы $J_{CA}^{(OMH)}$, x_{dkA} , x_{dkB} и x_{dkC} существует интервал положительных значений J_{OMH} , для которых все распределения концентраций положительны во всем диапазоне x (рис. 4.12), который ограничен сверху величиной максимального тока J_{OMH}^{max} , отвечающей условию $c(0) = 0$. Ниже будет показано, что те же результаты справедливы и для предлагаемой теории конвективно-диффузионного переноса.

Следует подчеркнуть, что это ограничение, налагаемое на возможный диапазон значений J_{OMH} , не зависит от условия применимости приближенной схемы расчета, например, (4.77), для режима «слабых токов», и в некоторых случаях это дополнительное ограничение сверху является более сильным, чем

условие применимости соответствующего аналитического приближения: см. область (1) для режима «слабых токов» на рис. 4.12 и анализ ниже. В таком случае условие $J_{\text{омн}} < J_{\text{омн}}^{\text{max}}$, определяет диапазон возможных значений $J_{\text{омн}}$, для которых аналитические выражения, полученные в рамках соответствующего приближения, справедливы.

Рассмотрим несколько диапазонов параметров x_{dkA} , x_{dkB} и x_{dkC} , для которых можно упростить полученные выше общие соотношения. Если значения указанных параметров сравнимы с 1, x_{dkA} , x_{dkB} , $x_{\text{dkC}} \sim 1$, то есть толщины кинетического и диффузионного слоев сопоставимы, то интеграл в выражении (4.77) сходится и не содержит ни малых, ни больших параметров, так что имеет порядок 1, а условие «слабых токов» преобразуется к виду (см. горизонтальную прямую на рис. 4.12):

$$J_{\text{омн}} \ll 1, \quad (4.78)$$

Условие неотрицательности концентрации Br_2 приводит к еще одному ограничению сверху, налагаемому на значения $J_{\text{омн}}$. Поскольку оба интеграла в выражении (4.75) для $c(x)$ положительны, сходятся и стремятся к нулю при больших значениях x , эти интегралы имеют порядок 1 для $x_{\text{dkC}} \sim 1$. Следовательно, минимальное значение $c(x)$ может быть равно только нулю, если его постоянный член, $c^0 \sim 1$. В силу своего определения согласно (4.71), это означает, что максимальная плотность тока, $J_{\text{омн}}^{\text{max}}$ сопоставима с величиной $J_{\text{CA}}^{(\text{омн})}$:

$$J_{\text{омн}}^{\text{max}} = \frac{j_{\text{A(омн)}}^{\text{max}}}{j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}}} \sim J_{\text{CA}}^{(\text{омн})} \ll 1, \quad j^{\text{max}} \sim j_{\text{C(омн)}}^{\text{lim}} \ll j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}} \quad (4.79)$$

Таким образом, условие (4.78) автоматически выполняется для всех возможных значений $J_{\text{омн}}$, так как они удовлетворяют условию: $0 < J_{\text{омн}} < J_{\text{омн}}^{\text{max}}$, см. область (1) на рис. 4.12.

Если значения x_{dk} очень малы, x_{dkA} , x_{dkB} , $x_{\text{dkC}} \ll 1$, то есть кинетический слой намного толще всех диффузионных слоев, то «кинетический» член в

соотношении (4.73) относительно невелик, так что приближенное решение для концентраций имеет вид:

$$\begin{aligned}
 b(x) &\cong I(x, x_{\text{dkB}}) + O(x_{\text{dk}}^3), & b(0) &\cong x_{\text{dkB}} + O(x_{\text{dk}}^3), \\
 a(x) &\cong 1 + J_{\text{омн}} O(x_{\text{dk}}^2), \\
 c(x) &\cong c^0 - 0.5I(x, x_{\text{dkC}}) + O(x_{\text{dk}}^3), & c(0) &\cong c^0 - 0.5x_{\text{dkC}} + O(x_{\text{dk}}^3), \\
 c^0 &= x_{\text{dkC}} J_{\text{CA}}^{(\text{омн})} / (2J_{\text{омн}}), & & (4.80)
 \end{aligned}$$

где $O(x_{\text{dk}}^3)$ и $O(x_{\text{dk}}^2)$ отвечают меньшим вкладом в выражение, сравнимым с величинами x_{dk}^3 и x_{dk}^2 , (где x_{dk} включает x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC}). Соотношения (4.80) показывают, что для любого x как величина $b(x)$, так и $c(x) - c^0$ сопоставимы с x_{dk} , то есть много меньше 1.

Выражение (4.80) для $a(x)$ позволяет переписать общее условие для режима «слабых токов», $1 - a(0) \ll 1$, в форме:

$$J_{\text{омн}} \ll O(1/x_{\text{dk}}^2). \quad (4.81)$$

Ввиду малости значения x_{dkA} полученные для профилей концентрации выражения (4.80) применимы даже при больших значениях $J_{\text{омн}} \sim 1$, таким образом условия (4.78) достаточны для их применимости. Ниже показано, что требования неотрицательности, накладываемые на величины концентраций, а именно на значение $c(0)$, является гораздо более сильным условием для возможных значений $J_{\text{омн}}$.

Согласно соотношениям (4.80) только величина $c(x)$ может принимать отрицательные значения. Так как $c(x)$ – монотонно возрастающая функция, ее минимальное значение задается в точке на поверхности электрода, $c(0)$. Это значение становится тождественным нулю при достижении безразмерной максимальной плотности тока $J_{\text{омн}} = J_{\text{омн}}^{\text{max}}$. Тогда величина $J_{\text{омн}}^{\text{max}}$ определяется из соотношений (4.80) для $c(0)$:

$$J_{\text{омн}}^{\text{max}} \cong \frac{j^{\text{max}}}{j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}}} \cong J_{\text{CA}}^{(\text{омн})}, \quad j^{\text{max}} \cong j_{\text{C(омн)}}^{\text{lim}}. \quad (4.82)$$

Поскольку значение параметра $J_{CA}^{(OMH)}$ мало по сравнению с 1, (4.82) равносильно условию: $0 < J_{OMH} < J_{OMH}^{max} \cong J_{CA}^{(OMH)} \ll 1$, которое отвечает верхнему пределу для значений J_{OMH} , см. область (1) на рис. 4.12.

Таким образом, можно сделать вывод, что для очень тонких диффузионных слоев, $x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \ll 1$, концентрация BrO_3^- всюду практически равна ее величине в объеме раствора, то есть бромат-анионы практически не потребляются реакцией (3.39) внутри диффузионного слоя.

Процесс преобразования Br_2 в Br^- происходит на поверхности электрода, согласно реакции (3.38). При этом Br_2 переносится из объема раствора к поверхности электрода, а Br^- движется в противоположном направлении, где участвует в реакции конпропорционирования вместе с BrO_3^- , которая происходит в объеме раствора. Таким образом, присутствие BrO_3^- в растворе не влияет на электродный процесс в таких условиях. В результате плотность максимального тока j^{max} равна предельному диффузионному току по Br_2 , $j_{C(OMH)}^{lim}$, пропорциональному объемной концентрации данного реагента, C^0 , в соответствии с (4.82).

В противоположном предельном случае: $x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \gg 1$, когда кинетический слой намного тоньше всех диффузионных слоев, можно записать приближенные аналитические выражения для всех профилей концентрации отдельно для областей внутри кинетического слоя и за его пределами.

Внутри кинетического слоя можно пренебречь конвективным членом в уравнении (4.73). Кроме того, концентрация В реагента (Br^-), $b(x)$, экспоненциально мала (см. ниже) вне кинетического слоя, так что граничное условие (4.71) должно выполняться при $z \gg z_k$, то-есть:

$$b(x) \cong 0 \quad \text{для } x \gg 1 \quad (4.83)$$

Тогда решение уравнения (4.73), удовлетворяющего граничным условиям (4.72) и (4.83), запишем в виде:

$$b(x) \cong \exp(-x) \quad \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \quad (4.84)$$

Подстановка последнего соотношения для $b(x)$ в интеграл $I_1(x, x_{dk})$ для $x_{dk} = x_{dkA}$ или $x_{dk} = x_{dkC}$, (4.76), позволяет получить его приближенное выражение внутри кинетического слоя:

$$I_1(x, x_{dk}) \cong 1 - \exp(-x) \quad \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \quad (4.85)$$

Тогда значение для другого интеграла, $I_2(x, x_{dk})$ при $x_{dk} = x_{dkA}$ или $x_{dk} = x_{dkC}$, (4.76), можно аппроксимировать внутри кинетического слоя следующим выражением:

$$I_2(x, x_{dk}) \cong x_{dk} - x - \exp(-x) \quad \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \quad (4.86)$$

Это выражение позволяет записать для профилей концентрации, согласно (4.75):

$$\begin{aligned} a(x) &\cong 1 - \frac{J_{\text{омн}}}{x_{dkA}} [x_{dkA} - x - \exp(-x)], & \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \\ c(x) &\cong c^0 + 0.1[x_{dkC} - x - 6 \exp(-x)], & \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \end{aligned} \quad (4.87)$$

Полученное для $a(x)$ выражение предполагает тот же критерий применимости приближения «слабых токов», $J_{\text{омн}} \ll 1$, см. условие (4.78), отвечающий горизонтальной линии на рис. 4.12.

За пределами кинетического слоя ($x \gg 1$) концентрация Br^- , $b(x)$, становится тождественна нулю. Первый из интегралов, $I_1(x, x_{dk})$ для $x_{dk} = x_{dkA}$ или $x_{dk} = x_{dkC}$, (4.76), становится близок к 1, а второй, $I_2(x, x_{dk})$ при $x_{dk} = x_{dkA}$ или $x_{dk} = x_{dkC}$, (4.76), – к величине $I(x, x_{dk})$. Таким образом, соотношения (4.75) для профилей концентрации можно упростить до вида:

$$a(x) \cong 1 - \frac{J_{\text{омн}}}{x_{dkA}} I(x, x_{dkA}), \quad c(x) \cong c^0 + 0.1I(x, x_{dkC}) \quad \text{для } x \gg 1, \quad (4.88)$$

Выражение (4.88) содержит интегралы, подробно проанализированные Левичем [271] для электродной реакции растворенных веществ, которые не подвержены химическим превращениям в фазе раствора. Так как BrO_3^- (А реагент) и Br_2 (С реагент) участвуют в гомогенной реакции конпропорционирования (3.39) внутри кинетического слоя, то формулы (4.88) справедливы для броматного процесса только за его пределами ($x \gg 1$).

Для всего диапазона значений x можно использовать интерполяционные формулы для $a(x)$ и $c(x)$, которые представляют собой комбинации из соотношений формулы (4.87) и (4.88):

$$\begin{aligned} a(x) &\cong 1 - \frac{J_{\text{ОМН}}}{x_{\text{дкА}}} [I(x, x_{\text{дкА}}) - \exp(-x)], \\ c(x) &\cong c^0 + 0.1I(x, x_{\text{дкС}}) - 0.6 \exp(-x), \end{aligned} \quad (4.89)$$

тогда как соотношение (4.84) справедливо всюду в интервале $0 < x < \infty$.

Выведенные выражения для профилей концентрации согласуются с качественными выводами для модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2): (а) монотонное уменьшение концентрации Br^- , профиль $b(x)$, при удалении от поверхности электрода и локализация этого реагента в кинетическом слое; (б) монотонное увеличение концентрации BrO_3^- , профиль $a(x)$, при удалении от поверхности электрода в сторону объема раствора; (в) немонотонное изменение Br_2 , профиль $c(x)$, с прохождением через максимум внутри кинетического слоя. С другой стороны, поведение пространственных профилей концентраций зависит одновременно от двух параметров: $x_{\text{дкА}}$ и $x_{\text{дкС}}$, поэтому невозможно подобрать единственный параметр $x_{\text{дк}}$ для системы в целом, чтобы в рамках модели неподвижного слоя Нернста воспроизвести все профили концентрации, предсказываемые конвективно-диффузионной теорией.

Другой вывод можно сделать из сравнения приведенных выше результатов с результатами модели ОМН, см. раздел 4.1, поскольку выражения (4.84) и (4.87) идентичны соответствующим выражениям (4.20) и (4.25), полученным ранее для ОМН внутри кинетического слоя. При этом предсказания для ОМН и конвективно-диффузионной теории начинают расходиться при дальнейшем увеличении координаты x , аналогично предсказаниям теории Левича для электродного процесса без химических стадий [271].

Так как полученные формулы соответствуют режиму «слабых токов», $J_{\text{ОМН}} \ll 1$, концентрация А реагента (BrO_3^-), $A(x)$, всюду положительна. Наоборот, значение $c(0)$ обращается в нуль, если $b - x_{\text{дкС}} \cong 10c^0 =$

$5x_{\text{dkC}}J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})}/J_{\text{OMH}}^{\text{max}}$. Таким образом, положительное решение для $J_{\text{OMH}}^{\text{max}}$ можно отыскать только, только если $x_{\text{dkC}} < 6$:

$$J_{\text{OMH}}^{\text{max}} \cong 5x_{\text{dkC}}J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})}/(6 - x_{\text{dkC}}) \quad \text{для } x_{\text{dkC}} < 6 \quad (4.90)$$

Этот результат совпадает с результатом, полученным ранее в рамках теории, развитой для ОМН. Сплошная линия на рис. 4.12 иллюстрирует качественное поведение зависимости (4.90).

Если отношение предельных диффузионных токов для С реагента и А реагента, $J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})}$, достаточно мало, то максимальная плотность тока, определяемая уравнением (4.90), удовлетворяет условию «слабых токов»: $J_{\text{OMH}}^{\text{max}} \ll 1$ для значений $x_{\text{dkC}} < 6$, за исключением близкой окрестности $\delta x \approx 0.5$ для точки $x_{\text{dkC}} = 6$. Таким образом, при выполнении условия $1 \ll x_{\text{dkC}} < 5.5$, приведенные выше выражения для концентраций действительны для всех возможных плотностей тока с хорошей точностью. Напротив, для $x_{\text{dkC}} \simeq 6$ и $x_{\text{dkC}} > 6$ безразмерная максимальная плотность тока $J_{\text{OMH}}^{\text{max}}$ становится сравнима с 1, то есть $j^{\text{max}} \sim j_{\text{A(OMH)}}^{\text{lim}}$, и его значение не может быть найдено из формул для режима «слабых токов», см. рис. 4.12, граница областей (2) и (1 + 2).

Профили концентраций для всех реагентов $a(x)$, $b(x)$, $c(x)$ представлены на рис. 4.13 для $x_{\text{dkA}} = 2$ и на рис. 4.14 для $x_{\text{dkA}} = 4$. В соответствии с вышеприведенным анализом значения безразмерной максимальной плотности тока $J_{\text{OMH}}^{\text{max}}$ достаточно малы, чтобы приближенные соотношения для режима «слабых токов» были справедливы.

Сравнение профилей концентрации $a(x)$ или $c(x)$, полученных выше для теории конвективной диффузии (кривые v), с результатами расчетов в рамках модели ОМН, см. раздел 4.1, (кривые D) демонстрирует отклонение зависимостей друг от друга только во внешней части диффузионного слоя, что согласуется с выводами, сделанными ранее на основе качественных особенностей теории Левича.

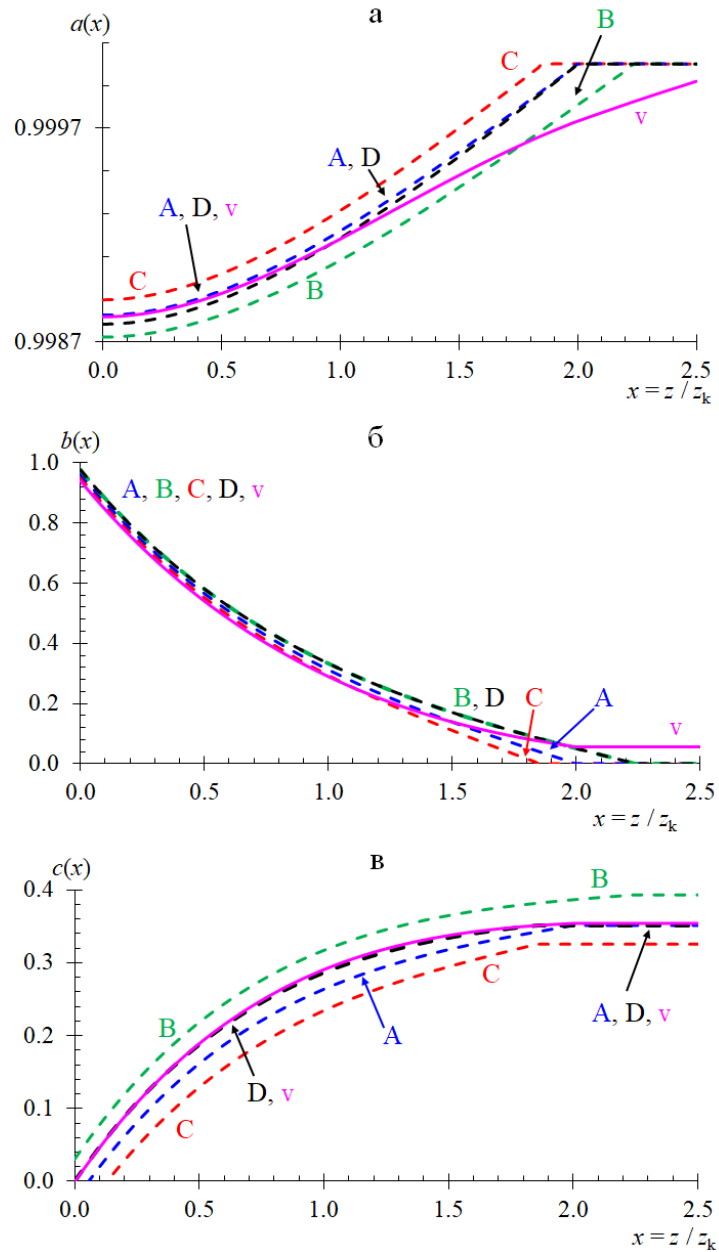


Рис. 4.13 – Безразмерные профили концентрации (а) $a(x)$, (б) $b(x)$ и (в) $c(x)$, рассчитанные для набора параметров (D_A, D_B, D_C, A^0, k) , совпадающего с рис.

4.1. Зависимость v отвечает расчетам, проведенным в рамках конвективно-диффузионной модели, кривая D рассчитана в рамках ОМН согласно процедуре (4.37), кривые A , B и C – в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы. Все кривые отвечают приближению «слабых токов», рассчитаны для одинаковой плотности тока, равной максимальной $J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} = 2 \cdot$

$$10^{-3}, J_{\text{CA}}^{(\text{ОМН})} = 9 \cdot 10^{-4}, x_{\text{dкА}} = 2, c^0 = 0.4$$

А именно, распределения концентраций, полученные в рамках ОМН, претерпевают резкое изменение наклона на искусственно введенной границе внешнего диффузионного слоя, в то время как зависимости, рассчитанные в рамках конвективно-диффузионного подхода, демонстрируют плавный выход на соответствующие значения в объеме раствора. Это отклонение менее выражено для профилей $b(x)$, особенно для случая $x_{dkA} = 4$ (рис. 4.14 б), поскольку концентрация реагента В стремится к нулю вне кинетического слоя, так что на профили этого реагента менее всего оказывает влияние конвективный транспорт.

Напротив, теория конвективной диффузии и ОМН предсказывают очень близкие зависимости для профилей концентрации всех реагентов внутри кинетического слоя, особенно вблизи поверхности электрода.

Поскольку последние определяют связь между током и потенциалом системы, то есть поляризационную кривую, можно сделать вывод, что ОМН, предполагающая гораздо более простую аналитическую процедуру, представляет собой очень полезный инструмент для анализа таких транспортных задач.

Ожидаемо, аналитические предсказания для традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2), (кривые А, В и С на рис. 4.13 и рис. 4.14), способны воспроизводить закономерности теории конвективно-диффузионного переноса (линии v) только на качественном уровне. Помимо очевидного отклонения в области, близкой к внешней границе диффузионного слоя, приближенные кривые также значительно расходятся с кривой v внутри кинетического слоя, где ни один из вариантов кривых, А, В или С, не позволяет воспроизвести зависимость v для всех трех профилей концентрации одновременно.

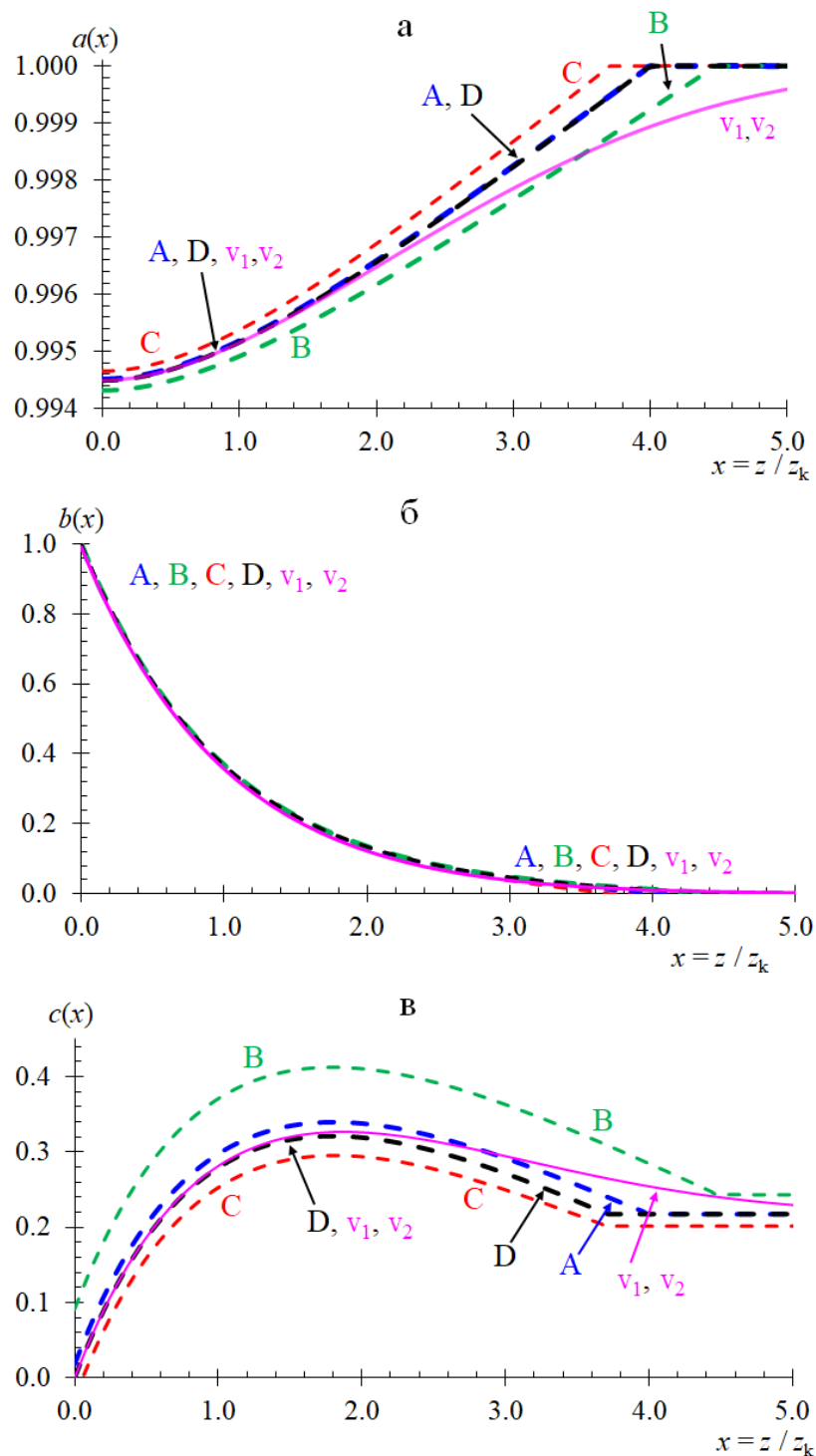


Рис. 4.14 – Безразмерные профили концентрации, значения параметров совпадают с рис. 4.1, обозначения – с рис. 4.13, за исключением: кривая v_1 отвечает приближению «слабых токов», (4.73) и (4.88), v_2 – «тонкого кинетического слоя» (4.102) и (4.104), зависимости накладываются друг на друга. Все кривые рассчитаны для одинаковой плотности тока, равной

$$\text{максимальной } J_{\text{ОМН}}^{\text{max}} = 7 \cdot 10^{-3}, x_{\text{dKA}} = 4, c^0 = 0.2$$

4.3.4 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

Вышеприведенный анализ (см. раздел 4.3.3) в рамках режима «слабых токов» показал, что увеличение параметров x_{dkA} , x_{dkB} и x_{dkC} по сравнению с 1, приводит к ситуации, когда большая доля В реагента (Br^-), генерируемого на поверхности электрода, потребляется внутри кинетического слоя, расположенного глубоко внутри диффузионных слоев компонентов А и С. Поэтому можно получить приблизительное аналитическое решение с использованием метода согласованных асимптотических разложений, то есть путем решения уравнений переноса отдельно во «внутренней области» (то есть глубоко внутри диффузионного слоя) и во «внешней области» (то есть за пределами кинетического слоя), сопоставляя эти решения в промежуточном диапазоне координат x .

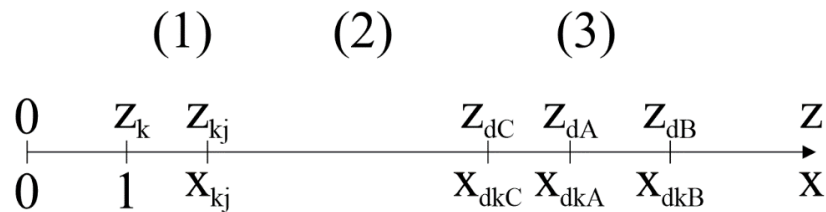


Рис. 4.15 – Схематическая диаграмма пространственных областей для режима «тонкого кинетического слоя»: $z \sim z_{kj}$ ($z_{kj} \geq z_k$), то есть $x \sim x_{kj}$, область (1); $z_{kj} \ll z \ll z_{dA}, z_{dB}, z_{dC}$, $x_{kj} \ll x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}$, промежуточная область (2); $z \sim z_{dA}, z_{dB}, z_{dC}$, $x \sim x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}$, конвективно-диффузионная область (3)

Обозначим толщину кинетического слоя z_{kj} , где индекс j подразумевает, что эта величина зависит от плотности тока j . В частности, для режима «слабых токов» эта толщина z_{kj} близка к z_k . В безразмерных переменных толщину внутренней области обозначим $x_{kj} = z_{kj}/z_k$, причем ее значение близко к 1 для режима «слабых токов».

Условие режима «тонкого кинетического слоя» можно записать в виде:

$$x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \gg x_{kj} \quad (4.91)$$

Области пространства, определенные в рамках режима «тонкого кинетического слоя» показаны на схеме, см. рис. 4.15. «Внутренняя область» включает (1) и (2) зоны, тогда как «внешняя область» отвечает (2) и (3) зонам.

Во внутренней области (которая включает как кинетический слой, область (1), так и промежуточную область (2), см. рис. 4.15), то есть для значений x , удовлетворяющих условию:

$$x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \quad (4.92)$$

можно пренебречь конвективной составляющей потоков реагентов, и свести уравнения (4.70) к виду:

$$\begin{aligned} \frac{d^2a}{dx^2} &\cong \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} a(x)b(x) \\ \frac{d^2b}{dx^2} &\cong a(x)b(x) \\ \frac{d^2c}{dx^2} &\cong 0.6 a(x)b(x), \end{aligned} \quad (4.93)$$

Тогда все вторые производные для профилей концентраций пропорциональны друг другу с постоянными коэффициентами, и, после их интегрирования с учетом граничных условий (4.72) можно получить соотношения между первыми производными концентраций:

$$\frac{da(x)}{dx} \cong \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} \left(1 + \frac{db(x)}{dx}\right), \quad \frac{dc(x)}{dx} \cong -0.1 - 0.6 \frac{db(x)}{dx} \quad \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}, \quad (4.94)$$

Из определения толщины кинетического слоя концентрация $B\Gamma^-$ должна оставаться значительной по величине только внутри этой области, области (1) на рис. 4.15, тогда как за ее пределами реагент В отсутствует. Поэтому для промежуточной области (2) (см. рис. 4.15) соотношения (4.94) позволяют записать значения производных:

$$\frac{da(x)}{dx} \cong \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}}, \quad \frac{dc(x)}{dx} \cong -0.1 \quad \text{для } x_{kj} \ll x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}. \quad (4.95)$$

Во внешней области (которая включает как внешнюю часть диффузионного слоя (3), так и промежуточную область (2), см. рис. 4.15) бромид-анионы

(реагент В) практически отсутствуют, что означает и отсутствие химической реакции. Поэтому уравнения (4.70) можно упростить до вида:

$$\begin{aligned}\frac{d^2a}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{dkA}^3}\right)x^2 \frac{da}{dx} && \text{для } x_{kj} \ll x \\ \frac{d^2b}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{dkB}^3}\right)x^2 \frac{db}{dx} && \text{для } x_{kj} \ll x \\ \frac{d^2c}{dx^2} &= -\left(\frac{\alpha^0}{x_{dkC}^3}\right)x^2 \frac{dc}{dx} && \text{для } x_{kj} \ll x.\end{aligned}\quad (4.96)$$

Их решения для производных с учетом условий (4.95) принимают вид:

$$\frac{da(x)}{dx} \cong \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} \exp\left[-\frac{\alpha^0}{3}\left(\frac{x}{x_{dkA}}\right)^3\right], \quad \frac{dc(x)}{dx} \cong -0.1 \exp\left[-\frac{\alpha^0}{3}\left(\frac{x}{x_{dkC}}\right)^3\right] \quad \text{для } x_{kj} \ll x \quad (4.97)$$

Их интегрирование с учетом граничных условий (4.71) дает возможность вывести соотношения для $a(x)$ и $c(x)$ во внешней области:

$$a(x) \cong 1 - \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} I(x, x_{dkA}), \quad c(x) \cong c^0 + 0.1 I(x, x_{dkC}) \quad \text{для } x_{kj} \ll x \quad (4.98)$$

Так как интеграл $I(x, x_{dk})$ при относительно малых значениях x : $x \ll x_{dk}$, может быть аппроксимирован как $x_{dk} - x$, можно найти приближенное поведение концентраций внутри промежуточной области (2), (см. рис. 4.15):

$$\begin{aligned}a(x) &\cong 1 - \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} (x_{dkA} - x), && \text{для } x_{kj} \ll x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} \\ c(x) &\cong c^0 + 0.1(x_{dkC} - x) && \text{для } x_{kj} \ll x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}\end{aligned}\quad (4.99)$$

Тогда можно проинтегрировать выражения (4.95) во внутренней области с использованием уравнений (4.99) в качестве граничных условий:

$$a(x) \cong 1 - \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} [x_{dkA} - x - b(x)], \quad c(x) \cong c^0 + 0.1(x_{dkC} - x) - 0.6b(x) \quad \text{для } x \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}. \quad (4.100)$$

В частности, для $x = 0$ соотношения (4.100) принимают вид:

$$a(0) \cong 1 - \frac{J_{OMH}}{x_{dkA}} [x_{dkA} - b(0)], \quad c(0) \cong c^0 + 0.1x_{dkC} - 0.6b(0) \quad (4.101)$$

Для всего интервала значений x можно использовать интерполяционные формулы:

$$a(x) \cong 1 - \frac{J_{\text{омн}}}{x_{\text{dkA}}} [I(x, x_{\text{dkA}}) - b(x)],$$

$$c(x) \cong c^0 + 0.1I(x, x_{\text{dkA}}) - 0.6b(x) \quad (4.102)$$

По аналогии с разделом 4.1 уравнение (4.93) для $b(x)$ можно решить путем замены $a(x)$ на поверхностное значение концентрации А реагента – $a(0)$, получив выражение:

$$\frac{d^2b}{dx^2} \cong a(0)b(x). \quad (4.103)$$

Решение для данного уравнения, удовлетворяющее граничным условиям (4.71) и (4.72) имеет вид:

$$b(x) \cong x_{\text{kj}} \exp\left(-\frac{x}{x_{\text{kj}}}\right), \quad b(0) \cong x_{\text{kj}}, \quad \text{где } x_{\text{kj}} = [a(0)]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.104)$$

Использование выражения (4.101) для $a(0)$ и соотношения (4.104) для $b(0)$ дает трансцендентное уравнение для x_{kj} , как функции $J_{\text{омн}}$ и x_{dkA} :

$$x_{\text{kj}}^{-2} \cong 1 - \frac{J_{\text{омн}}}{x_{\text{dkA}}} (x_{\text{dkA}} - x_{\text{kj}}), \text{ то есть } J_{\text{омн}} \cong \left[1 - (x_{\text{kj}})^{-2}\right] \left[\left(1 - \frac{x_{\text{kj}}}{x_{\text{dkA}}}\right)\right]^{-1} \quad (4.105)$$

Выражение (4.105) для зависимости $J_{\text{омн}}(x_{\text{kj}})$ показывает ее монотонно возрастающий характер, причем значение $J_{\text{омн}}$ положительно для $x_{\text{kj}} > 1$. Это означает, что уравнение (4.105) для x_{kj} имеет единственное решение при любых значениях $J_{\text{омн}} > 0$ и $x_{\text{dkA}} > 1$. Для режима «слабых токов» ($J_{\text{омн}} \ll 1$) оно дает $x_{\text{kj}} \cong 1$, в соответствии с выражением (4.84), полученным для этого случая. При больших плотностях тока, когда $J_{\text{омн}} \sim 1$, то есть $j \sim j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}}$, значение x_{kj} заметно превышает 1. Тогда согласно (4.104), кинетический слой при столь больших плотностях тока постепенно расширяется из-за уменьшения поверхностной концентрации А реагента (BrO_3^-), $a(0)$, (4.104).

Как видно из сравнения кривых v и D на рис. 4.14 и рис. 4.16, результаты, полученные в рамках приближения «тонкого кинетического слоя» для $b(x)$ и x_{kj} , а также выражение (4.100), находятся в количественном согласии с полученными ранее выражениями для модели ОМН, если $x_{\text{kj}} \ll x_{\text{dkA}}$ и $x_{\text{kj}} \ll x_{\text{dkC}}$, см. раздел 4.1.5.

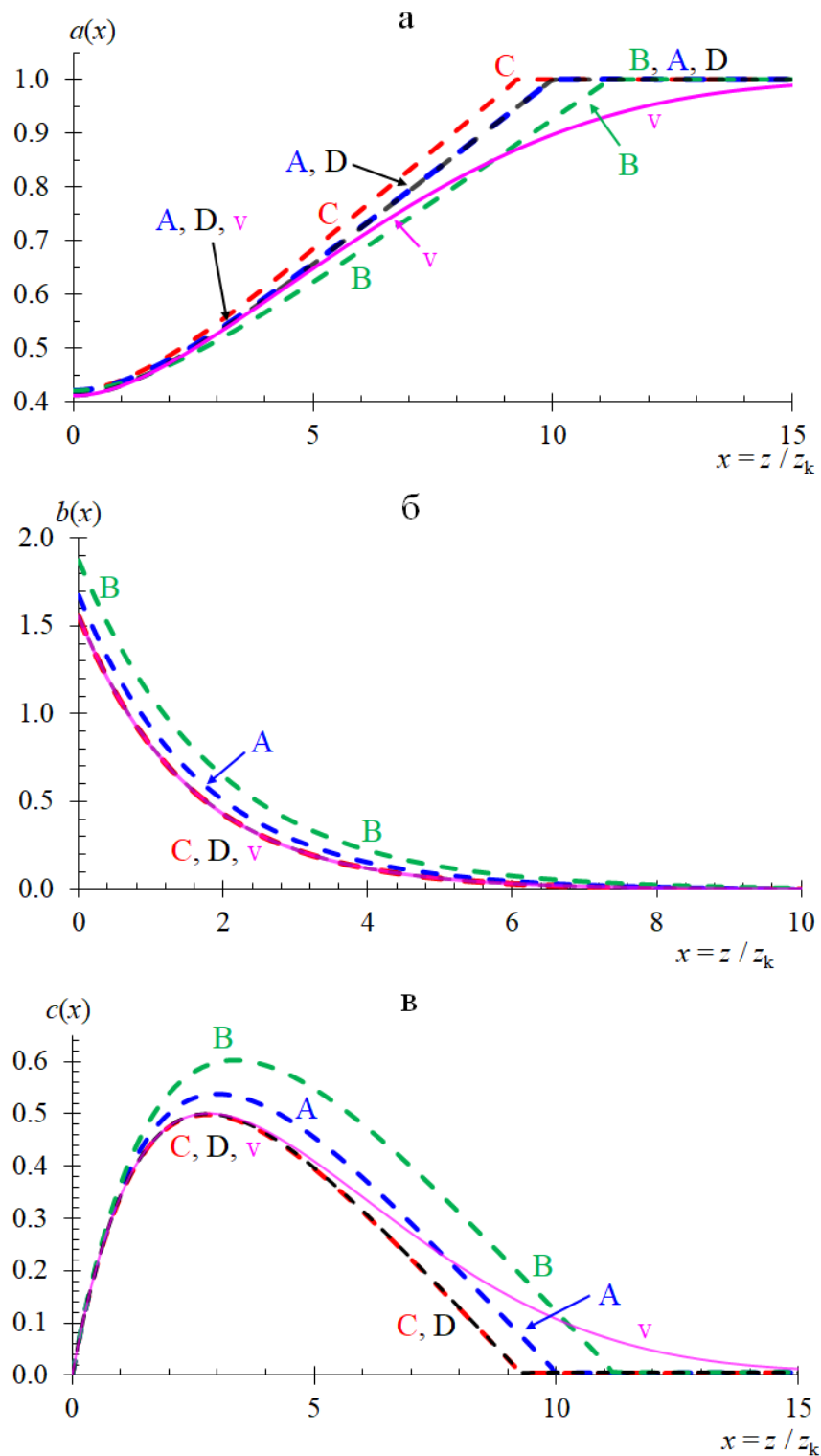


Рис. 4.16 – Безразмерные профили концентрации, значения параметров совпадают с рис. 4.1, обозначения – с рис. 4.13, за исключением: кривая v отвечает приближению «тонкого кинетического слоя» (4.102) и (4.104). Все кривые рассчитаны для одинаковой плотности тока, равной максимальной

$$J_{\text{омн}}^{\text{max}} = 0.7, x_{\text{dkA}} = 10, c^0 = 6 \cdot 10^{-3}$$

Благодаря этому выводу, можно заключить, что оба подхода приводят к практически одинаковым предсказаниям как для поляризационной кривой (в стационарных условиях), так и для максимального тока (анализ величины которого в рамках режима «тонкого кинетического слоя» проведен ниже), равно как и для случая «слабых токов», уже рассмотренного выше. Напротив, на форму профилей концентрации $a(x)$ и $c(x)$ во внешней области (для $x \sim x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC}$), определяемую соотношениями (4.98), оказывают влияние эффекты конвективного транспорта, так что они не могут быть адекватно воспроизведены в рамках модели ОМН.

Кривые А, В и С на рис. 4.14 и рис. 4.16, рассчитанные в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста для трех разных вариантов параметра x_{dk} , значительно отклоняются от зависимости v . Таким образом, невозможно найти такое значение x_{dk} , чтобы профили концентрации для всех реагентов, кривые А, В и С, в рамках традиционной модели Нернста могли должным образом воспроизвести соответствующий результат, полученный в рамках теории конвективной диффузии.

Поскольку значение параметра $x_{dkA} = 4$, на рис. 4.14, относится к диапазону: $1 \ll x_{dkA}, x_{dkB}, x_{dkC} < 6$, соответствующее значение безразмерной максимальной плотности тока J_{OMH}^{max} намного меньше 1. В результате, распределения концентраций в рамках теории конвективной диффузии можно рассчитать с использованием любой из приближенных формул, уравнений (4.73) и (4.88) для режима «слабых токов» или уравнений (4.104) и (4.102) для «тонкого кинетического слоя». Это предположение подтверждают расчеты кривой v для всех профилей концентрации на рис. 4.14, практически совпадающие для обоих режимов.

При фиксированных значениях x_{dkA}, x_{dkB} и x_{dkC} увеличение тока J_{OMH} и, следовательно, толщины кинетического слоя $x_{kj} = b(0)$ приводит к уменьшению как значения $a(0)$, так и величины $c(0)$. Первое остается положительным при любом значении x_{kj} , согласно (4.104), тогда как $c(0)$ обращается в нуль при $c^0 \cong$

$0.6x_{kj} - 0.1x_{dkc}$, что дает для максимальной плотности тока $J_{омн}^{max}$, ввиду определения c^0 согласно формуле (4.71):

$$J_{омн}^{max} \cong 5x_{dkc}J_{CA}^{(омн)} / (6x_{kj}^{max} - x_{dkc}) \quad (4.106)$$

А для величин $a(0)$ и $c(0)$:

$$a(0) \cong 1 - \frac{J_{омн}}{x_{dkA}} [x_{dkA} - b(0)], \quad c(0) \cong c^0 + 0.1x_{dkc} - 0.6b(0) \quad (4.107)$$

Поскольку соотношение (4.105) справедливо и для $J_{омн} = J_{омн}^{max}$, а также соответствующего значения x_{kj}^{max} , для этой величины можно вывести трансцендентное уравнение:

$$J_{CA}^{(омн)} \cong 0.2 \left(\frac{6x_{kj}^{max}}{x_{dkc}} - 1 \right) \left[1 - (x_{kj}^{max})^{-2} \right] \left(1 - \frac{x_{kj}^{max}}{x_{dkA}} \right)^{-1} \quad (4.108)$$

Поскольку отношение предельных диффузионных токов для С реагента и А реагента, $J_{CA}^{(омн)}$, достаточно мало, и знаменатель $(1 - x_{kj}^{max}/x_{dkA})$ меньше 1, значение хотя бы одного из множителей произведения $(6x_{kj}^{max}/x_{dkc} - 1) [1 - (x_{kj}^{max})^{-2}]$, должно быть также очень малым. Если $x_{dkc} < 6$ (и не очень близко к этому значению), то $x_{kj}^{max} \cong 1$ и $J_{омн}^{max} \ll 1$, в соответствии с оценкой в рамках режима «слабых токов», что подтверждается сравнением формул (4.90) и (4.106). Для больших значений $x_{dkc} > 6$ величина x_{kj}^{max} должна увеличиваться по сравнению с 1, чтобы сохранить множитель $(6x_{kj}^{max}/x_{dkc} - 1)$ положительным. Наконец, при очень больших значениях x_{dkc} толщина кинетического слоя приближается к значению $x_{dkc}/6$, а максимальная плотность тока стремится к своему верхнему пределу

$$x_{kj}^{max} \cong x_{dkc}/6, \quad J_{омн}^{max} \cong \left(1 - \frac{x_{dkc}}{6x_{dkA}} \right)^{-1} \quad (4.109)$$

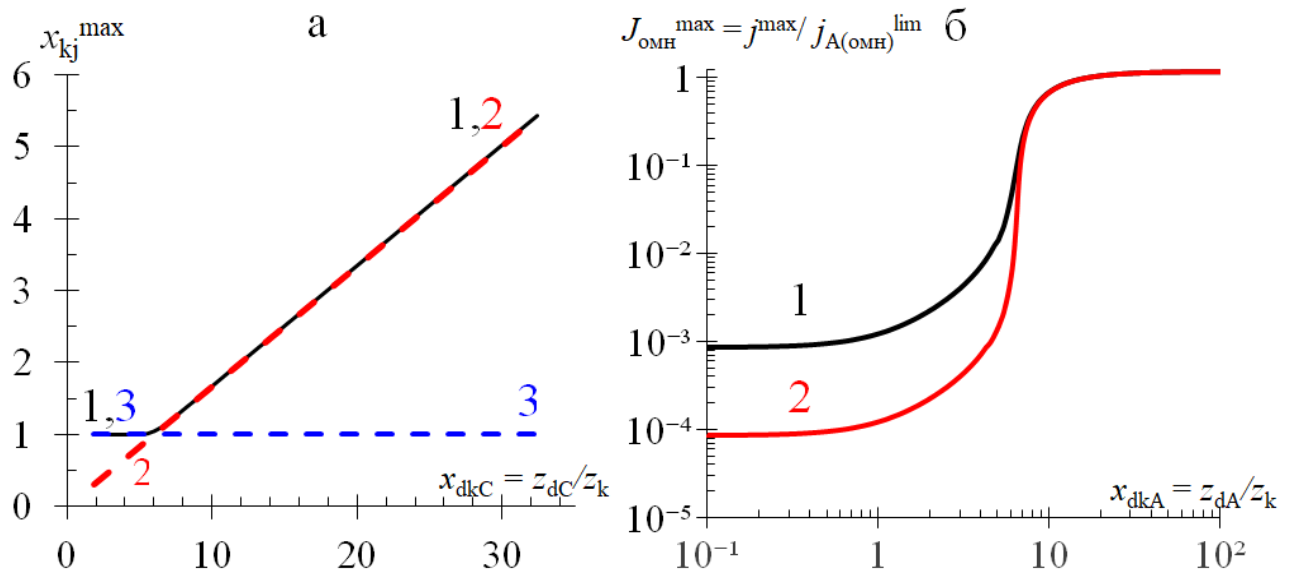


Рис. 4.17 – (а) Зависимость безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj}^{\max} при максимальной плотности тока, как функция параметра x_{dkc} : решение трансцендентного уравнения (4.108) (кривая 1), приближенное решение (4.109) для больших x_{dkc} (прямая 2), приближенное решение $x_{kj}^{\max} \cong 1$ для режима «слабых токов» (прямая 3); (б) Зависимость безразмерной максимальной плотности тока $J_{omh}^{\max} = j^{\max}/j_{A(omh)}^{\lim}$, от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, $x_{dka} = z_{da}/z_k$, для двух составов раствора, соответствующих $J_{CA}^{(omh)} = 10^{-3}$ (кривая 1) и $J_{CA}^{(omh)} = 10^{-4}$ (кривая 2). Значения коэффициентов диффузии совпадают с рис. 4.1

Зависимость безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj}^{\max} при максимальной плотности тока от параметра x_{dkc} можно найти, решив трансцендентное уравнения (4.108), где отношение x_{dkc}/x_{dka} , определяется отношением соответствующих коэффициентов диффузии, (см. (4.1) и (4.12)).

Как видно из рис. 4.17 а, в пределах почти всего диапазона, удовлетворяющего условию $1 < x_{dkc} < 6$, толщина кинетического слоя близка к 1, то есть не зависит от параметра x_{dkc} . Этот результат, очевидно, объясняется очень слабой интенсивностью максимального тока для таких условий. Вблизи

точки $x_{\text{dkc}} \cong 6$, характер зависимости начинает меняться. Для больших x_{dkc} максимальная толщина кинетического слоя $x_{\text{kj}}^{\text{max}}$ растет практически линейно (рис. 4.17 а) в соответствии с соотношением (4.109).

На рис. 4.17 б представлены аналитические предсказания для безразмерного максимального тока $J_{\text{омн}}^{\text{max}} = j^{\text{max}}/j_{\text{А(омн)}}^{\text{lim}}$ от безразмерного параметра $x_{\text{dkA}} = z_{\text{dA}}/z_{\text{k}}$ для двух составов раствора, соответствующих $J_{\text{СА}}^{(\text{омн})} = 10^{-3}$ (кривая 1) и $J_{\text{СА}}^{(\text{омн})} = 10^{-4}$ (кривая 2). Нижняя часть зависимости, отвечающая малым значениям x_{dkA} , пропорциональна $j_{\text{С(омн)}}^{\text{lim}}$, то есть объемной концентрации С реагента (Br_2), C^0 , тогда как величина объемной концентрации А реагента (BrO_3^-), A^0 , на нее не влияет. Напротив, верхняя часть зависимости, соответствующая режиму, когда максимальная плотность тока в системе сравнима с предельным диффузионным током по А реагенту ($j^{\text{max}} \sim j_{\text{А(омн)}}^{\text{lim}}$), изменяется пропорционально объемной концентрации А реагента (BrO_3^-), A^0 , в то время как не зависит от объемной концентрации С реагента, C^0 . Кроме того, переход между этими двумя ветвями зависимости лишь немного смещается при варьировании отношения объемных концентраций C^0/A^0 . В целом, даже для следовых концентраций С реагента, верхняя часть зависимости практически не смещается по осям и отвечает очень большим величинам плотности тока.

Все полученные выше результаты для плотности максимального тока количественно согласуются с результатами, полученными в рамках модели ОМН, см. раздел 4.1. На рис. 4.18 показано, что предсказания теории конвективной диффузии (кривая v) и модели ОМН (кривая D) практически идентичны.

Для одинаковых значений коэффициентов диффузии реагентов $D_{\text{А}} = D_{\text{В}} = D_{\text{С}}$, соответствующих условию $x_{\text{dkA}} = x_{\text{dkB}} = x_{\text{dkc}}$, уравнения (4.108) и (4.109) сводятся к отношениям, полученным в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2).

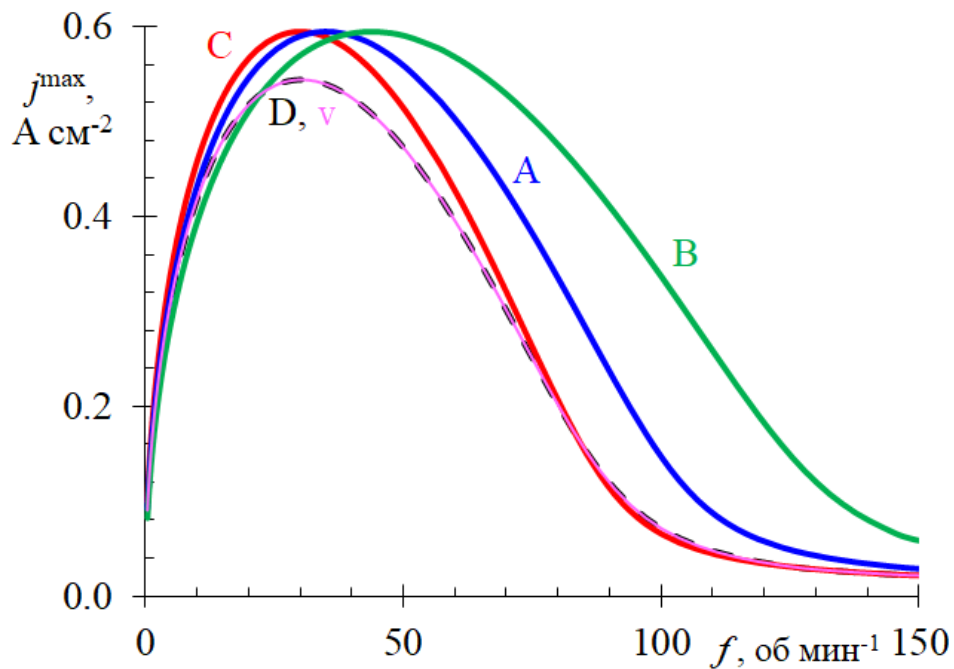


Рис. 4.18 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f , для $J_{\text{CA}}^{(\text{OMH})} = 9 \cdot 10^{-4}$, $k = 63$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $A^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$. Обозначения кривых совпадают с рис. 4.13. Значения x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} для каждой скорости вращения, f , рассчитаны согласно (4.1) и (4.12), величины j^{\max} – согласно (4.106) и (4.108) для конвективно-диффузионной теории (кривая v), (3.21) и (3.21) для модели неподвижного слоя Нернста (кривые А, В и С); (4.27), (4.33) и (4.34) для ОМН (кривая D)

Однако такой упрощенный подход не позволяет правильно воспроизвести приведенные выше результаты для теории конвективной диффузии, если в системе присутствует несколько компонентов, коэффициенты диффузии которых различаются, так как в уравнениях (4.108) и (4.109) содержатся одновременно, как x_{dkA} , так и x_{dkC} . Из анализа рис. 4.18 видна значительная разница между накладывающимися друг на друга зависимостями v и D и отличающимися от них кривыми А, В и С, полученными в рамках модели неподвижного слоя Нернста. В частности, заметно отличаются и максимумы для соответствующих кривых, отвечающие наивысшему значению плотности тока в системе.

4.3.5 Основные результаты

В рамках приведенного выше анализа впервые были получены аналитические выражения для пространственных профилей концентрации и максимальной плотности тока в рамках теории, описывающей конвективно-диффузионный механизм массопереноса реагентов вблизи поверхности вращающегося дискового электрода в стационарных условиях для случая избытка кислоты. Эти результаты подтвердили качественные прогнозы предыдущих подходов, основанных на традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.2, [317]) или на ее расширенной версии – обобщенной модели Нернста (см. раздел 4.1), в частности:

- показана определяющая для основных транспортных закономерностей в системе роль параметров x_{dkA} , x_{dkB} , x_{dkC} , равных отношению толщины «индивидуального диффузионного слоя» для соответствующего реагента (А, В или С), z_{dA} , z_{dB} или z_{dC} , см. (4.1), к толщине кинетического слоя, определенной для режима «слабых токов», z_k , см. (4.11);

- для их малых значений x_{dkA} , x_{dkB} , $x_{dkC} \ll 1$, бромид-анионы (реагент В, Br^-), генерируемые на электроде, согласно реакции (3.38)), пересекают диффузионный слой, уходят в объем раствора, где участвуют в реакции конпропорционирования (3.39) совместно с бромат-анионами (реагент А, BrO_3^-). Наличие в системе бромат-анионов в таком режиме практически не оказывает влияния на протекающий в системе ток, который остается чрезвычайно малым по величине, поскольку пропорционален очень малой объемной концентрации брома (реагент С, Br_2), C^0 ;

- в интервале параметров $1 \ll x_{dkA}$, x_{dkB} , x_{dkC} характер транспорта реагентов становится отличным от предыдущего случая: в глубине диффузионного слоя формируется тонкий кинетический слой, внутри которого большая часть бромид-анионов (реагент В, Br^-), диффундирующих от поверхности электрода потребляется в ходе реакции конпропорционирования (3.39) с бромат-анионами (реагент А, BrO_3^-). Протекание данной реакции

приводит к появлению конвективно-диффузионного потока бромат-анионов из объема раствора через наружную часть диффузионного слоя в направлении кинетического. Продукт реакции (3.39), бром (реагент С, Br_2), генерируемый внутри кинетического слоя, диффундирует в двух противоположных направлениях – к поверхности электрода и в объем раствора. Отношения между указанными потоками брома определяется значением x_{dkc} для реагента С;

- в интервале параметра x_{dkc} , $1 < x_{\text{dkc}} < 6$, потери, обусловленные транспортом части молекул Br_2 в сторону объема раствора, слишком велики, так что каталитический цикл, образованный реакциями (3.38) и (3.39), недостаточно эффективен, и проходящий в системе ток, j , определяется предельным диффузионным током по бром, а также ограничен относительно слабый в таких условиях величиной максимального тока, $j < j^{\text{max}}$;

- в интервале больших величин $x_{\text{dkc}} > 6$ потери, обусловленные транспортом части молекул Br_2 в сторону объема раствора, не превышают 1/6 доли от общего количества брома (реагент С, Br_2), образуемого внутри кинетического слоя. Таким образом, протекающий в системе ток соответствует условиям генерации необходимых для эффективного протекания каталитического цикла количеств реагентов С и В (Br_2 и Br^-) внутри кинетического слоя. В частности, такое накопление компонентов редокс-пары, согласно реакции (3.38), происходит настолько активно, что плотность тока j в системе может достигать величины предельного диффузионного тока по бромат-анионам (реагент А, BrO_3^-), $j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}}$;

- максимальная плотность тока в системе, j^{max} , может превысить величину $j_{\text{A(омн)}}^{\text{lim}}$, из-за уменьшения диффузионного расстояния для бромат-анионов: в отличие от бромид-анионов, бромат-анионы неэлектроактивны на поверхности электрода, однако вступают в реакцию конпропорционирования (3.39), уже внутри кинетического слоя, что означает, что их диффузионный путь из объема раствора ограничивается только внешней границей этого слоя толщины Z_{kj} , а не

поверхностью электрода. Таким образом, диффузионный путь для бромат-анионов составляет величину $z_{dA} - z_{kj}$, меньшую, чем z_{dA} , отвечающую плотности тока $j_{A(\text{омн})}^{\text{lim}}$.

4.4 Конвективно-диффузионный транспорт при электровосстановлении бромат-аниона в стационарных условиях на вращающемся дисковом электроде. ЕС'' механизм при избытке бромат-анионов

4.4.1 Описание системы

В данном разделе рассмотрены закономерности конвективно-диффузионного транспорта основных реагентов при электровосстановлении бромат-анионов на вращающемся дисковом электроде по ЕС'' механизму в стационарных условиях для случая, когда в объеме раствора роль фонового электролита, в отличие от раздела 4.3, выполняет избыток бромат-анионов, а электрохимический процесс в целом лимитируется диффузионным переносом протонов (в форме ионов гидроксония) из объема раствора [318]. Ход анализа такой системы практически полностью повторяет соответствующие рассуждения и выкладки раздела 4.3, поэтому здесь описание системы, процедура обезразмеривания, постановка задачи и выкладки для приближенных аналитических решений в рамках соответствующих аналитических приближений представлены сжато, тогда как акцент смещен в пользу обсуждения полученных результатов и выводов.

Ниже, если не оговорено особо, все величины определены по аналогии с разделом 4.3.1. Распределение концентраций основных компонентов (H реагент, H^+ , B реагент, Br^- , и C реагент, Br_2) с учетом конвекции, диффузии и кинетики химической реакции внутри раствора определяется при избытке бромат-анионов ($A^0 \gg H^0 \gg C^0$) в стационарных условиях уравнениями:

$$\begin{aligned} D_H \frac{d^2 H}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dH}{dz} + 6V(z), \\ D_B \frac{d^2 B}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dB}{dz} + 5V(z), \\ D_C \frac{d^2 C}{dz^2} &= v_z(z) \frac{dC}{dz} - 3V(z), \end{aligned} \tag{4.110}$$

с граничными условиями в объеме раствора ($z \rightarrow \infty$) и на поверхности электрода ($z = 0$)

$$H(z) \rightarrow H^0, \quad B(z) \rightarrow 0, \quad C(z) \rightarrow C^0, \quad A^0 \gg C^0, \quad z \rightarrow \infty, \quad (4.111)$$

$$\frac{dH(z)}{dz} = 0, \quad \frac{j}{F} = 2D_C \frac{dC(z)}{dz} = -D_B \frac{dB(z)}{dz}, \quad j \geq 0, \quad \text{для } z = 0. \quad (4.112)$$

4.4.2 Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде

Ввиду большого числа параметров системы в целях упрощения и удобства аналитические выкладки предлагаемого ниже анализа представлены в обезразмеренном виде. При этом наиболее важные формулы также приведены и в размерной форме. Процедура обезразмеривания полностью аналогична использованной ранее в разделе 4.2.3, поэтому здесь, для краткости изложения, опущена.

В безразмерном виде уравнения (4.110) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 h}{dx^2} &= - \left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkH}}^3} \right) x^2 \frac{dh}{dx} + \frac{1.2 J_{\text{H}}^{\text{OMH}}}{x_{\text{dkH}}} h^2(x) b(x) \\ \frac{d^2 b}{dx^2} &= - \left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkB}}^3} \right) x^2 \frac{db}{dx} + h^2(x) b(x) \\ \frac{d^2 c}{dx^2} &= - \left(\frac{\alpha^0}{x_{\text{dkC}}^3} \right) x^2 \frac{dc}{dx} - 0.6 h^2(x) b(x), \end{aligned} \quad (4.113)$$

где $\alpha^0 = \alpha z_{\text{dH}}^3 / D_{\text{H}} \cong 2.13$.

Граничные условия, соответствующие (4.111) и (4.112), примут вид:

$$h(x) \rightarrow 1, \quad b(x) \rightarrow 0, \quad c(x) \rightarrow c^0 \equiv \frac{C^0 D_C F}{j z_{\text{K}}} = \frac{x_{\text{dkC}} J_{\text{CH}}^{\text{(OMH)}}}{2 J_{\text{H}}^{\text{OMH}}} \quad \text{для } x \rightarrow \infty, \quad (4.114)$$

$$\frac{dh(x)}{dx} = 0, \quad \frac{db(x)}{dx} = -1, \quad \frac{dc(x)}{dx} = \frac{1}{2} \quad \text{для } x = 0. \quad (4.115)$$

Диапазон возможных значений $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$ ограничен максимальной плотностью тока $J_{\text{OMH}}^{\text{H max}}$, определяемой из условия $C(0) = 0$, аналогично разделу 4.3.2.

В целях упрощения восприятия на рис. 4.19 предоставлена плоскость в координатах $x_{\text{dkC}}, J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$, в линейном и билогарифмическом масштабах, на основе расчетов, выполненных для модели неподвижного слоя Нернста, см. раздел 3.3, обозначения на рис. 4.19 совпадают с рис. 4.12.

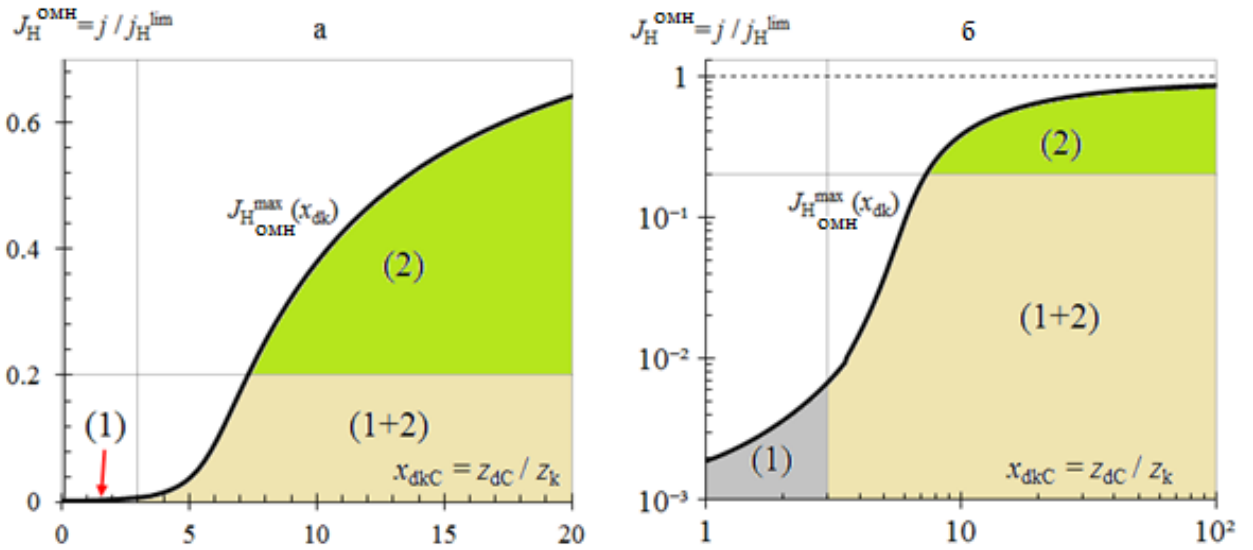


Рис. 4.19 – Интервалы возможных значений безразмерного тока, $J_H^{OMH} = j/j_H^{lim}$, при различных значениях параметра $x_{dkc} = z_{dc}/z_k$, которые ограничены линией нулевого тока, $J_H^{OMH} = 0$ и его максимальным значением $J_H^{OMH} = J_{OMH}^{H max}$. (а) линейные координаты; (б) бигалогарифмические ординаты. Горизонтальные и вертикальные серые линии показывают границы режимов.

Область (1): «режим слабых токов» (для малых и средних значений x_{dkc} ; $J_H^{OMH} \ll 1$). Область (2): «режим тонкого кинетического слоя» (для сильных токов, $x_{dkc} \gg 1$, $J_H^{OMH} \sim 1$). Область (1 + 2): «слабые токи – тонкий кинетический слой» (для средних и больших значений $x_{dkc} \gg 1$; слабых токов $J_H^{OMH} \ll 1$). Цветные части этих областей отвечают совокупности возможных значений безразмерной плотности тока J_H^{OMH} для соответствующих значений x_{dkc} .

$$\text{Параметр } J_{CH}^{(OMH)} = 10^{-3}$$

4.4.3 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»

Анализ для случая избытка бромат-анионов проведен в полной аналогии с анализом для противоположного случая – избытка кислоты, выполненного в разделе 4.3.3. Таким образом, для сохранения краткости изложения ниже приведены только полученные в результате анализа соотношения, а соответствующие математические выкладки – опущены.

Плотность тока в случае «слабых токов» считается достаточно низкой, $J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \ll 1$ или $j \ll j_{\text{H(отн)}}^{\text{lim}}$, тогда для профилей концентрации реагентов Н и С можно записать:

$$h(x) = 1 - \frac{1.2J_{\text{H}}^{\text{OMH}}}{x_{\text{dkH}}} I_2(x, x_{\text{dkH}}), \quad c(x) = c^0 - 0.5I(x, x_{\text{dkC}}) + 0.6I_2(x, x_{\text{dkC}}), \quad (4.116)$$

где соответствующие интегралы определены аналогично (4.76).

Исходя из вида решения первого порядка для $h(0)$, согласно (4.116), условие применимости полученных выражений для концентрационных профилей принимает вид:

$$J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \ll x_{\text{dkH}} [I_2(0, x_{\text{dkH}})]^{-1}, \quad (4.117)$$

Следует подчеркнуть, что это ограничение, налагаемое на возможный диапазон значений $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$, не зависит от условия применимости приближенной схемы расчета, например, (4.117), для режима «слабых токов», и в некоторых случаях это дополнительное ограничение сверху является более сильным, чем условие применимости соответствующего аналитического приближения: см. область (1) для режима «слабых токов» на рис. 4.19 и анализ ниже. В таком случае условие $J_{\text{H}}^{\text{OMH}} < J_{\text{OMH}}^{\text{H max}}$, определяет диапазон возможных значений $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$, для которых аналитические выражения, полученные в рамках соответствующего приближения, справедливы.

Рассмотрим, по аналогии с разделом 4.3.3 несколько диапазонов параметров x_{dkH} , x_{dkB} и x_{dkC} , для которых можно упростить полученные выше общие соотношения. Если значения указанных параметров сравнимы с 1, $x_{\text{dkH}}, x_{\text{dkB}}, x_{\text{dkC}} \sim 1$, то условие «слабых токов» преобразуется к виду (см. горизонтальную прямую на рис. 4.19):

$$J_{\text{H}}^{\text{OMH}} \ll 1, \quad (4.118)$$

Условие неотрицательности концентрации Br_2 приводит к еще одному ограничению сверху, налагаемому на значения $J_{\text{H}}^{\text{OMH}}$: максимальная плотность тока, $J_{\text{OMH}}^{\text{H max}}$ сопоставима с величиной $J_{\text{CH}}^{(\text{OMH})}$:

$$J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} = \frac{j^{\text{max}}}{j_{\text{H(ОМН)}}^{\text{lim}}} \sim J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})} \ll 1, \quad j^{\text{max}} \sim j_{\text{С(ОМН)}}^{\text{lim}} \ll j_{\text{H(ОМН)}}^{\text{lim}} \quad (4.119)$$

Таким образом, условие (4.118) автоматически выполняется для всех возможных значений $J_{\text{H}}^{\text{ОМН}}$, так как они удовлетворяют условию: $0 < J_{\text{H}}^{\text{ОМН}} < J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$, см. область (1) на рис. 4.19.

Если значения x_{dk} очень малы, $x_{\text{dkA}}, x_{\text{dkB}}, x_{\text{dkC}} \ll 1$, величина $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$ определяется как

$$J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} \equiv \frac{j^{\text{max}}}{j_{\text{H(ОМН)}}^{\text{lim}}} \cong J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})}, \quad j^{\text{max}} \cong j_{\text{С(ОМН)}}^{\text{lim}}. \quad (4.120)$$

Поскольку значение параметра $J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})}$ мало по сравнению с 1, (4.120) равносильно условию: $0 < J_{\text{H}}^{\text{ОМН}} < J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} \cong J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})} \ll 1$, которое отвечает верхнему пределу для значений $J_{\text{H}}^{\text{ОМН}}$, см. область (1) на рис. 4.19.

Таким образом, можно сделать вывод, что для очень тонких диффузионных слоев, $x_{\text{dkH}}, x_{\text{dkB}}, x_{\text{dkC}} \ll 1$, не только концентрация BrO_3^- , но и концентрация протонов, всюду практически равны своим значениям в объеме раствора, то есть ни бромат-анионы, ни протоны практически не потребляются реакцией (3.39) внутри диффузионного слоя.

Процесс преобразования Br_2 в Br^- происходит на поверхности электрода, согласно реакции (3.38). При этом Br_2 переносится из объема раствора к поверхности электрода, а Br^- движется в противоположном направлении, где участвует в реакции конпропорционирования вместе с BrO_3^- , которая происходит в объеме раствора. Таким образом, присутствие BrO_3^- и протонов в растворе не влияет на электродный процесс в таких условиях. В результате плотность максимального тока j^{max} равна предельному диффузионному току по Br_2 , $j_{\text{С(ОМН)}}^{\text{lim}}$, пропорциональному объемной концентрации данного реагента, C^0 , в соответствии с (4.120).

В противоположном предельном случае: $x_{\text{dkH}}, x_{\text{dkB}}, x_{\text{dkC}} \gg 1$, можно записать приближенные аналитические выражения для всех профилей концентрации отдельно для областей внутри кинетического слоя и за его

пределами. Так, для $x \ll x_{dkH}, x_{dkB}, x_{dkC}$, в том числе внутри кинетического слоя:

$$b(x) \cong \exp(-x) \quad (4.121)$$

$$h(x) \cong 1 - \frac{1.2J_H^{OMH}}{x_{dkH}} [x_{dkH} - x - \exp(-x)],$$

$$c(x) \cong c^0 + 0.1[x_{dkC} - x - 6 \exp(-x)]. \quad (4.122)$$

Полученное для $h(x)$ выражение предполагает тот же критерий применимости приближения «слабых токов», $J_H^{OMH} \ll 1$, см. условие (4.118), отвечающий горизонтальной линии на рис. 4.19.

За пределами кинетического слоя, $x \gg 1$, выражения для всех профилей концентрации принимают вид:

$$b(x) \cong 0, \quad h(x) = 1 - \frac{1.2J_H^{OMH}}{x_{dkH}} I(x, x_{dkH}), \quad c(x) = c^0 + 0.1I(x, x_{dkC}). \quad (4.123)$$

Таким образом, для всего диапазона значений x можно записать интерполяционные формулы для $h(x)$ и $c(x)$:

$$h(x) \cong 1 - \frac{1.2J_H^{OMH}}{x_{dkH}} [I(x, x_{dkH}) - x - \exp(-x)],$$

$$c(x) \cong c^0 + 0.1I(x, x_{dkC}) - 0.6 \exp(-x), \quad (4.124)$$

тогда как соотношение (4.121) справедливо всюду в интервале $0 < x < \infty$.

С одной стороны, выведенные выражения для профилей концентрации согласуются с качественными выводами для модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.3), с другой – поведение пространственных профилей концентраций зависит одновременно от двух параметров: x_{dkH} и x_{dkC} , поэтому невозможно подобрать единственный параметр x_{dk} для системы в целом, чтобы в рамках модели неподвижного слоя Нернста воспроизвести все профили концентрации, предсказываемые конвективно-диффузионной теорией.

Другой вывод можно сделать из сравнения приведенных выше результатов с результатами модели ОМН, см. раздел 4.2, поскольку выражения (4.121) и (4.122) идентичны соответствующим выражениям, полученным ранее для ОМН внутри кинетического слоя (см. раздел 4.2.4).

Решение для $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$ имеет вид:

$$J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} \cong 5x_{\text{dkc}}J_{\text{CH}}^{(\text{ОМН})}/(6 - x_{\text{dkc}}) \quad \text{для } 1 \ll x_{\text{dkc}} < 6. \quad (4.125)$$

Этот результат также совпадает с выражением, полученным ранее в рамках теории, развитой для ОМН. Сплошная линия на рис. 4.19 иллюстрирует качественное поведение зависимости (4.125).

Если отношение предельных диффузионных токов для С реагента и Н реагента, $J_{\text{CH}}^{(\text{ОМН})}$, достаточно мало, то максимальная плотность тока, определяемая уравнением (4.125), удовлетворяет условию «слабых токов»: $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} \ll 1$ для значений $x_{\text{dkc}} < 6$, за исключением близкой окрестности $\delta x \approx 0.5$ для точки $x_{\text{dkc}} = 6$. Таким образом, при выполнении условия $1 \ll x_{\text{dkc}} < 5.5$, приведенные выше выражения для концентраций действительны для всех возможных плотностей тока с хорошей точностью. Напротив, для $x_{\text{dkc}} \approx 6$ и $x_{\text{dkc}} > 6$ безразмерная максимальная плотность тока $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$ становится сравнима с 1, то есть $j^{\text{max}} \sim j_{\text{H(ОМН)}}^{\text{lim}}$, и его значение не может быть найдено из формул для режима «слабых токов», см. рис. 4.19, граница областей (2) и (1 + 2).

Профили концентраций для всех реагентов $h(x)$, $b(x)$, $c(x)$ представлены на рис. 4.20 для $x_{\text{dkc}} = 2$ и на рис. 4.21 для $x_{\text{dkc}} = 4$. В соответствии с вышеприведенным анализом значения безразмерной максимальной плотности тока $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}}$ достаточно малы, чтобы приближенные соотношения для режима «слабых токов» были справедливы.

Сравнение профилей концентрации $h(x)$ или $c(x)$, полученных выше для теории конвективной диффузии (кривые v), с результатами расчетов в рамках модели ОМН, см. раздел 4.1, (кривые D) демонстрирует отклонение зависимостей друг от друга только во внешней части диффузионного слоя, что согласуется с выводами, сделанными ранее на основе качественных особенностей теории Левича.

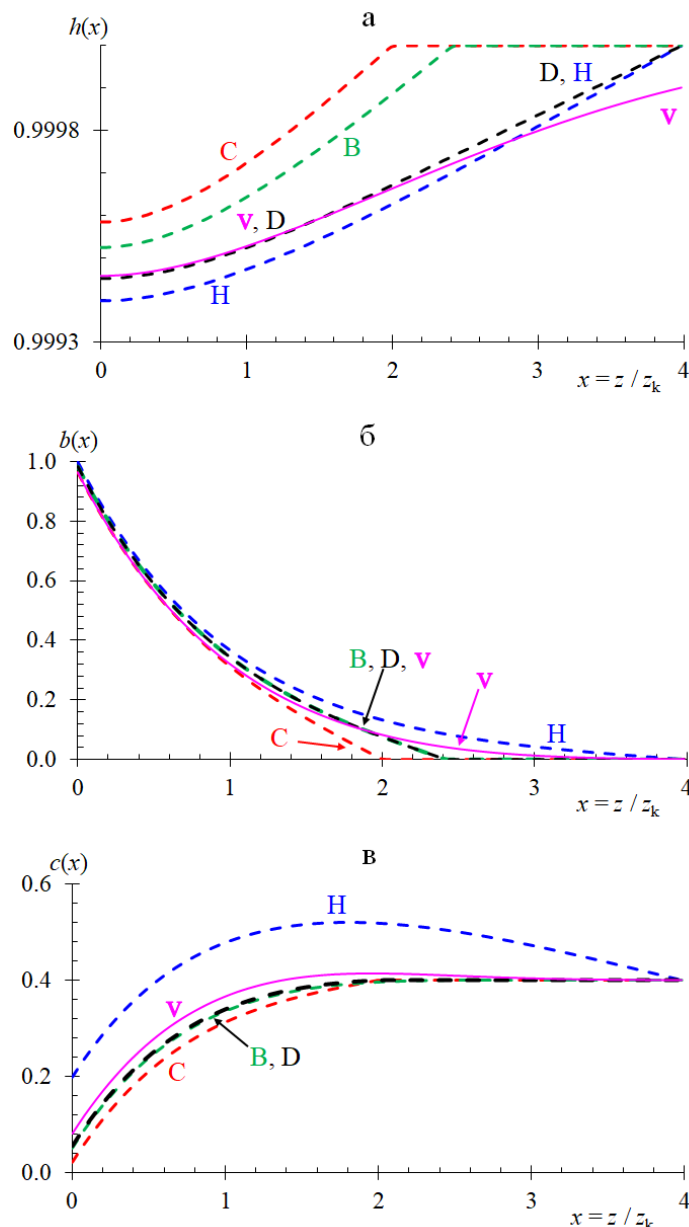


Рис. 4.20 – Безразмерные профили концентрации (а) $h(x)$, (б) $b(x)$ и (в) $c(x)$, рассчитанные для набора параметров (D_H, D_B, D_C, H^0, k) , совпадающего с рис. 4.7. Зависимость v отвечает расчетам, проведенным в рамках конвективно-диффузионной модели, кривая D рассчитана в рамках ОМН согласно процедуре (4.21), кривые А, В и С – в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы. Все кривые отвечают приближению «слабых токов», рассчитаны для одинаковой плотности тока, равной максимальной $J_{\text{ОМН}}^{\text{H max}} = 7 \cdot$

$$10^{-4}, J_{\text{СН}}^{(\text{ОМН})} = 3 \cdot 10^{-4}, x_{\text{dkc}} = 2, c^0 = 0.4$$

Напротив, теория конвективной диффузии и ОМН предсказывают очень близкие зависимости для профилей концентрации всех реагентов внутри кинетического слоя, особенно вблизи поверхности электрода. Поскольку последние определяют связь между током и потенциалом системы, то есть поляризационную кривую, можно сделать вывод, что ОМН как для случая избытка кислоты, см. раздел 4.3.3, так и избытка бромат-анионов (см. данный раздел), представляет собой очень полезный инструмент для анализа конвективно-диффузионных задач.

Ожидаемо, как и в случае избытка кислоты, аналитические предсказания для традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.3), (кривые Н, В и С на рис. 4.20 и рис. 4.21), способны воспроизводить закономерности теории конвективно-диффузионного переноса (линии v) только на качественном уровне.

Чтобы проверить применимость аналитических приближений, развитых в данном разделе и разделе 4.4.4 (см. ниже), а также, полученных на их основе приближенных аналитических выражений для профилей концентрации (кривые v), тот же набор уравнений (4.113) с граничными условиями (4.114) и (4.115) был решен путем численного интегрирования при тех же значениях параметров, x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} , c^0 и J_H^{OMH} .

Рассчитанные численно профили концентрации отвечают кривым v_{num} на рис. 4.21 (аналогичные профили также приведены в разделе 4.4.4 для другого набора параметров). Видно, что аналитические и численные результаты близки друг к другу (практически перекрываются) для всех концентрационных профилей.

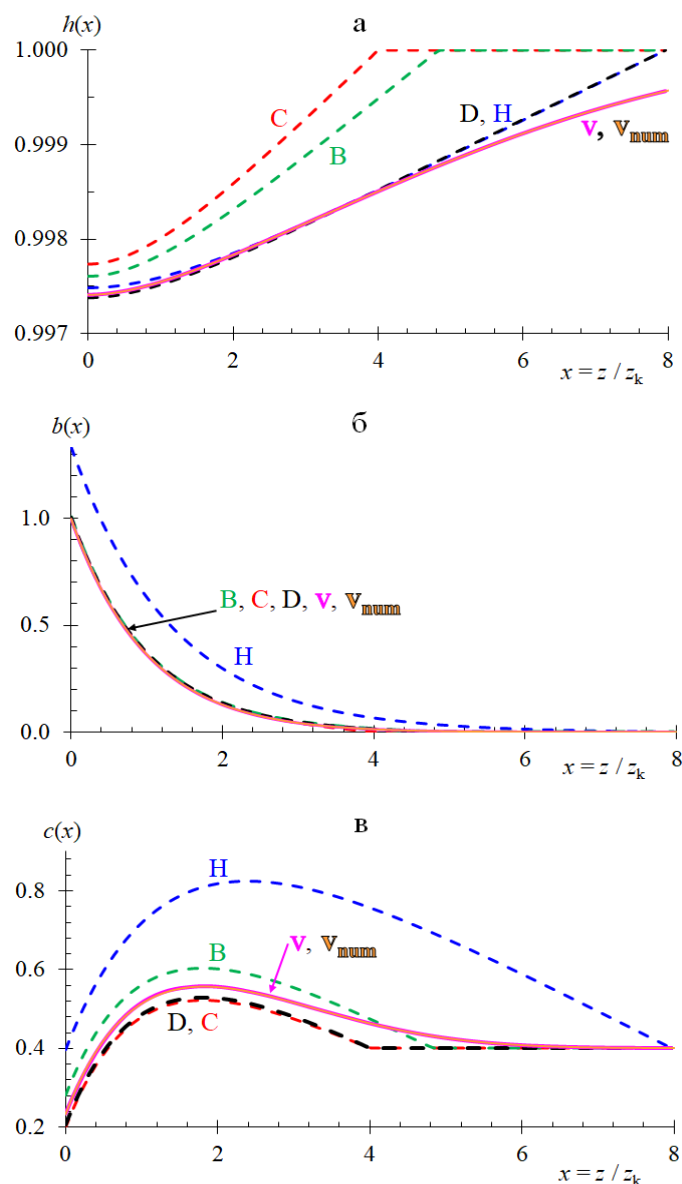


Рис. 4.21 – Безразмерные профили концентрации, значения параметров совпадают с рис. 4.7, обозначения – с рис. 4.20, за следующими исключениями: $J_H^{OMH} = J_{OMH}^{H \max} = 3 \cdot 10^{-3}$, $x_{dkc} = 4$, $J_{CH}^{(OMH)} = 6 \cdot 10^{-4}$, кривые В и С рассчитаны как в рамках приближения «слабых токов» (см. раздел 4.4.3), так и «тонкого кинетического слоя» (см. раздел 4.4.4) и накладываются друг на друга. Кривая Н рассчитана в рамках приближения тонкого кинетического слоя, поскольку значение параметра $x_{dkc} = 8$ для нее выходит за рамки приближения «слабых токов». Зависимость v_{num} – численное решение поставленной конвективно-диффузионной задачи (4.113), (4.114) и (4.115) без использования приближений

4.4.4 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

В рамках приближения «тонкого кинетического слоя» можно получить приблизительное аналитическое решение с использованием метода согласованных асимптотических разложений.

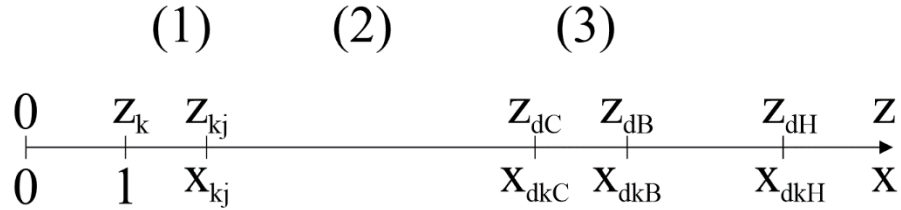


Рис. 4.22 – Схематическая диаграмма пространственных областей для режима «тонкого кинетического слоя»: $z \sim z_{kj}$ ($z_{kj} \geq z_k$), то есть $x \sim x_{kj}$, область (1); $z_{kj} \ll z \ll z_{dh}, z_{db}, z_{dc}$, $x_{kj} \ll x \ll x_{dkh}, x_{dkb}, x_{dkc}$, промежуточная область (2); $z \sim z_{dh}, z_{db}, z_{dc}$, $x \sim x_{dkh}, x_{dkb}, x_{dkc}$, конвективно-диффузионная область (3)

Основные этапы данного анализа совпадают с выкладками, представленными для системы с избытком кислоты, см. раздел 4.3.4. Поэтому ниже представлены только полученные в результате анализа интерполяционные формулы для $b(x)$, $c(x)$ и $h(x)$ профилей, а также для величины плотности максимального тока.

$$b(x) \cong x_{kj} \exp\left(-\frac{x}{x_{kj}}\right), \quad x_{kj} = [h(0)]^{-1}$$

$$h(x) \cong 1 - \frac{1.2J_H^{OMH}}{x_{dkh}} [I(x, x_{dkh}) - b(x)],$$

$$c(x) \cong c^0 + 0.1I(x, x_{dkc}) - 0.6b(x) \quad (4.126)$$

Трансцендентное уравнение для x_{kj} , как функции J_H^{OMH} и x_{dkh} имеет вид:

$$x_{kj}^{-1} \cong 1 - \frac{1.2J_H^{OMH}}{x_{dkh}} (x_{dkh} - x_{kj}), \quad \text{то есть} \quad J_H^{OMH} \cong \frac{5}{6} \left[1 - (x_{kj})^{-1} \right] \left[\left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dkh}} \right) \right]^{-1} \quad (4.127)$$

Выражение (4.127) для зависимости $J_H^{OMH}(x_{kj})$ показывает ее монотонно возрастающий характер, причем значение J_H^{OMH} положительно для $x_{kj} > 1$.

Уравнение (4.127) можно решить аналитически, тем самым получив явную форму зависимости $x_{kj}(J_H^{OMH})$, содержащую x_{dkH} в качестве параметра:

$$x_{kj} \cong \frac{1}{2} x_{dkH} \left\{ 1 - (1.2J_H^{OMH})^{-1} + \frac{1}{2} [(1 - (1.2J_H^{OMH})^{-1})^2 + 4(1.2J_H^{OMH} x_{dkH})^{-1}]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (4.128)$$

Для максимальной плотности тока $J_{OMH}^{H \max}$ получим:

$$J_{OMH}^{H \max} \cong 5x_{dkC} J_{CH}^{(OMH)} / (6x_{kj}^{\max} - x_{dkC}), \quad (4.129)$$

где для соответствующего значения x_{kj}^{\max} можно вывести трансцендентное уравнение:

$$J_{CH}^{(OMH)} x_{dkC} x_{kj}^{\max} \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dkH}} \right) \cong \left(x_{kj}^{\max} - \frac{x_{dkC}}{6} \right) (x_{kj}^{\max} - 1). \quad (4.130)$$

Его решение для x_{kj}^{\max} в виде зависимости от параметров $J_{CH}^{(OMH)}$, x_{dkC} и x_{dkH} можно переписать в виде:

$$x_{kj}^{\max} \cong \frac{1}{2} Y_0^{-1} \left\{ Y_1 + \left[Y_1^2 - 4Y_0 \frac{x_{dkC}}{6} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad Y_0 = 1 + J_{CH}^{(OMH)} \frac{x_{dkC}}{x_{dkH}},$$

$$Y_1 = 1 + \frac{x_{dkC}}{6} + J_{CH}^{(OMH)} x_{dkC}, \quad (4.131)$$

Знак «плюс» перед квадратным корнем в уравнении (4.131) был выбран, поскольку значение x_{kj}^{\max} не может быть меньше единицы, что означает, что нужно выбрать большее из решений уравнения (4.130).

Если $x_{dkC} < 6$ (и не очень близко к этому значению), то $x_{kj}^{\max} \cong 1$ и $J_{OMH}^{H \max} \ll 1$, в соответствии с оценкой в рамках режима «слабых токов». Для больших значений $x_{dkC} > 6$ величина x_{kj}^{\max} должна увеличиваться по сравнению с 1.

Наконец, при очень больших значениях x_{dkC} толщина кинетического слоя приближается к значению $x_{dkC}/6$, а максимальная плотность тока стремится к своему верхнему пределу:

$$x_{kj}^{\max} \cong x_{dkC}/6, \quad J_{OMH}^{H \max} \cong \frac{5}{6} \left(1 - \frac{x_{dkC}}{6x_{dkH}} \right)^{-1} \quad (4.132)$$

Как видно из сравнения кривых v и D на рис. 4.21 и рис. 4.23, результаты, полученные в рамках приближения «тонкого кинетического слоя» для $b(x)$ и x_{kj} ,

а также выражение (4.126) для области внутри кинетического слоя, находятся в количественном согласии с полученными ранее выражениями для модели ОМН, если $x_{kj} \ll x_{dkH}$ и $x_{kj} \ll x_{dkC}$, см. раздел 4.2.5. Благодаря этому выводу, можно заключить, что оба подхода приводят к практически одинаковым предсказаниям как для поляризационной кривой (в стационарных условиях), так и для максимального тока (анализ величины которого в рамках режима «тонкого кинетического слоя» проведен ниже), равно как и для случая «слабых токов», уже рассмотренного выше. Напротив, на форму профилей концентрации $h(x)$ и $c(x)$ во внешней области (для $x \sim x_{dkH}, x_{dkB}, x_{dkC}$) оказывают влияние эффекты конвективного транспорта, так что они не могут быть адекватно воспроизведены в рамках модели ОМН.

Кривые H , V и C на рис. 4.21 и рис. 4.23, рассчитанные в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста для трех разных вариантов параметра x_{dk} , значительно отклоняются от зависимости v . Таким образом, невозможно найти такое значение x_{dk} , чтобы профили концентрации для всех реагентов, кривые H , V и C , в рамках традиционной модели Нернста могли должным образом воспроизвести соответствующий результат, полученный в рамках теории конвективной диффузии.

Как и для рис. 4.21, профили концентрации были также рассчитаны численно, путем интегрирования транспортной задачи для соответствующего набора параметров (см. рис. 4.23, кривые v_{num}). Результаты их сравнения с соответствующими кривыми v , отвечающими приближенным аналитическим формулам, не только подтвердили способность разработанной теории воспроизвести все качественные особенности для профилей концентраций основных реагентов, но и продемонстрировали хорошее количественное согласие между численными данными и аналитическими приближениями, особенно для профилей $h(x)$ (протоны) и $b(x)$ (Br^-).

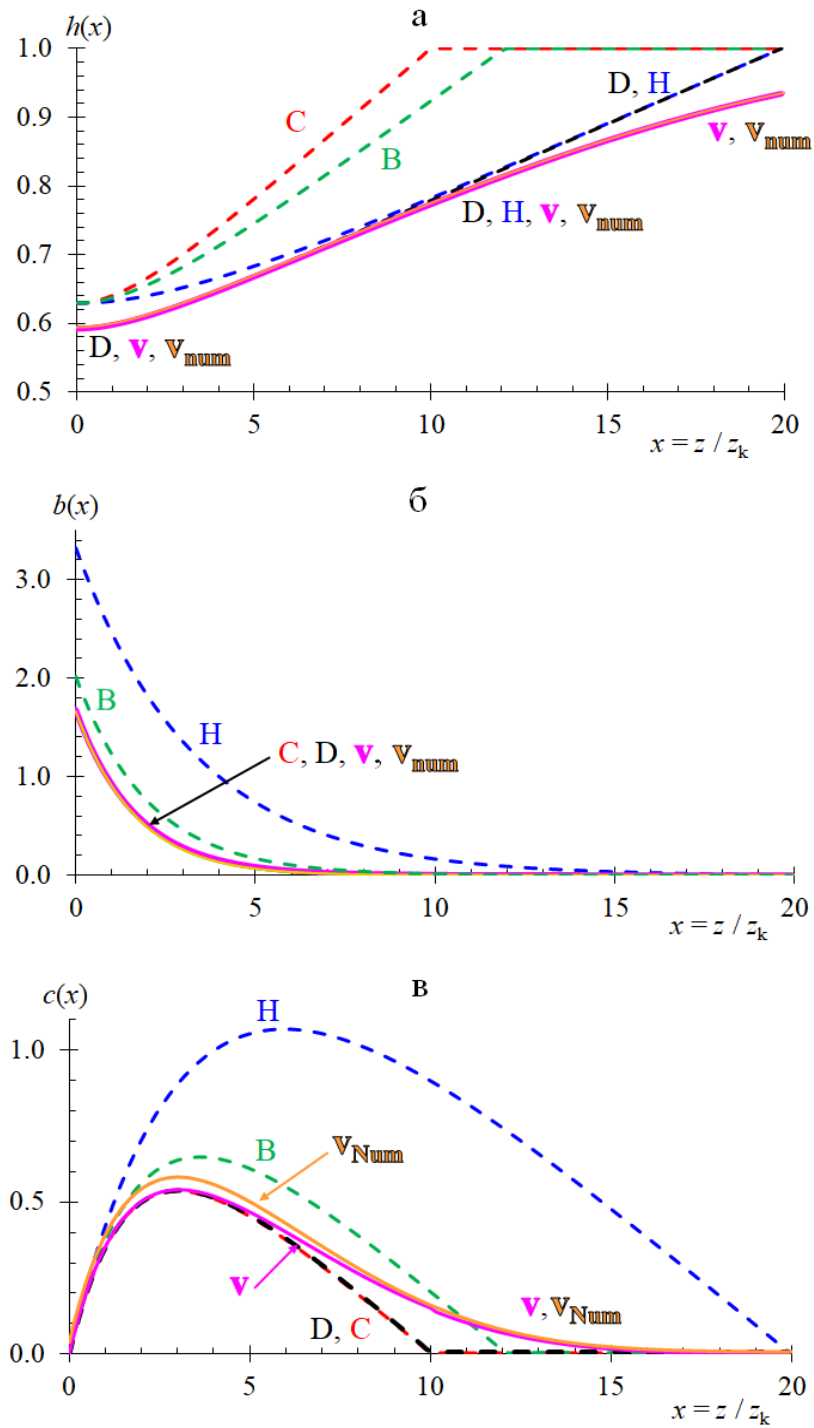


Рис. 4.23 – Безразмерные профили концентрации, значения параметров совпадают с рис. 4.7, обозначения – с рис. 4.20 и 4.21, за следующими исключениями: кривые В С и Н рассчитаны как в рамках приближения «тонкого кинетического слоя» (см. раздел 4.4.4). Все кривые рассчитаны для одинаковой плотности тока, равной максимальной $J_{\text{омн}}^{\text{max}} = 0.4$, $x_{\text{dkc}} = 10$,

$$J_{\text{CH}}^{(\text{омн})} = 3 \cdot 10^{-2}$$

Даже для профиля $c(x)$ (Br_2) кривые v и v_{num} показывают одинаковую форму и очень близки друг к другу внутри кинетического слоя (при небольших значениях x) и во внешней части диффузионного слоя, тогда как в промежуточном диапазоне x – амплитуда v_{num} несколько больше (8% от абсолютной величины), чем для зависимости v . Причина отклонения – нарушение в промежуточной области x приближения $h(x) \cong h(0)$, используемого для вывода выражения (4.126) для $b(x)$, как можно видеть из вида зависимости v для $h(x)$.

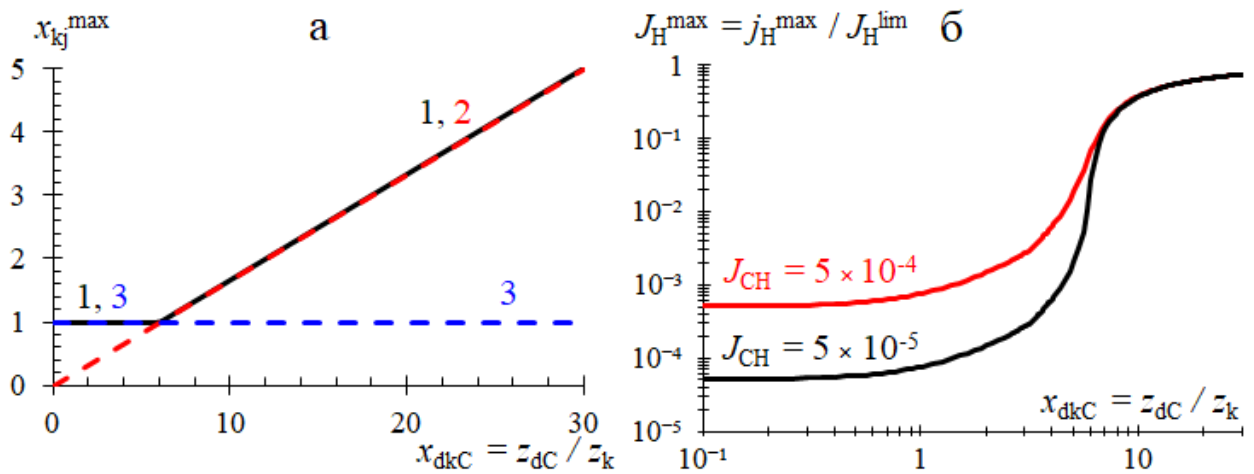


Рис. 4.24 – (а) Зависимость безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj}^{\max} при максимальной плотности тока, как функция параметра x_{dkc} : решение трансцендентного уравнения (4.130) (кривая 1), приближенное решение (4.109) для больших x_{dkc} (прямая 2), приближенное решение $x_{kj}^{\max} \cong 1$ для режима «слабых токов» (прямая 3); (б) Зависимость безразмерной максимальной плотности тока $J_{\text{омн}}^{\text{max}} = j^{\text{max}}/j_{\text{омн}}^{\text{lim}}$, от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, $x_{dkc} = z_{dc}/z_k$, для двух составов раствора, соответствующих $J_{\text{CH}}^{(\text{омн})} = 5 \cdot 10^{-4}$ и $J_{\text{CH}}^{(\text{омн})} = 5 \cdot 10^{-5}$. Значения коэффициентов диффузии совпадают с рис. 4.7

Как видно из рис. 4.24 а, в пределах почти всего диапазона, удовлетворяющего условию $1 < x_{dkc} < 6$, толщина кинетического слоя близка

к 1, то есть не зависит от параметра x_{dkc} . Этот результат, очевидно, объясняется очень слабой интенсивностью максимального тока для таких условий. Вблизи точки $x_{\text{dkc}} \cong 6$, характер зависимости начинает меняться. Для больших x_{dkc} максимальная толщина кинетического слоя $x_{\text{kj}}^{\text{max}}$ растет практически линейно (рис. 4.24 а) в соответствии с соотношением (4.132).

На рис. 4.24 б представлены аналитические предсказания для безразмерного максимального тока $J_{\text{омн}}^{\text{H max}} = j^{\text{max}} / j_{\text{H(омн)}}^{\text{lim}}$ от безразмерного параметра $x_{\text{dkc}} = z_{\text{dc}} / z_{\text{k}}$ для двух составов раствора, соответствующих $J_{\text{сн}}^{(\text{омн})} = 5 \cdot 10^{-4}$ и $J_{\text{сн}}^{(\text{омн})} = 5 \cdot 10^{-5}$. Нижняя часть зависимости, отвечающая малым значениям x_{dkc} , пропорциональна $j_{\text{C(омн)}}^{\text{lim}}$, то есть объемной концентрации С реагента (Br_2), C^0 , тогда как величины объемной концентрации Н (протонов), H^0 , и А реагента (BrO_3^-), A^0 , на нее не влияют. Напротив, верхняя часть зависимости, соответствующая режиму, когда максимальная плотность тока в системе сравнима с предельным диффузионным током по Н реагенту ($j^{\text{max}} \sim j_{\text{H(омн)}}^{\text{lim}}$), изменяется пропорционально объемной концентрации Н реагента (протоны), H^0 , в то время как не зависит от объемной концентрации С реагента, C^0 . Кроме того, переход между этими двумя ветвями зависимости лишь немного смещается при варьировании отношения объемных концентраций C^0 / H^0 . В целом, даже для следовых концентраций С реагента, верхняя часть зависимости практически не смещается по осям и отвечает очень большим величинам плотности тока.

Все полученные выше результаты для плотности максимального тока количественно согласуются с результатами, полученными в рамках модели ОМН, см. раздел 4.2. На рис. 4.25 показано, что предсказания теории конвективной диффузии (кривая v) и модели ОМН (кривая D) практически идентичны.

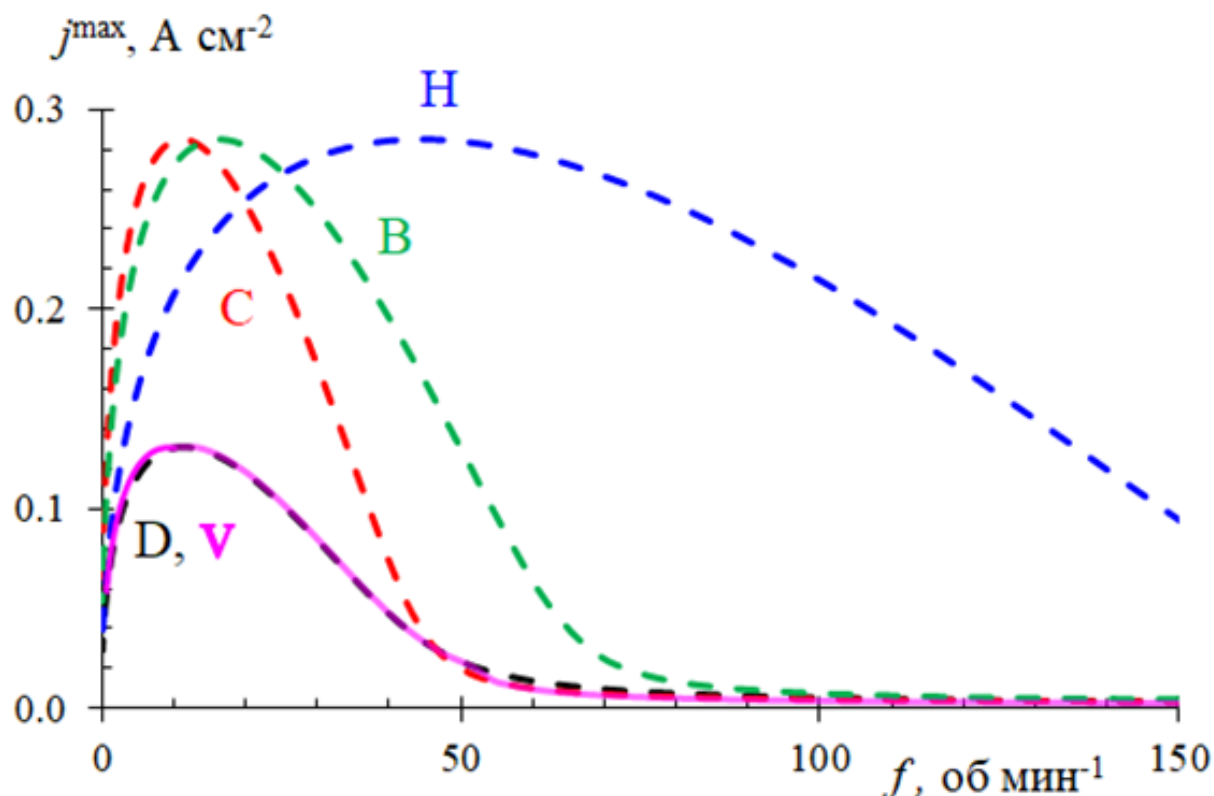


Рис. 4.25 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f , для $J_{\text{CH}}^{(\text{OMH})} = 5 \cdot 10^{-4}$, $k_0 = 1.2$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, $H^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$, $A^0 = 2$ моль \cdot л $^{-1}$. Обозначения кривых совпадают с рис. 4.20. Значения x_{dkH} , x_{dkB} , x_{dkC} для каждой скорости вращения, f , рассчитаны согласно (4.1) и (4.42), величины j^{\max} – согласно (4.129) и (4.130) для конвективно-диффузионной теории (кривая v), (3.113) и (3.123),(3.124), для модели неподвижного слоя Нернста (кривые H, B и C); (4.27), (4.57) и (4.63) для ОМН (кривая D)

Для одинаковых значений коэффициентов диффузии реагентов $D_{\text{H}} = D_{\text{B}} = D_{\text{C}}$, соответствующих условию $x_{\text{dkH}} = x_{\text{dkB}} = x_{\text{dkC}}$, уравнения (4.130) и (4.132) сводятся к отношениям, полученным в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.3). Однако такой упрощенный подход не позволяет правильно воспроизвести приведенные выше результаты для теории конвективной диффузии, если в системе присутствует несколько компонентов, коэффициенты диффузии которых различаются, так как в

уравнениях (4.130) и (4.132) содержатся одновременно, как $x_{\text{дкн}}$, так и $x_{\text{дкс}}$. Из анализа рис. 4.25 видна значительная разница между накладывающимися друг на друга зависимостями v и D и отличающимися от них кривыми H , B и C , полученными в рамках модели неподвижного слоя Нернста.

Таким образом, в рамках приведенного выше анализа впервые были получены аналитические выражения для пространственных профилей концентрации и максимальной плотности тока в рамках теории, описывающей конвективно-диффузионный механизм массопереноса реагентов вблизи поверхности вращающегося дискового электрода в стационарных условиях для случая избытка бромат-анионов. Эти результаты подтвердили качественные прогнозы предыдущих подходов, основанных на традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. раздел 3.3) или на ее расширенной версии – обобщенной модели Нернста (см. раздел 4.2).

Выводы

1. Классический подход к решению транспортных задач для вращающегося дискового электрода в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста, где толщина диффузионного слоя определяется по формуле Левича, в случае раствора с несколькими реагентами, обладающими различными коэффициентами диффузии, (в частности, для исследуемой броматной системы) приводит к возникновению фундаментальной неопределенности в постановке задачи, обусловленной неоднозначностью в выборе коэффициента диффузии D для указанной формулы.

2. Показано, что эффект от разницы между значениями коэффициентов диффузии реагентов в многокомпонентном водном растворе в ряде случаев может значительно влиять на основные электрохимические характеристики целевых процессов, например, в случае лимитирующей стадии транспорта протонов для исследуемой броматной системы (см. разделы 4.2 и 4.4) приводит к падению величины максимальной плотности тока в системе более, чем в 2 раза

(см. рис. 4.25), по сравнению с предсказаниями в рамках традиционной теории Нернста.

2. Впервые предложен новый подход, названный «Обобщенная модель Нернста», (ОМН), для описания транспортных явлений в электрохимических системах, в частности, в многокомпонентных растворах, в рамках которого для каждого реагента в растворе предложено использовать индивидуальную толщину диффузионного слоя и тем самым учесть эффект от разницы между значениями коэффициентов диффузии реагентов в таких системах.

3. Предложенная аналитическая теория в рамках ОМН для процесса электровосстановления бромат-аниона на ВДЭ в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в объеме раствора предлагает универсальную методологию для учета эффекта от разницы между значениями коэффициентов диффузии реагентов и расчета стационарного пространственного распределения концентраций основных реагентов, их диффузионных потоков, а также основных электрохимических характеристик системы (поляризационных кривых, зависимости плотности максимального тока от толщины диффузионного слоя или частоты вращения ВДЭ) как для случая избытка основного окислителя, так и избытка кислоты (протонов).

4. Как для избытка бромат-анионов, так и избытка кислоты поставленные в рамках ОМН транспортные задачи были решены численными методами в общем виде, то есть без использования аналитических приближений, и проведенное в результате сравнение аналитических предсказаний и численных данных показывает прекрасное их совпадение между собой, что позволяет сделать вывод как об адекватности предложенных теоретических подходов (в том числе выявить их области применимости при варьировании основных параметров системы), так и о корректности использованных численных алгоритмов.

5. Впервые для механизма медиаторного автокатализа (ЕС" механизм) на примере процесса электровосстановления бромат-аниона на ВДЭ в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в объеме раствора разработана

аналитическая теория конвективно-диффузионного транспорта, позволяющая рассчитать стационарное пространственное распределение концентраций основных реагентов, их диффузионных потоков, а также основных электрохимических характеристик системы, как для случая избытка основного окислителя, так и избытка кислоты (протонов).

6. Как для избытка бромат-анионов, так и избытка кислоты поставленные в рамках теории конвективно-диффузионного транспорта задачи были решены численными методами в общем виде, то есть без использования аналитических приближений, и проведенное в результате сравнение аналитических предсказаний и численных данных показывает прекрасное их совпадение между собой, что позволяет сделать вывод как об адекватности предложенных теоретических подходов (в том числе выявить их области применимости при варьировании основных параметров системы), так и о корректности использованных численных алгоритмов.

7. Впервые показано, что для механизма медиаторного автокатализа (EC'' механизм) в рамках обобщенной модели Нернста и теории конвективно-диффузионного транспорта стационарные пространственные распределения концентраций основных реагентов в приэлектродной области (внутри кинетического слоя), а, следовательно, и определяемая ими связь между током и потенциалом системы, в частности поляризационная кривая и зависимость максимальной плотности тока от интенсивности конвективного перемешивания, совпадают с хорошей точностью. Таким образом ОМН, предполагающая гораздо более простую аналитическую процедуру, нежели конвективно-диффузионная теория, представляет собой крайне полезный инструмент для анализа подобных транспортных задач.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА НА МИКРОЭЛЕКТРОДАХ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

5.1 Аналитическое исследование электровосстановления бромат-аниона по ЕС'' механизму на микроэлектроде

5.1.1 Описание системы

В двух предыдущих главах электрохимический механизм медиаторного автокатализа (ЕС'' механизм) на примере процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в объеме раствора был подробно изучен аналитически, численными методами и экспериментально для равнодоступной поверхности вращающегося дискового электрода. Для такой системы было показано, что преобразование неэлектроактивного на электроде бромат-аниона посредством реализации цикла из реакций (3.38) и (3.39) действительно может иметь место, а предсказания для протекающего в системе тока радикально отличаются от всех известных ранее механизмов, в частности механизма медиаторного катализа (ЕС' механизма), см. реакции (3.1) и (3.2). Причина резкого отличия в поведении ЕС'' системы – автокаталитическое накопление компонентов редокс-пары, Br_2 и Br^- в приэлектродной области, поскольку за каждый акт реализуемого в системе цикла в приэлектродную область попадает дополнительный атом Br из бромат-аниона, согласно реакции (3.39). Поскольку продукты этой реакции катализируют электрохимическую стадию механизма (3.1), это придает указанному механизму автокаталитические черты, резко отличающие его от прочих.

Теория этого процесса для ВДЭ в стационарных условиях, дает необычный прогноз для зависимости плотности максимально достижимого в системе катодного тока j^{\max} от интенсивности конвективного перемешивания раствора (частоты вращения дискового электрода f) (см. рис. 5.1), в частности очень низкие токи для высоких скоростей вращения (диапазоны 1 и 2), и в то же время чрезвычайно высокие величины плотности тока – для достаточно медленных скоростей вращения (диапазоны 4 и 5), что подразумевает наличие аномальной

зависимости тока от интенсивности перемешивания раствора в интервале средних частот (диапазон 3).

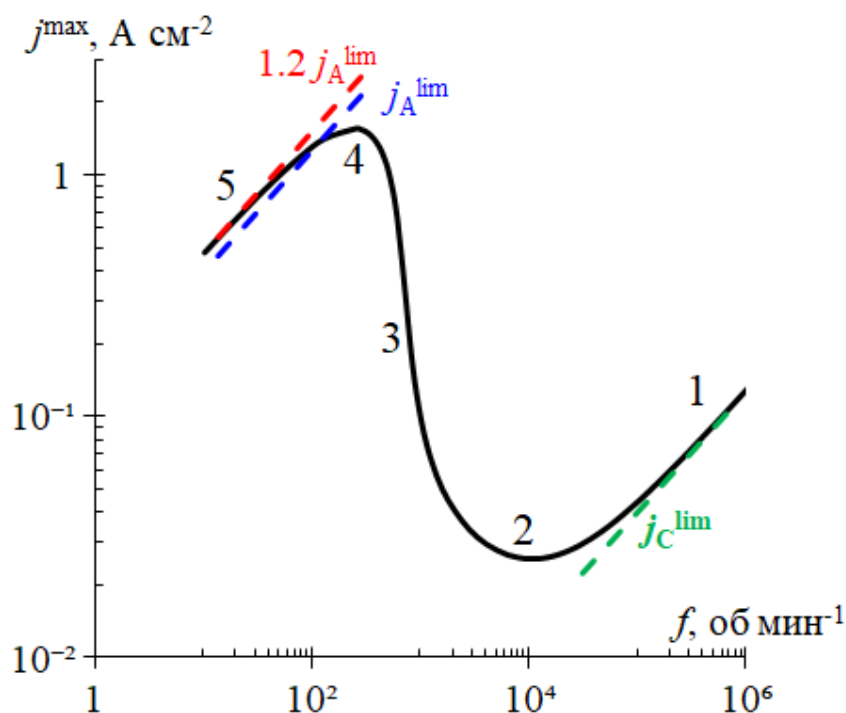


Рис. 5.1 – Аналитические предсказания для зависимости максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f в рамках конвективно-диффузионной модели (см. главу 4) для ВДЭ в стационарных условиях. Числа от 1 до 5 отвечают характерным диапазонам зависимости, обсуждаемых в сравнении с микроэлектродными системами, см. рис. 5.6 ниже.

$j_{A(\text{омн})}^{\text{lim}}$ и $j_{C(\text{омн})}^{\text{lim}}$ отвечают плотностям предельных диффузионных токов (зависящим от f) для BrO_3^- и Br_2 реагентов, соответственно. Значения всех параметров совпадают с рис. 5.6

Столь неожиданные результаты делают актуальным проведение теоретического анализа данного процесса не только для ВДЭ, но и для других электрохимических систем, в целях выявления для таких систем характера поведения исследуемых зависимостей основных электрохимических характеристик целевых процессов, а также степени влияния на них таких

факторов, как геометрия системы. В настоящем разделе представлен такой анализ для распространенной электрохимической системы, также, как и ВДЭ, обладающей свойством равнодоступности – микроэлектрода. Данный раздел демонстрирует и обосновывает ряд необычных особенностей для зависимости плотности тока в стационарных условиях от радиуса электрода или состава раствора для такой системы.

Процесс рассматривается на микроэлектроде сферической или полусферической формы (см. рис. 5.2). В таком случае можно получить приближенные аналитические предсказания для характеристик системы благодаря ее сферической симметрии. В то же время известно, что предсказания для (полу) сферических и дисковых микроэлектродов качественно аналогичны при определенных условиях [319, 320].

Рассмотрим процесс электровосстановления бромат-аниона (подробнее см. раздел 3.2) на сферическом или полусферическом микроэлектроде (см. рис. 5.2) в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в объеме раствора, основанный на автокаталитическом редокс-медиаторном цикле, состоящем из реакций (3.1) и (3.2).

Поведение такой системы анализируется ниже в стационарных условиях на (полу) сферическом микроэлектроде, который представляет собой сферу внутри фазы раствора (рис. 5.2 *а*) или полусферу внутри верхнего полупространства ($z > 0$), тогда как плоскость, $z = 0$ вне сферы ($r > r_0$) представляет собой поверхность изолятора (рис. 5.2 *б*). Поверхность таких электродов обладает свойством равнодоступности, так как профили концентрации всех реагентов в растворе зависят от единственной (радиальной) координаты, то есть расстояния от центра электрода, r , тогда как плотность тока j постоянна вдоль поверхности электрода.

Если такой стационарный режим для системы достигается после пошагового изменения потенциала (или тока), профили концентрации меняются со временем. В частности, в течение короткого промежутка времени после

возмущения концентрации изменяются в основном вблизи поверхности электрода, так что транспорт подобен процессу на поверхности плоского электрода. Напротив, трехмерный характер диффузионного процесса вокруг (полу) сферы проявляется для более протяженных временных интервалов, что приводит к переходу системы в стационарное состояние (которое и представляет предмет анализа данного раздела) даже в отсутствие конвективного транспорта.

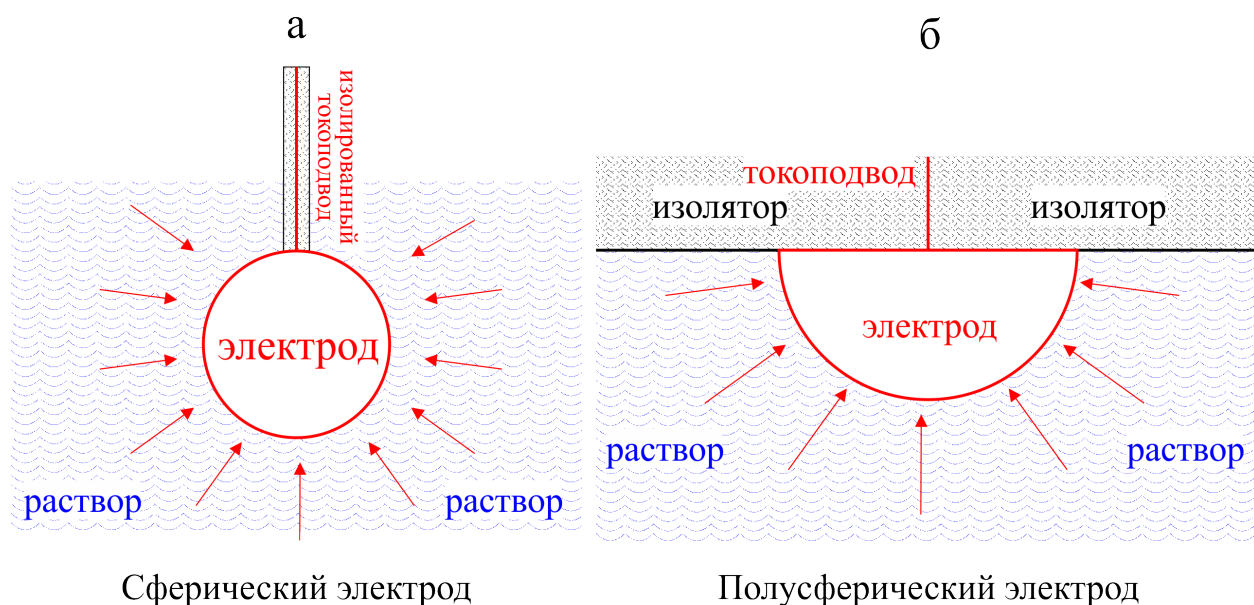


Рис. 5.2 – Схематические изображения (а) сферического и (б) полусферического электродов

5.1.2 Постановка задачи

Как правило, плотность потока реагента определяется суммой его диффузионных, миграционных и конвективных вкладов. Если размер микроэлектрода достаточно мал, можно пренебречь конвективным вкладом в транспорт, особенно в отсутствие внешнего перемешивания раствора. Обычным критерием для выполнения данного приближения служит верхнее ограничение величины радиуса электрода: $r_0 \ll 100$ мкм [280].

В случае избытка кислоты в объеме раствора присутствуют протоны (Н реагент) в форме ионов гидроксония, бромат-анионы (А реагент, BrO_3^-) и молекулярный бром (С реагент, Br_2). Объемная концентрация протонов, H^0 , значительно превышает концентрацию бромат-анионов A^0 , $H^0 \gg A^0$. Как и

ранее, объемная концентрация брома C^0 очень мала, $A^0 \gg C^0$, а бромид-анион (В реагент, Br^-) появляется в системе только в результате реакции (3.1), и в объеме раствора изначально отсутствует.

В таких условиях ($H^0 \gg A^0 \gg C^0$) локальная концентрация протонов практически постоянна во всем растворе: $H(z) \cong H^0$, так как перепад концентрации внутри диффузионного слоя, $H^0 - H(0)$, сравним с соответствующей разницей для BrO_3^- , которая не превышает величину A^0 . В результате можно предположить, что протоны (вместе с нереакционноспособными ионными компонентами в растворе), как и в случае с ВДЭ, играют в системе роль фонового электролита (за исключением их участия в реакции (3.2)). За счет их наличия миграционные вклады в потоки остальных компонентов системы существенно ослабляются, для их концентраций снимается условие локальной электронейтральности, а их транспорт происходит только за счет диффузии.

Тогда профили концентраций для А (BrO_3^-), В (Br^-) И С (Br_2) реагентов удовлетворяют системе дифференциальных уравнений для только диффузионного переноса:

$$D_A \Delta A(r) = V(r), \quad D_B \Delta B(r) = 5V(r), \quad D_C \Delta C(r) = -3V(r) \quad \text{для } r > r_0$$

$$\Delta = r^{-2} d/dr (r^2 d/dr), \quad (5.1)$$

где D_A, D_B, D_C – коэффициенты диффузии реагентов, r_0 – радиус электрода, стехиометрические коэффициенты соответствуют реакции (3.2), а локальная скорость реакции конпропорционирования для (3.2) определена, как и ранее, согласно (3.68).

Асимптотически далеко от поверхности электрода величины концентраций принимают свои объемные значения:

$$A(r) \rightarrow A^0, \quad B(r) \rightarrow 0, \quad C(r) \rightarrow C^0, \quad A^0 \gg C^0, \quad r \rightarrow \infty. \quad (5.2)$$

На поверхности электрода соотношения баланса между плотностью катодного тока j и диффузионными потоками компонентов имеют вид:

$$\frac{dA(r)}{dr} = 0, \quad \frac{j}{F} = 2D_C \frac{dC(r)}{dr} = -D_B \frac{dB(r)}{dr}, \quad j \geq 0, \quad \text{для } r = r_0. \quad (5.3)$$

5.1.3 Процедура обезразмеривания и постановка задачи в безразмерном виде

В отличие от определения безразмерной координаты для случая ВДЭ, обладающего плоской геометрией (см. главы 3-5), безразмерная координата y определена через радиус сферы, r_0 :

$$y = r/r_0 \quad (5.4)$$

Безразмерные концентрации определены аналогично разделу 3.1.1:

$$a(y) = \frac{A(r)}{A^0}; \quad b(y) = \frac{D_B B(r)}{D_A A^0}; \quad c(y) = \frac{D_C C(r)}{D_A A^0}. \quad (5.5)$$

Тогда уравнения (5.1) принимают вид:

$$5\Delta_y a(y) = \Delta_y b(y) = (-5/3)\Delta_y c(y) = (y_k)^{-2} a(y)b(y), \quad \text{для } y > 1$$

$$\Delta_y = y^{-2} d/dy (y^2 d/dy). \quad (5.6)$$

Здесь безразмерный параметр y_k определен согласно:

$$y_k = z_k/r_0, \quad z_k = \left(\frac{D_B}{5kA^0} \right)^{1/2}. \quad (5.7)$$

Параметр z_k называется «толщина кинетического слоя» для режима «слабых токов», или для краткости «толщина кинетического слоя», поскольку для указанного режима (см. раздел 5.1.5 ниже) он определяет расстояние (толщину соответствующего слоя), на которое реагент В (Br^-), генерируемый на поверхности электрода, способен продиффундировать, прежде чем большая его часть будет поглощена в ходе реакции (3.2).

Этот параметр y_k соответствует обратному значению ключевого параметра $x_{dk} = \frac{z_d}{z_k}$ для случая ВДЭ, $\frac{1}{x_{dk}} = \frac{z_k}{z_d}$, поскольку радиус диска, r_0 , для микроэлектрода фактически играет роль толщины диффузионного слоя для сферической диффузии, то есть соответствует z_d для линейной диффузии.

Определим величину предельного диффузионного тока по бромат-аниону, $j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$, по аналогии с (2.11) *формальным образом, если бы бромат-анион был электроактивен на электроде*. Несмотря на формализм такого определения,

ниже будет показано, что при определенных условиях плотность проходящего в системе тока j может стать сопоставимой (и даже превысить) величину $j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$. Именно поэтому удобно определить безразмерную плотность тока в системе $J_{\text{мик}}$, как отношение плотности катодного тока j к предельному диффузионному току по А реагенту, а также ввести параметр $J_{\text{СА}}$, равный отношению предельных диффузионных токов для С и А реагентов:

$$j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}} = 5FD_A A^0 / r_0, \quad j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}} = 2FD_C C^0 / r_0,$$

$$J_{\text{мик}} = j / j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}, \quad J_{\text{СА}} = \frac{j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}}}{j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}} = \frac{2D_C C^0}{5D_A A^0}, \quad (5.8)$$

Тогда граничные условия (5.21) и (5.21) принимают вид:

$$a(y) \rightarrow 1, \quad b(y) \rightarrow 0, \quad c(y) \rightarrow c^0 = \frac{D_C C^0}{D_A A^0} = \frac{5}{2} J_{\text{СА}} \quad \text{для } y \rightarrow \infty. \quad (5.9)$$

$$\frac{da(y)}{dy} = 0, \quad \frac{db(y)}{dy} = -5J_{\text{мик}}, \quad \frac{dc(y)}{dy} = \frac{5}{2} J_{\text{мик}} \quad \text{для } y = 1. \quad (5.10)$$

Этот набор уравнений и граничных условий содержит (кроме безразмерных профилей концентрации) несколько параметров

- Отношение предельных диффузионных токов для С реагента (Br_2) и А реагента (BrO_3^-), $J_{\text{СА}}$, определенного согласно (5.9). Его значение систематически предполагают очень малым (обычно, $J_{\text{СА}} \leq 10^{-3}$), так как в объеме раствора Br_2 содержится в следовых количествах.

- Параметр, u_k , заданный (5.7), как отношение толщины кинетического слоя z_k (в приближении «слабых токов») к радиусу электрода r_0 , играющему роль толщины диффузионного слоя.

- Безразмерная плотность тока $J_{\text{мик}}$, определяемая соотношением (5.8), которая представляет собой внешний параметр для гальваностатической постановки задачи.

Диапазон возможных значений $J_{\text{мик}}$ ограничен максимальной плотностью тока $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$, определяемой, как и ранее, в рамках предположения о неотрицательности концентраций всех реагентов в любой точке пространства, за

исключением условия тождественности нулю для поверхностной концентрации реагента С, $C(0) = 0$.

5.1.4 Соотношения между безразмерными профилями концентрации. Обсуждение способа получения приближенных аналитических решений

Уравнения (5.6) содержат равенства между вторыми производными от концентраций основных реагентов. Указанные соотношения (после домножения на y^2) можно проинтегрировать сначала в интервале $[1; y]$, где значения для первых производных при $y = 1$ задаются граничными условиями (5.10). В результате для первых производных можно записать:

$$5y \frac{da(y)}{dy} = y^2 \frac{db(y)}{dy} + 5J_{\text{мик}} = -\frac{5}{3}y^2 \frac{dc(y)}{dy} + \frac{25}{6}J_{\text{мик}}, \quad \text{для } y > 1. \quad (5.11)$$

После деления этих соотношений на y^2 можно провести второе интегрирование в интервале от y до бесконечности с использованием граничных условий (5.9) и получить соотношения между концентрациями основных реагентов:

$$1 - a(y) = -\frac{1}{5}b(y) + \frac{J_{\text{мик}}}{y} = \frac{1}{3}(c(y) - c^0) + \frac{5}{6}J_{\text{мик}}/y, \quad \text{для } y > 1. \quad (5.12)$$

Последующий итерационный анализ основан на предложенном ранее наборе приближений, позволяющих получить аналитические решения для основных характеристик системы. В качестве нулевого приближения выражение для профиля концентрации А реагента (BrO_3^-) предлагается из эвристических соображений, что позволяет записать и решить дифференциальное уравнение второго порядка для В реагента (Br^-), чтобы затем получить приближенные профили концентраций для двух других реагентов, А и С, используя соотношения, связывающие профили реагентов между собой. Такой подход возможно реализовать в двух случаях – для режима «слабых токов» и режима «тонкого кинетического слоя». Совместно они охватывают всю область возможных значений параметров системы целиком.

5.1.5 Аналитическое решение в рамках приближения «слабых токов»

В рамках приближения «слабых токов» плотность тока j или J считается достаточно низкой, так что потреблением А реагента (BrO_3^-) в ходе реакции конпропорционирования (3.39) можно пренебречь, поэтому возмущение для профиля $a(y)$ мало и, следовательно, всюду можно использовать $a(y) \cong 1$ в качестве нулевого приближения.

Тогда соотношения (5.6) приводят к замкнутому относительно $b(y)$ уравнению:

$$y^{-2} \frac{d}{dy} \left(y^2 \frac{db(y)}{dy} \right) \cong (y_k)^{-2} b(y), \quad \text{для } y > 1, \quad (5.13)$$

которое совместно с граничными условиями (5.9) и (5.10) определяет соответствующее решение для профиля концентрации В реагента, $b(y)$ в первом приближении.

Из соображений удобства определим новую неизвестную функцию: $u(y) \equiv yb(y)$. Тогда соотношения (5.9), (5.10) и (5.13) для этой функции принимают вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u(y)}{dy^2} &\cong (y_k)^{-2} u(y) && \text{для } y > 1, \\ u(y) &\rightarrow 0 && \text{для } y \rightarrow \infty, \\ \frac{du(y)}{dy} &\cong -5J_{\text{мик}} + u(y) && \text{для } y = 1, \end{aligned} \quad (5.14)$$

Таким образом решения первого порядка для $u(y)$ и $b(y)$ имеют вид:

$$\begin{aligned} u(y) &\cong 5J_{\text{мик}} y_k (1 + y_k)^{-1} \exp[-(y-1)/y_k] && \text{для } y \geq 1, \\ b(y) &\cong 5J_{\text{мик}} y_k (1 + y_k)^{-1} y^{-1} \exp[-(y-1)/y_k] && \text{для } y \geq 1, \end{aligned} \quad (5.15)$$

Решения первого порядка для $a(y)$ и $c(y)$ задаются соотношением (5.12), после подстановки (5.15) для $b(y)$:

$$\begin{aligned} 1 - a(y) &\cong \frac{J_{\text{мик}}}{y} \left\{ 1 - y_k (1 + y_k)^{-1} \exp \left[-\frac{y-1}{y_k} \right] \right\} && \text{для } y \geq 1, \\ c(y) &\cong c^0 + 3 \frac{J_{\text{мик}}}{y} \left\{ \frac{1}{6} - y_k (1 + y_k)^{-1} \exp \left[-\frac{y-1}{y_k} \right] \right\} && \text{для } y \geq 1, \end{aligned} \quad (5.16)$$

Полученное для $1 - a(y)$ выражение всегда положительно и его величина монотонно убывает как функция y , то есть наименьшее значение $a(y)$ при фиксированном значении y_k есть $a(1) \cong 1 - J_{\text{мик}}[1 - y_k(1 + y_k)^{-1}]$. Таким образом, критерий справедливости режима «слабых токов» представляет собой условие $J_{\text{мик}}[1 - y_k(1 + y_k)^{-1}] \ll 1$, так что неравенство:

$$J_{\text{мик}} \ll 1 \quad \text{или} \quad j \ll j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}} \quad (5.17)$$

представляет собой достаточное условие для указанного приближения при любых значениях y_k .

Из выражения (5.16), для $c(y)$ можно непосредственно показать, что направление изменения этой величины при $y = 1$, $c(1) = c^0 + 3J_{\text{мик}} \left\{ \frac{1}{6} - y_k(1 + y_k)^{-1} \right\}$, как функция $J_{\text{мик}}$ зависит от знака выражения $\left\{ \frac{1}{6} - y_k(1 + y_k)^{-1} \right\}$. В частности, $c(1)$ меняет знак при достаточно больших значениях $J_{\text{мик}}$, если $y_k(1 + y_k)^{-1} > 1/6$, то-есть:

$$y_k = \frac{z_k}{r_0} > 0.2 \quad \text{или} \quad r_0 < 5z_k \quad (5.18)$$

Тогда $c(1)$ обращается в нуль для значения $J_{\text{мик}} = J_{\text{мик}}^{\text{max}}$, заданного формулой:

$$J_{\text{мик}}^{\text{max}} \cong \frac{j^{\text{max}}}{j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}} = \frac{c^0}{3} + \left\{ y_k(1 + y_k)^{-1} - \frac{1}{6} \right\} = 5J_{\text{СА}}(1 + y_k)(5y_k - 1)^{-1} \quad \text{или} \\ j^{\text{max}} = 5j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}}(1 + y_k)(5y_k - 1)^{-1} \quad (5.19)$$

При этом для меньших значений J концентрация, $c(y)$, положительна для любого y .

Это означает, что если радиус электрода достаточно мал, чтобы удовлетворить соотношению (5.18), плотность тока ограничивается его «максимальным значением» $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$, определяемым согласно (5.19). Более того, если $y_k \cong z_k/r_0$ не только превышает свое критическое значение (0.2), но и не близко к нему (то есть их разность намного больше $J_{\text{СА}}$), то все возможные значения протекающего в системе тока соответствуют режиму «слабых токов»,

т.е. профили концентрации адекватно описываются приближенными соотношениями (5.15) и (5.16).

Иными словами, величины плотности тока, сравнимые с предельным диффузионным током по А реагенту, $j \sim j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$, могут быть достигнуты только для достаточно больших микроэлектродов, для которых справедливо условие

$$y_k = \frac{z_k}{r_0} < 0.2 \quad \text{или} \quad r_0 > 5z_k \quad (5.20)$$

В таком случае выражения для профилей концентраций, см. (5.15) и (5.16), предсказывают положительные значения для любого значения $J_{\text{мик}}$. При этом следует иметь в виду, что эти выражения применимы только для токов, удовлетворяющих условию (5.17). В то же время это означает, что при выполнении условия (5.20) плотность тока в системе может достигать чрезвычайно высоких значений, сопоставимых с предельным диффузионным током по А реагенту, j_A^{lim} . Это предположение подтверждено аналитически в следующем разделе.

Графические иллюстрации для результатов данного раздела не приводятся, поскольку результаты представляют собой частный случай более общих формул, полученных в разделе 5.1.6, в котором и размещены иллюстрации.

5.1.6 Аналитическое решение в рамках приближения «тонкого кинетического слоя»

Вышеприведенный анализ (см. раздел 5.1.5) в рамках режима «слабых токов» показал, что уменьшение параметра $y_k = z_k/r_0$ по сравнению с 1, приводит к ситуации, когда большая доля В реагента (Br^-), генерируемого на поверхности электрода, потребляется внутри кинетического слоя ($y - 1 \sim y_k$, то есть $r - r_0 \sim z_k$, см. (5.15)) расположенного глубоко внутри диффузионных слоев компонентов А и С ($y \sim 1$, то есть $r - r_0 \sim r_0$, см. (5.16)). Поэтому можно получить приблизительное аналитическое решение для случая, когда толщина кинетического слоя много меньше радиуса электрода, без использования условия, ограничивающего плотность тока в системе сверху.

В то же время следует иметь в виду, что толщина кинетического слоя для сильных токов может зависеть от интенсивности протекающего тока, так как концентрация бромат-аниона (реагент А) может значительно падать во внешней части диффузионного слоя, приводя к тому, что внутри кинетического слоя концентрация $A(z)$ или $a(y)$ становится намного ниже, чем ее значение в объеме раствора, $A(z) = A^0$, то есть $a(y) = 1$.

Обозначим толщину кинетического слоя z_{kj} , где индекс j подразумевает, что эта величина зависит от плотности тока j . В частности, для режима «слабых токов» эта толщина z_{kj} близка к z_k . В безразмерных переменных эта величина переходит в $x_{kj} = z_{kj}/r_0$, причем ее значение близко к $y_k = z_k/r_0$ для режима «слабых токов».

Условие режима «тонкого кинетического слоя» можно записать в виде:

$$y_{kj} = \frac{z_{kj}}{r_0} \ll 1 \quad (5.21)$$

Ниже показано, что это неравенство справедливо только при выполнении условия (5.20), то есть $z_k < 0.2r_0$.

Внутри круглого объема вокруг поверхности электрода $r - r_0 \ll r_0$, то есть $y - 1 \ll 1$, можно считать концентрацию бромат-аниона в нулевом приближении постоянной и равной своему значению на поверхности электрода: $a(y) \cong a(1)$. Тогда уравнения (5.6), (5.9) и (5.10) для $b(y)$ позволяют записать замкнутое уравнение с граничными условиями для этого профиля концентрации:

$$\begin{aligned} y^{-2} \frac{d}{dy} \left(y^2 \frac{db(y)}{dy} \right) &\cong (y_k)^{-2} a(1) b(y), & \text{для } y > 1, \\ b(y) &\rightarrow 0 & \text{для } y \rightarrow \infty, \\ \frac{db(y)}{dy} &= -5J_{\text{мик}} & \text{для } y = 1. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Его решение можно отыскать по аналогии с алгоритмом поиска решения для уравнения (5.13):

$$b(y) \cong 5J_{\text{мик}} y_{kj} (1 + y_{kj})^{-1} y^{-1} \exp[-(y - 1)/y_{kj}] \quad \text{для } y \geq 1, \quad (5.23)$$

где безразмерная (зависящая от плотности тока) толщина кинетического слоя определяется по формуле: $y_{kj} = y_k[a(1)]^{-1/2}$. Выражение (5.12) позволяет записать соотношение между $a(1)$ и $b(1)$, тогда уравнение (5.23) дает дополнительную связь между $a(1)$ и y_{kj} :

$$1 - a(1) = -(1/5)b(y) + J_{\text{мик}} \cong J_{\text{мик}}(1 + y_{kj})^{-1}. \quad (5.24)$$

В результате можно записать трансцендентное уравнение для y_{kj} , как функции параметров y_k и $J_{\text{мик}}$:

$$J_{\text{мик}} \cong (1 + y_{kj}) \left[1 - (y_k/y_{kj})^2 \right]. \quad (5.25)$$

Согласно (5.25) величина $J_{\text{мик}}$ – монотонно возрастающая с ростом y_{kj} функция при любом фиксированном значении y_k , причем $J_{\text{мик}}$ растет от 0 до бесконечности в диапазоне значений y_{kj} от y_k до бесконечности. Это означает, что уравнение (5.25) для y_{kj} всегда имеет единственное решение, растущее с увеличением величины $J_{\text{мик}}$.

Указанная выше зависимость, $y_{kj}(J_{\text{мик}})$ показана на рис. 5.3 а) для набора значений y_k . В соответствии с аналитическими предсказаниями для режима «слабых токов» (раздел 5.1.5) толщина кинетического слоя y_{kj} близка к y_k для всего диапазона возможных значений $J_{\text{мик}}$ ($0 < J_{\text{мик}} < J_{\text{мик}}^{\text{max}}$, где величина $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$ обсуждается ниже), то есть практически не зависит от $J_{\text{мик}}$, если отношение толщины кинетического слоя и радиуса электрода $y_k = z_k/r_0$ превышает критическое значение 0.2, см. (5.18) и рис. 5.3 б).

Следует иметь в виду, что диапазон возможных значений плотности тока сильно ограничен в этом случае его максимальным значением, определяемым уравнением (5.19), того же порядка, что и малый параметр $J_{\text{са}}$. В результате зависимости для y_{kj} при $y_k = 0.2$ или 0.3 очень коротки относительно оси абсцисс, рис. 5.3 а). В иллюстративных целях те же зависимости также представлены на рис. 5.3 б, где величина $J_{\text{мик}}$ нормирована на свое максимальное

значение и тем самым, графики при $y_k = 0.2$ или 0.3 растянуты вдоль оси абсцисс.

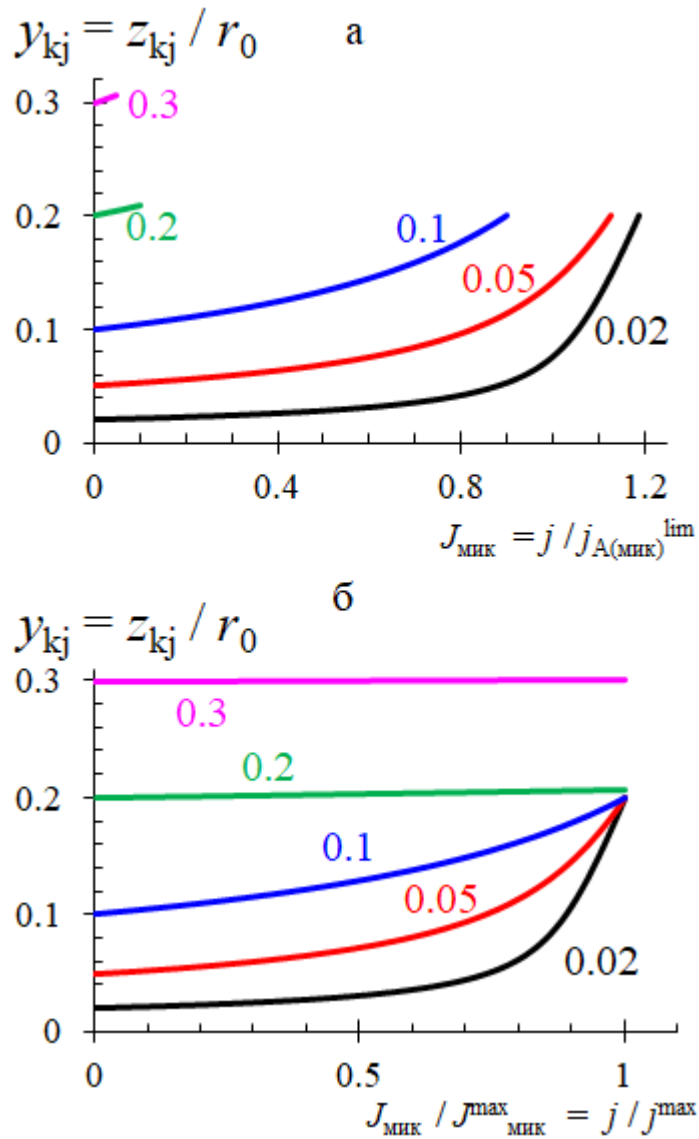


Рис. 5.3 – Зависимость отношения толщины кинетического слоя к радиусу электрода, $y_{kj} = z_{kj} / r_0$, от (а) безразмерного тока, $J_{\text{мик}} = j / j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$, или (б) отношения плотности тока к его максимальному значению, $J_{\text{мик}} / J_{\text{мик}}^{\text{max}} = j / j^{\text{max}}$, для набора отношений толщин кинетического слоя для режима «слабых токов» к радиусу электрода, $y_k = z_k / r_0$, (5.7). Величина y_k указана для каждого графика. $J_{\text{СА}} = 3 \cdot 10^{-4}$

Несмотря на то, что уравнение для $y_{kj}(J_{\text{мик}})$, (5.25), выведено в данном разделе только для достаточно малых значений y_k , (5.21) (вспоминая, что $y_k \leq y_{kj}$), его формальное решение для больших значений y_k , $y_{kj} \cong y_k$, а также выражения для профилей концентраций, уравнения (5.23) и (5.24), согласуются с соответствующими результатами режима «слабых токов», см. раздел 5.1.5. Это означает, что формулы, полученные для режима тонкого кинетического слоя, также могут быть использованы для любого значения отношения $y_k = z_k/r_0$, даже если $y_k > 1$, то есть, если кинетический слой толще радиуса электрода, и таким образом, бром могут пересечь диффузионный слой вокруг электрода, без участия в реакции конпропорционирования (3.39).

В интервале электродов большего размера, для которых выполняется (5.20), то есть $y_k = z_k/r_0 < 0.2$, ток может достигать гораздо более высоких значений, которые сравнимы с предельным диффузионным током по бромат-аниону ($J_{\text{мик}} \sim 1$, то есть $j \sim j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$). Рис. 5.3 а и б отвечают значительному изменению толщины кинетического слоя z_{kj} , зависящей от тока, или $y_{kj} = z_{kj}/r_0$, при изменении величины протекающего в системе тока $J_{\text{мик}}$ в интервале его больших значений, $J_{\text{мик}} \sim 1$, то есть $j \sim j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$. В соответствии с выводами раздела 5.1.5 значение z_{kj} (или y_{kj}) близко к соответствующей величине для «слабых токов», z_k (или y_k), при $J_{\text{мик}} \ll 1$, но оно приближается к своему критическому значению, $z_k \cong 0.2r_0$ или $y_k \cong 0.2$, при стремлении тока к своему максимальному значению, $J_{\text{мик}} \cong J_{\text{мик}}^{\text{max}}$, то есть $j \cong j^{\text{max}}$ (см. рис. 5.3 б).

Это критическое значение возникает из глобального условия, что для сильных токов доля реагента С (Br_2), образующегося внутри кинетического слоя, а затем переносимого в объем раствора, должна быть равна 1/6, так что повторение окислительно-восстановительного цикла, из реакций (3.38) и (3.39) не изменяет количества С (Br_2) и В (Br^-) реагентов, накопленных внутри кинетического слоя (условие стационарного характера процесса).

Верхний предел для тока, аналогично разделу 5.1.5, определяется из условия неотрицательности профиля концентрации реагента С (Br_2). Распределение концентрации $c(y)$ можно найти из уравнения (5.12):

$$c(y) \cong \frac{5}{2}J_{\text{CA}} - \frac{5}{2}\frac{J_{\text{МИК}}}{y} + 3J_{\text{МИК}}(1 + y_{\text{кj}})^{-1}y^{-1} \exp\left[-\frac{y-1}{y_{\text{кj}}}\right] \quad \text{для } y \geq 1 \quad (5.26)$$

Для заданного $y_{\text{кj}}$ увеличение $J_{\text{МИК}}$ приводит в первую очередь к выполнению условия $c(1) = 0$, тогда как концентрация $c(y)$ остается положительной для остальных значений y . Это похволяет записать выражение для безразмерного максимального тока $J_{\text{МИК}}^{\text{max}}$, как функции, соответствующей «максимальной толщине кинетического слоя», $y_{\text{кj}}^{\text{max}}$:

$$J_{\text{МИК}}^{\text{max}} \cong (1 + y_{\text{кj}}^{\text{max}})J_{\text{CA}}/(y_{\text{кj}}^{\text{max}} - 0.2) \quad (5.27)$$

Для максимальных величин $y_{\text{кj}}^{\text{max}}$ уравнение (5.25) остается справедливым. Его сочетание с выражением (5.27)) приводит к трансцендентному уравнению для $y_{\text{кj}}^{\text{max}}$:

$$J_{\text{CA}} \cong \left[1 - (y_{\text{k}}/y_{\text{kj}}^{\text{max}})^2\right](y_{\text{kj}}^{\text{max}} - 0.2). \quad (5.28)$$

Согласно (5.28), величина J_{CA} при фиксированном значении y_{k} монотонно возрастает с ростом $y_{\text{kj}}^{\text{max}}$. Тот же вывод справедлив для зависимости y_{k} от $y_{\text{kj}}^{\text{max}}$ при фиксированном значении J_{CA} . Таким образом, всегда существует единственное решение уравнения (5.28)) для $y_{\text{kj}}^{\text{max}}$, которое больше, чем y_{k} и 0.2. Для численных расчетов при малых значениях J_{CA} удобно представить (5.28) в виде:

$$(y_{\text{kj}}^{\text{max}} - y_{\text{k}})(y_{\text{kj}}^{\text{max}} - 0.2) \cong J_{\text{CA}}U(y_{\text{kj}}^{\text{max}}), \quad U(y_{\text{kj}}^{\text{max}}) = y_{\text{kj}}^{\text{max}}/(1 + y_{\text{k}}/y_{\text{kj}}^{\text{max}})$$

$$y_{\text{kj}}^{\text{max}} \cong \frac{1}{2}(y_{\text{k}} + 0.2) + \left[\frac{1}{4}(y_{\text{k}} - 0.2)^2 + J_{\text{CA}}U(y_{\text{kj}}^{\text{max}})\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.29)$$

При малых значениях J_{CA} решение уравнения (5.29) для $y_{\text{kj}}^{\text{max}}$ близко к максимуму, y_{k} или 0.2 (см. рис. 5.4). Если размер электрода относительно мал, так что $y_{\text{k}} = \frac{z_{\text{k}}}{r_0} > 0.2$, (5.18), то $y_{\text{kj}}^{\text{max}} \cong y_{\text{k}}$, уравнение (5.27) сводится к соотношению (5.19), и можно использовать приближенные выражения для

режима «слабых токов». Наоборот, если размер электрода достаточно велик, так что $y_k = \frac{z_k}{r_0} < 0.2$, (5.20), $y_{kj}^{\max} \cong 0.2$, $z_{kj}^{\max} \cong 0.2r_0$, а уравнение (5.25) дает: $J_{\text{МИК}}^{\max} \cong 1.2[1 - 25(y_k)^2]$, то есть $J_{\text{МИК}}^{\max}$ приближается к своему верхнему пределу 1.2, отвечающему случаю, когда размерная максимальная плотность тока j^{\max} превышает величину предельного диффузионного тока по бромат-аниону, $j_{\text{А(МИК)}}^{\text{lim}}$, на 20%.

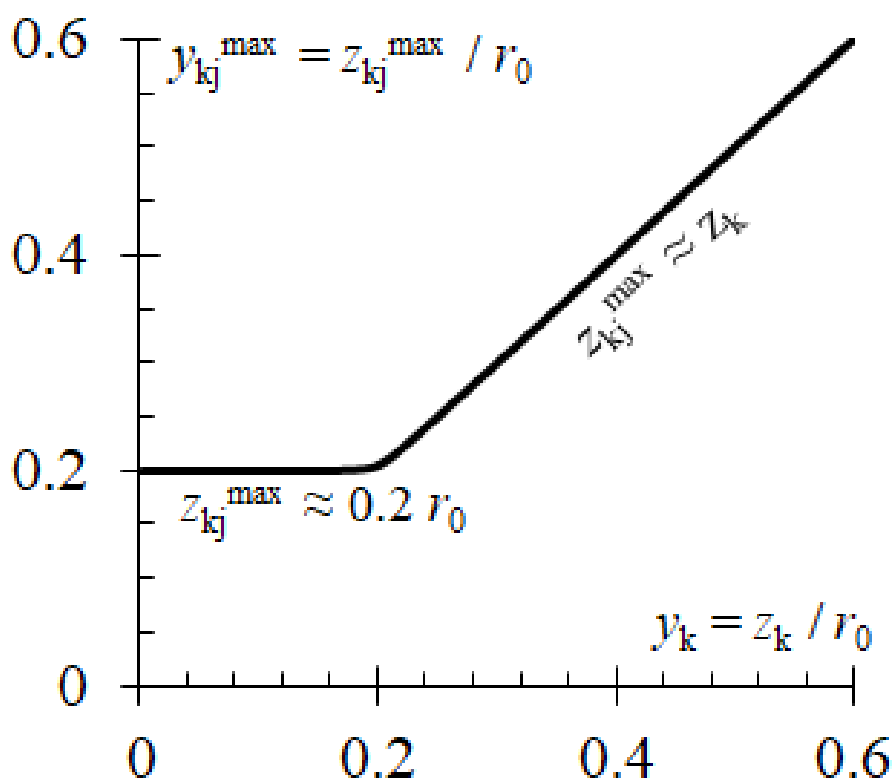


Рис. 5.4 – Зависимость отношения (безразмерной) толщины кинетического слоя, $y_{kj}^{\max} = z_{kj}^{\max} / r_0$, отвечающей максимальной плотности тока $J_{\text{МИК}}^{\max}$, как функция (безразмерной) толщины кинетического слоя для режима «слабых

токов» $y_k = z_k / r_0$. Расчет проведен согласно (5.29) для начального

$$\text{приближения } U = 0, J_{\text{СА}} = 3 \cdot 10^{-4}$$

Этот анализ иллюстрируется зависимостью $J_{\text{МИК}}^{\max}$ от $y_k = z_k / r_0$, (см. рис. 5.5 а), то есть для вариации состава раствора при фиксированном значении радиуса электрода. В соответствии с предсказаниями для режима «слабых токов»

(раздел 5.1.5) даже максимальная плотность тока в системе может достигать только очень малой величины: $J_{\text{мик}}^{\text{max}} \ll 1$, то есть $j^{\text{max}} \ll j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$, если радиус электрода относительно невелик, $y_k = z_k/r_0 > 0.2$, (5.18). Уменьшение величины y_k по сравнению с этим критическим значением приводит к быстрому росту плотности безразмерного максимального тока и его приближению к верхнему пределу, равному 1.2 для очень малых значений $y_k = z_k/r_0$, то-есть при достаточно больших значениях радиуса электрода.

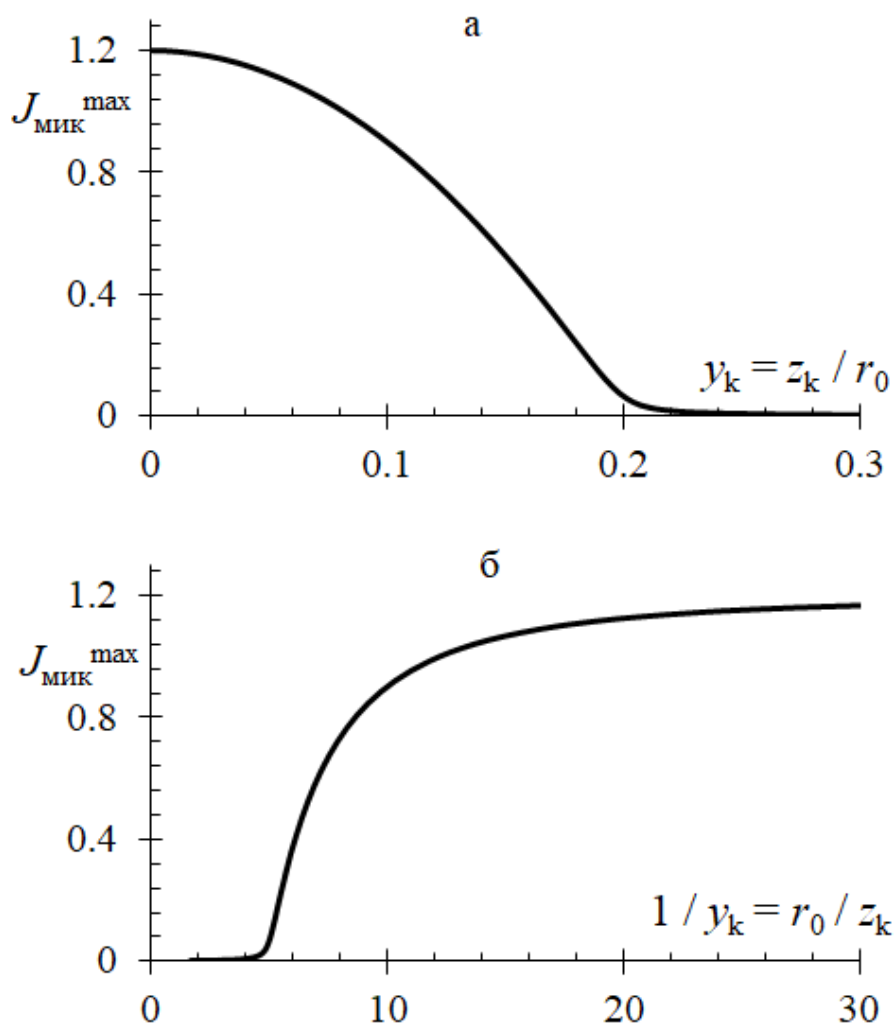


Рис. 5.5 – Зависимость максимальной плотности тока $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$ от (а) отношения толщины кинетического слоя для режима «слабых токов» к радиусу электрода, $y_k = z_k/r_0$, и (б) отношения радиуса электрода к толщине кинетического слоя для режима «слабых токов», $1/y_k = r_0/z_k$. $J_{\text{CA}} = 3 \cdot 10^{-4}$

На рис. 5.5 б представлена зависимость $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$ от радиуса электрода r_0 при фиксированном значении z_k , то есть для определенного состава раствора. Величина $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$ очень мала для относительно малых радиусов электродов, $r_0 < 5z_k$, (5.18), в то время как она резко возрастает для больших радиусов электрода, приближаясь к верхнему пределу $J_{\text{мик}}^{\text{max}} \cong 1.2$.

Следует иметь в виду, что проведенный анализ в целом выполняется для очень большой величины отношения объемных концентраций BrO_3^- и Br_2 : $A^0 \gg C^0$ (в реальных условиях это отношение колеблется от 10^2 до 10^6 и выше). Тогда для диапазона относительно малых размеров электродов, $r_0 < 5z_k$, безразмерный максимальный ток $J_{\text{мик}}^{\text{max}}$ сравним с отношением плотностей предельных диффузионных токов по С (Br_2) и А (BrO_3^-) реагентам, $J_{\text{CA}} = j_{\text{C(мик)}}^{\text{lim}} / j_{\text{A(мик)}}^{\text{lim}}$. Напротив, для электродов относительно больших размеров, $r_0 > 5z_k$, плотность безразмерного максимального тока в системе сравнима с 1, а ее верхний предел достигает 1.2, то есть превышает величину предельного диффузионного тока по А реагенту (BrO_3^-) на 20%, несмотря на неэлектроактивность последнего на поверхности электрода.

5.1.7 Основные результаты

Вышеприведенный анализ позволяет получить приближенные аналитические выражения для концентрационных распределений и максимальной плотности тока для исследуемого процесса восстановления бромат-аниона на поверхности (полу) сферического микроэлектрода. Эти результаты были получены для состава раствора с высокой концентрацией бромат-анионов (BrO_3^- , реагент А) и протонов (реагент Н), причем последний из реагентов находится в избытке по сравнению с первым, $H^0 \gg A^0$, так что он играет роль фонового электролита.

Как бромат-анионы, так и протоны неэлектроактивны в рассматриваемом диапазоне потенциалов (положительные потенциалы по отношению к СВЭ).

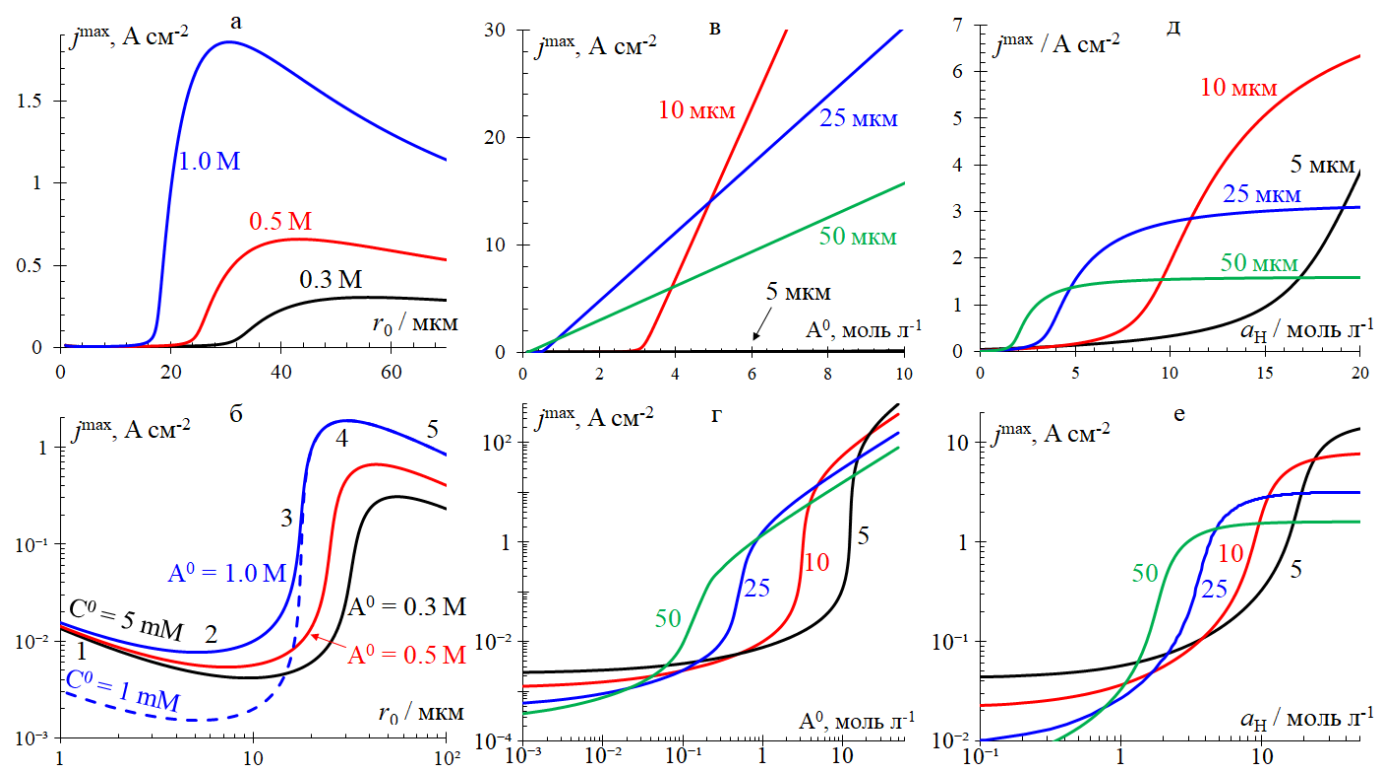


Рис. 5.6 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от (а, б) радиуса электрода, r_0 , для набора значений объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , (ее значение в моль \cdot л $^{-1}$ указано около каждой кривой), и величины константы скорости реакции (3.39)

$$k = 33 \quad \text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

(отвечающей, согласно (3.68)

$$k_0 = 1.2 \quad (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-3} \cdot \text{с}^{-1}, \quad a_{\text{H}} =$$

5.3 моль \cdot л $^{-1}$ для H_2SO_4 концентрации 2 моль \cdot л $^{-1}$, [272, 273, 305]); от (в, г) объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , для набора радиусов электрода, r_0 , (его значение в мкм указано около каждой кривой) для той же величины k ; от (д, е) активности протонов в объеме раствора, a_{H} , для набора радиусов электрода, r_0 , (его значение в мкм указано около каждой кривой), при фиксированной $A^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$. $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [282, 294], $C^0 = 1$ ммоль \cdot л $^{-1}$ отвечает $J_{\text{CA}} = 3 \cdot 10^{-4}$ при $A^0 = 1$ моль \cdot л $^{-1}$, $k^0 = 1.2 (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [272, 273]

Поэтому восстановление бромат-аниона происходит через редокс-медиаторный цикл, состоящий из электрохимической (восстановление Br_2 до Br^- на поверхности микроэлектрода, (3.38)) и химической (гомогенная реакция компрпорционирования между BrO_3^- и Br^- , (3.39)) стадий. Предполагается, что объемная концентрация брома (Br_2 , реагент С) очень мала (следовое количество реагента): $A^0 \gg C^0$.

Повторение указанного редокс-цикла приводит к постепенному накоплению количества компонентов редокс-пары, Br_2/Br^- , вблизи поверхности электрода из-за преобразования бромат-анионов (BrO_3^-), диффундирующих из объема раствора, в один из компонентов редокс-пары, бром (Br_2). Таким образом, поскольку полученные в результате указанного преобразования продукты реакции (3.39) катализируют процесс в целом, то последний обладает автокаталитическими чертами, а в его основе лежит электрохимический механизм редокс-медиаторного автокатализа (ЕС'' механизм), реализованный для случая (полу)сферического микроэлектрода.

Автокаталитический характер процесса радикально меняет аналитические предсказания, в частности, для зависимости максимальной плотности тока j^{\max} от размера электрода (радиуса r_0 , рис. 5.6 а и б) и от состава раствора (т. е. от объемных концентраций бромат-анионов и протонов, A^0 и H^0 , рис. 5.6 в и г, а также рис. 5.6 д и е, соответственно), определяющих толщину кинетического слоя (в режиме «слабых токов»), z_k , соотношение (5.7), и предельный диффузионный ток по бромат-аниону (BrO_3^- , А реагент) $j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$, соотношение (5.8). Для наглядности одни и те же зависимости представлены как в линейных (рис. 5.6 а, в и д), так и в билогарифмических (рис. 5.6 б, г и е) координатах.

Для простой окислительно-восстановительной реакции, а также для многих других реакционных механизмов, максимальная плотность тока (соответствующая его значению для плато, при рассмотрении тока как функции потенциала) возрастает как $(r_0)^{-1}$ при уменьшении размера электрода. На рис. 5.6 б показано, что для ЕС'' механизма (автокаталитический редокс

медиаторный катализ) такое поведение имеет место при достаточно малых и достаточно больших радиусах электродов. Однако эти интервалы радиусов разделены аномальной ветвью зависимости, где максимальная плотность тока, наоборот, резко возрастает при увеличении радиуса электрода (рис. 5.6 а и б). В результате вся зависимость $j^{\max}(r_0)$ имеет очень сложную форму, в частности, существует минимум и максимум для плотности тока вокруг аномальной ветви, где величины j^{\max} различаются на несколько порядков (рис. 5.6 б). При достаточно больших радиусах электрода максимальный ток приближается к значениям, превышающим на 20% (из-за описанного выше фактора 1.2) величину предельного диффузионного тока по бромат-аниону, $j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}}$ [306].

Следует отметить множество общих черт в поведении зависимостей $j^{\max}(r_0)$ для микроэлектрода на рис. 5.6 б и $j^{\max}(f)$ для ВДЭ на рис. 5.1. В обоих случаях можно проследить пять характерных интервалов, помеченных на рисунках индексами от 1 до 5: интервал очень слабых токов (1), минимум тока (2), аномальный интервал (3), максимум тока (4), диапазон очень больших токов (5). Причина такой общности для двух систем в сходстве механизма, регулирующего транспорт реагентов внутри них: отношении между толщиной диффузионного слоя, z_d и его критической величиной, определяемой толщиной кинетического слоя (для режима «слабых токов»), z_k , которая при определенных условиях приводит к автокаталитическому характеру протекания процесса. Первый из указанных параметров управляется частотой вращения, $z_d \sim f^{-1/2}$, для случая ВДЭ, в то время как он равен радиусу микроэлектрода $z_d = r_0$ в случае сферической геометрии последнего.

Для обеих систем условие достижения высокой плотности тока в системе связано с тем, превышают ли «потери» молекулярного брома (Br_2), генерируемого внутри кинетического слоя, критическую величину (1/6 от общего количества Br_2 , генерируемого внутри кинетического слоя), то есть достаточно ли мала для поддержания автокаталитического эффекта доля брома, диффундирующего в объем раствора сквозь внешнюю часть диффузионного

слоя и тем самым выбывающего из редокс-цикла в приэлектродной области. Единственное различие между геометриями (ВДЭ и микроэлектрода) заключается в различии коэффициентов, равных 6 для ВДЭ и 5 для (полу)сферы, в условиях (5.18) и (5.20), определяющих критическое значение для отношения толщин диффузионного и кинетического слоев в системе. Указанное различие отражает особенности диффузионного переноса для плоских и сферически-симметричных систем.

Изменение объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , качественно не меняет формы зависимости $j^{\max}(r_0)$ (рис. 5.6 а и б) в интервале достаточно больших токов (сегменты 4 и 5 на рис. 5.6 б), однако для меньших значений концентрации A^0 плотность тока j^{\max} , отвечающая максимуму кривой (точка 4 на рис. 5.6 б) быстро уменьшается (быстрее, чем значение концентрации), и эта точка смещается в сторону больших размеров электрода (вместе с критическим значением для толщины диффузионного слоя). Поскольку указанный диапазон больших плотностей для токов соответствует значениям безразмерного тока, $J_{\text{мик}}^{\max} \sim 1$, (вплоть до 1.2 для электродов больших радиусов, рис. 5.5 б), величина j^{\max} становится сравнима с плотностью предельного диффузионного тока по бромат-аниону (BrO_3^-), $j_{\text{A(мик)}}^{\text{lim}} = 5FD_{\text{A}}A^0/r_0$ (приближаясь к пределу $1.2j_{\text{A(мик)}}^{\text{lim}}$ для больших размеров электродов при малых значениях J_{CA}), таким образом j^{\max} пропорциональна объемной концентрации бромат-аниона, A^0 (см. рис. 5.6 а и б). Напротив, внутри диапазона достаточно больших величин плотностей тока объемная концентрация брома, C^0 , практически не влияет на величину j^{\max} (см. рис. 5.6 б, кривые для $C^0 = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $C^0 = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Следует отметить, что эти результаты совершенно отличаются от предсказаний ЕС' механизма (медиаторного катализа), где максимальный ток в этом диапазоне значений для r_0 пропорционален C^0 , хотя при этом практически не зависит от A^0 (см. раздел 3.1, в частности рис. 3.5).

Результаты для максимального тока в интервале достаточно малых размеров электрода ($y_k = \frac{z_k}{r_0} > 0.2$, см. рис. 5.5), где амплитуда плотности тока становится намного меньше, отвечают диапазонам 1 и 2 на рис. 5.6 б. Зависимость от объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , становится слабой, а максимальный ток в этом интервале сравним с плотностью предельного диффузионного тока по брому, (Br_2), $j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}} = 2FD_C C^0 / r_0$, то есть пропорционален объемной концентрации Br_2 , C^0 , (кривые $C^0 = 5$ ммоль \cdot л $^{-1}$ и $C^0 = 1$ ммоль \cdot л $^{-1}$ на рис. 5.6 б).

При фиксированном размере электрода максимальная плотность тока монотонно возрастает в зависимости от объемной концентрации бромат-аниона (рис. 5.6 в и г). Тем не менее, скорость изменения j^{max} на этом рисунке, иллюстрирующем зависимость $j^{\text{max}}(A^0)$, значительно различается. При достаточно низкой концентрации бромат-аниона максимальная плотность тока близка к плотности предельного диффузионного тока по брому, (Br_2), $j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}}$, то есть не зависит от величины A^0 , но изменяется как $(r_0)^{-1}$ в зависимости от радиуса электрода (постоянство этой величины отчетливо видно на рис. 5.6 г для 5 мм микроэлектрода, в то время как линии для больших радиусов электрода все еще лишь приближаются к своим нижним пределам). Для достаточно высоких концентраций (если такие концентрации достижимы экспериментально) j^{max} пропорциональна A^0 . В пределах среднего диапазона концентраций максимальный ток резко возрастает (для любого радиуса электрода) от значений, близких к плотности тока $j_{C(\text{мик})}^{\text{lim}}$ (которые очень малы из-за низкой объемной концентрации брома) до очень высоких значений, близких к $1.2j_{A(\text{мик})}^{\text{lim}} = 6FD_A A^0 / r_0$, то есть превышающих величину предельного диффузионного тока по бромат-аниону. На рис. 5.6 г показано, что этот критический диапазон концентраций существенно зависит от размера электрода: более низкая критическая концентрация соответствует большему радиусу электрода. Поэтому существует широкий интервал концентраций, при которых максимальный ток

для электродов больших размеров на несколько порядков превосходит величину максимального тока, соответствующую той же концентрации, но для электрода меньшего размера.

В частности, рис. 5.6 *в* предсказывает очень низкие значения для плотности максимального тока во всем диапазоне экспериментально достижимых концентраций бромат-аниона для 5 мм микроэлектрода. Для микроэлектрода большего радиуса (10 мм), ток все еще остается очень низким для концентраций бромат-аниона вплоть до величины ~ 2 моль \cdot л⁻¹, тогда как для более высоких концентраций происходит резкое увеличение тока, что отвечает значениям j^{\max} выше, чем для соответствующих концентраций при использовании микроэлектродов с радиусами 25 мм и 50 мм. При этом для 25 мм электрода резкий рост плотности тока начинается значительно раньше, по сравнению с 10 мм электродом, уже в пределах субмолярного диапазона концентраций (рис. 5.6 *г*), и в течение определенного интервала концентраций бромат-аниона плотность тока для 25 мм электрода значительно превышает соответствующие величины тока как для 10 мм, так и 50 мм электродов.

Максимальная плотность тока также сильно зависит от рН показателя для раствора, который влияет на величину константы скорости реакции (3.39). На рис. 5.6 *д* и *е* показан резкий переход между интервалами рН, отвечающими очень низким и очень высоким плотностям токов. Несмотря на то, что значение j^{\max} в пределах этих интервалов, где значения плотности тока выходят на плато, определяется предельными диффузионными токами по брому (С реагент, Br_2) и бромат-аниону (А реагент, BrO_3^-), $j_{\text{С(мик)}}^{\text{lim}}$ или $1.2j_{\text{А(мик)}}^{\text{lim}}$, протяженность промежуточного диапазона рН между ними существенно зависит от величины радиуса электрода. В результате наибольшее значение j^{\max} может быть достигнуто для разных радиусов электродов, в зависимости от рН раствора.

5.2 Экспериментальное исследование электровосстановления бромат-аниона по ЕС" механизму на микроэлектроде: решение обратной кинетической задачи

Основанные на аналитических и численных методах подходы для анализа ЕС" механизма, имеющего место при электровосстановлении броматов в кислых средах и представляющего собой автокаталитический цикл из реакций (3.38) и (3.39), подробно изложены выше, в главах 3-5. Основной отличительной особенностью такого цикла является возможность накопления в приэлектродном слое компонента редокс-медиаторной пары – молекулярного брома, текущая концентрация которого определяется балансом скоростей его потребления на электроде (3.38), возникновения в ходе гомогенной реакции (3.39) и диффузионного отвода в объем раствора.

Следствием такой возможности является существование режимов процесса, в которых плотность тока на гладком электроде достигает нескольких А/см² (для объемной концентрации бромата и кислоты в молярном диапазоне), что создает определенные трудности при экспериментальном исследовании данного механизма: во-первых, имеют место значительные падения напряжения в растворе электролита, что искажает форму регистрируемых вольтамперограмм, а во-вторых в объеме измерительной ячейки достаточно быстро накапливается молекулярный бром, что делает невозможным проведение серии измерений в постоянных и воспроизводимых условиях. С точки зрения минимизации указанных факторов наиболее надежными для экспериментальной проверки модельных приближений и решения обратной кинетической задачи являются результаты, получаемые при электровосстановлении бромата на платиновых микроэлектродах.

В настоящем разделе впервые поставлена и решена обратная кинетическая задача – определение основных транспортных (коэффициентов диффузии) и кинетических (константы скорости гомогенной химической реакции (3.39)) характеристик системы для серии экспериментально измеренных стационарных

токов восстановления бромата натрия в сернокислых растворах на платиновых дисковых микроэлектродах различного радиуса.

Прежде, чем перейти к сравнительному анализу, следует принять во внимание, что аналитическая теория, представленная в разделе 5.1, отвечает случаю (полу)сферического микроэлектрода, тогда как экспериментальные данные, представленные в данном разделе, отвечают микроэлектродам в форме диска. Несмотря на то, что зависимости величины тока от радиуса электрода для этих двух микросистем одинаковы (при правильном определении параметра «размер электрода»), в настоящее время только для нескольких механизмов реакции [319-321] существует качественное и даже полуколичественные аналогии между предсказаниями для микроэлектродов в форме диска и (полу)сферы. Так, например, в работе [320] для редокс-катализа в стационарных условиях предполагается, что указанные системы аналогичны с точностью до пересчета радиусов электродов $r_0^{\text{полусфер}} = (2/\pi)r_0^{\text{диск}}$. Тем не менее, исходя из анализа работы, это соотношение справедливо только, если неэлектроактивный реагент (BrO_3^- в рассматриваемом случае) присутствует в стехиометрических или меньших количествах по сравнению с восстановителем (Br^-), тогда как для ЕС" механизма бромат-анион находится в избытке по сравнению с концентрациями компонентов редокс-пары.

Основой для решения обратной задачи послужили экспериментальные данные по электровосстановлению бромат-иона в сернокислых растворах, полученные в электролитах состава 0.5 моль · л⁻¹ бромата натрия (NaBrO_3) и 2, 3 или 4 моль · л⁻¹ серной кислоты (H_2SO_4) в присутствии следового количества молекулярного брома. Электролиты готовили растворением твердого NaBrO_3 (99%, х.ч., Sigma Aldrich), в водном (тридистиллированная вода) растворе H_2SO_4 (98%, ч.д.а., Химмед). Электрохимические измерения выполнялись в инертной атмосфере Ar (99,9%, Линде Газ Рус) в стандартной трехэлектродной ячейке (объем раствора 10 мл) без деления электродных пространств на потенциостате Autolab 302N (Metrohm). В качестве рабочего электрода

использовали Pt микроэлектроды (радиус, r_0 : 5, 10, 12.5, 25 и 50 мкм, Metrohm). В качестве противоиэлектрода использовалась платиновая проволока, в качестве электрода сравнения выступал Ag/AgCl электрод с насыщенным раствором KCl. Все приведенные ниже значения потенциала даны относительно этого электрода.

Теоретический расчет максимальной плотности стационарного тока электровосстановления бромата на микроэлектроде радиусом r_0 основывался на математической модели редокс-медиаторного автокатализа, представленной выше (см. раздел 5.1 и [322]), для трех компонентов электродной реакции – бромат и бромид-анионов и молекулярного брома (использованы следующие обозначения концентраций А (BrO_3^-), В (Br^-) и С (Br_2)).

Как было показано ранее локальная скорость $V(r)$ реакции (3.39) пропорциональна произведению концентраций А и В:

$$V(r) = kA(r)B(r), \quad (5.30)$$

где константа скорости, k , зависит от локальной активности ионов водорода в приэлектродном объеме электролита, $a_{\text{H}(r)}$, которую, в условиях избытка кислоты, можно заменить на объемное значение этого параметра, a_{H} :

$$k = k_0[a_{\text{H}}]^2. \quad (5.31)$$

Расчетная процедура, представленная в разделе 5.1, подразумевает вычисление максимальной плотности тока $j_{\text{ан}}^{\text{max}}$ при задании следующего набора параметров: коэффициенты диффузии D_i ($i = \text{A}, \text{B}, \text{C}$) и объемные концентрации основных реагентов, константа скорости реакции (3.39) k (зависящая от рН раствора) и радиус микроэлектрода r_0 .

Экспериментальные значения этой характеристики, $j_{\text{эксп}}^{\text{max}}$, определялись для серии платиновых микроэлектродов различного радиуса методами стационарной вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии, результаты применения которых показаны на рис. 5.7 и 5.8 для одного из микроэлектродов.

Решение обратной кинетической задачи сводилось к поиску величин D_i и k , обеспечивающих минимальное рассогласование $j_{\text{ан}}^{\text{max}}$ и $j_{\text{эксп}}^{\text{max}}$ для трех составов электролита с варьируемой концентрацией серной кислоты. Для уменьшения

числа параметров задачи было введено дополнительное предположение о сохранении постоянства отношений коэффициентов диффузии, т.е. при любой концентрации кислоты отношение коэффициентов диффузии бромид- и бромат-анионов ($D_{AB} = \frac{D_B}{D_A}$) составляет 1.4, тогда как для брома и бромат-аниона ($D_{CA} = \frac{D_C}{D_A}$) – 0.8. Отношения вычислены по коэффициентам диффузии бромат-аниона, бромид-аниона и брома в разбавленных водных растворах, приведенных в литературе [282, 294]: $D_A = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Данное предположение представляется оправданным на основании соотношения Стокса-Эйнштейна, если единственным фактором, влияющим на диффузионный перенос компонентов при увеличении концентрации кислоты, является рост вязкости растворов.

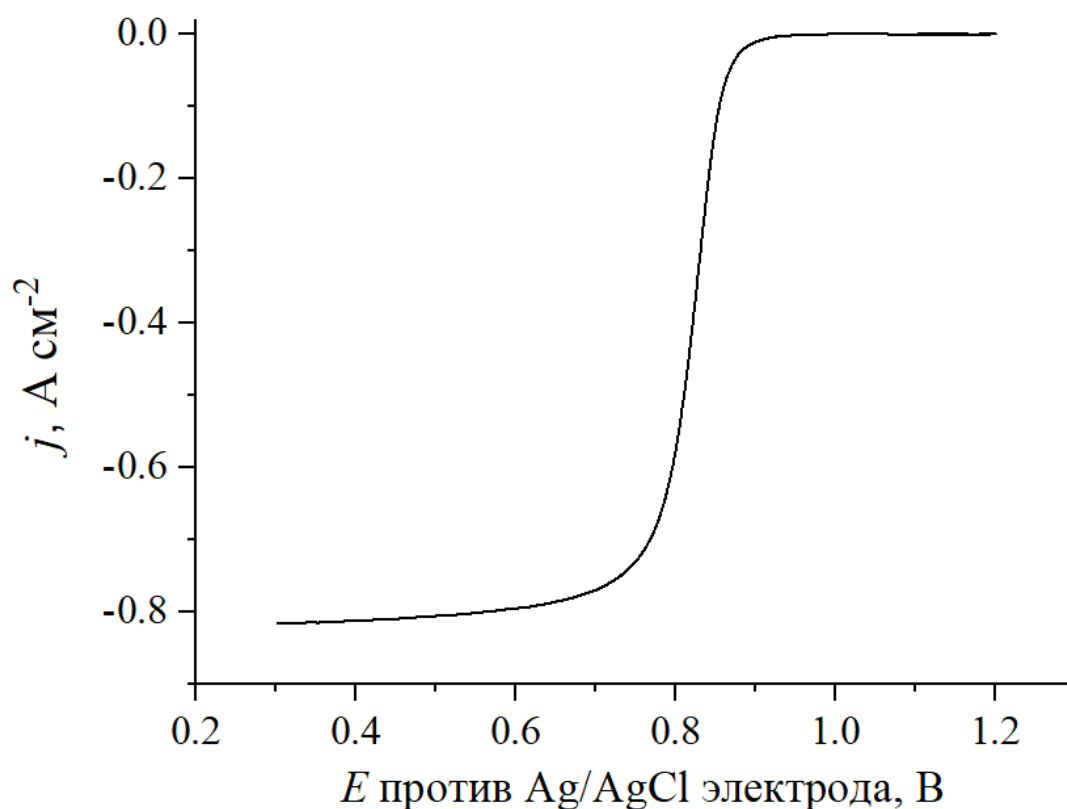


Рис. 5.7 – Стационарная вольтамперограмма электровосстановления бромат-иона на платиновом микроэлектроде диаметром 20 мкм в электролите 0.5 моль · л⁻¹ NaBrO₃ и 4 моль · л⁻¹ H₂SO₄

С учетом указанного предположения независимыми параметрами системы остаются только коэффициент диффузии $D_{A(H_2SO_4)}$ и константа скорости реакции k , тогда как значения коэффициентов диффузии $D_{B(H_2SO_4)}$ и $D_{C(H_2SO_4)}$ пропорциональны $D_{A(H_2SO_4)}$, то есть их можно рассчитать через величины D_{AB} и D_{CA} .

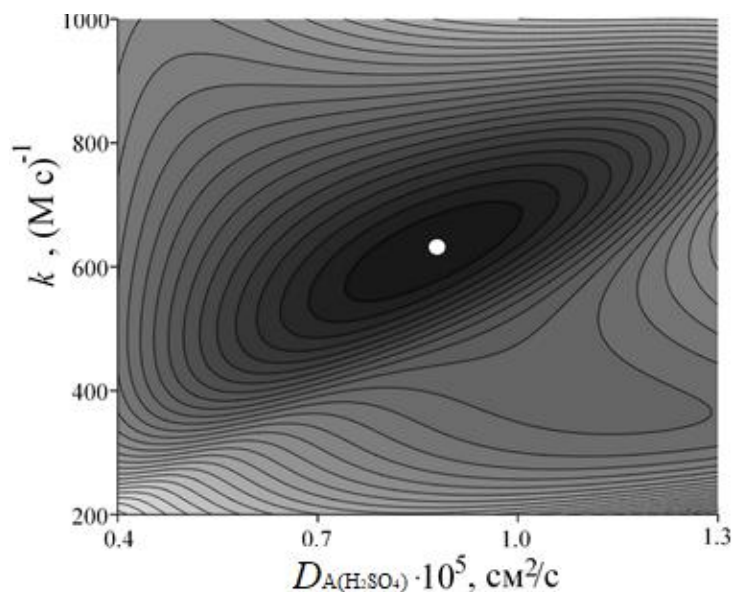


Рис. 5.8 – Линии уровня функции $F(D_{A(H_2SO_4)}, k)$ в координатах параметров $D_{A(H_2SO_4)}$ и k , где повышением интенсивности цвета показано направление убывания значений функции, а точка в центре рисунка отвечает найденному минимуму функции. Состав раствора: концентрация бромат-аниона $A^0 = 0.5$ моль \cdot л $^{-1}$ NaBrO $_3$ и концентрация серной кислоты $H^0 = 4$ моль \cdot л $^{-1}$ H $_2$ SO $_4$

Таким образом, поставленная задача сводится к поиску минимума функции $F(D_{A(H_2SO_4)}, k) = \sum_{n=1}^N (j_{\text{ЭКСП}}^{\text{max}}(r_{0i}) - j_{\text{АН}}^{\text{max}}(r_{0i}, D_{A(H_2SO_4)}, k))^2$ в пространстве параметров $D_{A(H_2SO_4)}$, k для электролитов с различным содержанием серной кислоты. Поиск минимума был выполнен методом покоординатного спуска с использованием написанного в среде Mathcad расчетного алгоритма. Последний основан на принципе «золотого сечения» при итерационном сужении интервала допустимых значений для каждого из независимых параметров. Итоговые

оценки квадратичного отклонения $\Delta(D_A, k)$ лежат в интервале от 0.1 до 10^{-6} . На рис. 5.9 показан пример работы алгоритма для серии измерений в электролите с самой высокой концентрацией серной кислоты. Набор значений $D_{A(H_2SO_4)}$ и k , найденный описанным способом для всех исследованных составов электролита приведен в таблице 5.1.

Далее для каждой концентрации кислоты с помощью соотношения (5.31) были рассчитаны значения константы скорости k_0 для реакции (3.39) с использованием метода Питцера [305] для расчета активностей иона гидроксония в соответствующем растворе (последняя колонка в таблице 5.1).

На рис. 5.9 представлены результаты сравнения экспериментальных данных и аналитических предсказаний для величины плотности тока j^{\max} как функции r_0 .

Экспериментальные данные относятся к фиксированной концентрации бромат-аниона $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при трех значениях концентрации серной кислоты. Аналитические зависимости рассчитаны согласно разделу 5.1 для набора параметров, указанных в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Транспортные и кинетические параметры для электровосстановления бромат-аниона, найденные при сопоставлении аналитических предсказаний (см. раздел 5.1) с экспериментальными данными при каждой концентрации кислоты

Концентрация серной кислоты, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Коэффициент диффузии BrO_3^- в кислой среде $D_{A(H_2SO_4)} \cdot 10^{-5}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Константа скорости реакции (3.39) k , $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Расчетное значение pH раствора серной кислоты	Константа скорости реакции (3.39) k^0 , $(\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
2	1.20	23	-0.46	2.8
3	0.83	125	-0.85	2.5
4	0.87	615	-1.15	3.1

Из рис. 5.9 следует, что эффект автокаталитического ускорения электровосстановления броматов полуколичественно описывается моделью для ЕС" механизма, представленной в разделе 5.1, а экспериментальное исследование этого процесса с использованием микроэлектродов позволяет определить константу скорости конпропорционирования с достаточно высокой точностью. Следовательно, предложенный в работе подход может быть применен для оценки влияния ионного состава, концентрации и температуры электролита на этот важнейший параметр.

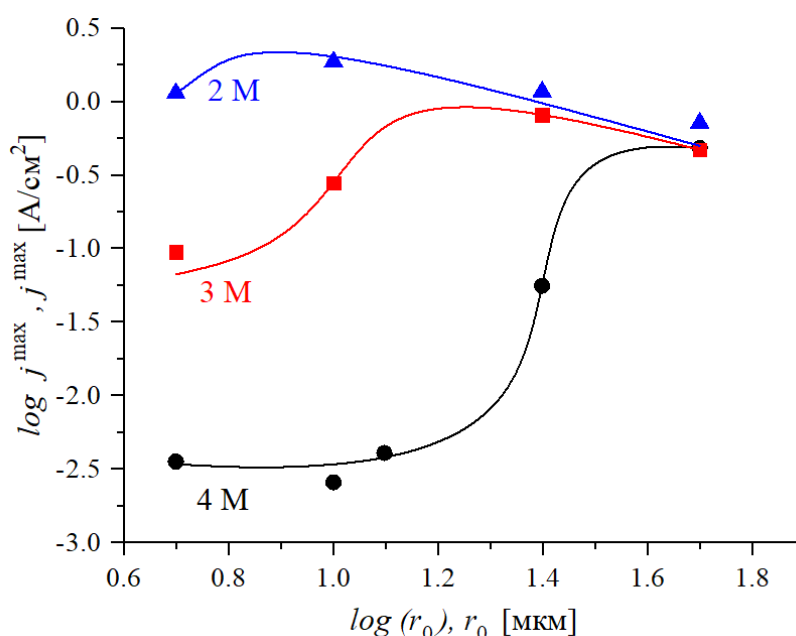


Рис. 5.9 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от величины радиуса микроэлектрода r_0 в билогарифмических координатах. Совокупности точек – экспериментальные данные, сплошные линии – предсказания аналитической теории, см. раздел 5.1, для трех концентраций кислоты с использованием параметров таблицы 5.1. Состав раствора: концентрация бромата $A^0 = 0.5$ моль \cdot л⁻¹, концентрация серной кислоты, $H^0 = m$ моль \cdot л⁻¹, где $m = 4$ (черный цвет), $m = 3$ (красный цвет), $m = 2$ (синий цвет)

Как видно из значений параметров k и k_0 в таблице 5.1, значения k резко возрастают при увеличении концентрации кислоты (в 27 раз при переходе от

величины концентрации 2 моль·л⁻¹ к 4 моль·л⁻¹), тогда как соответствующие им величины k_0 не обнаруживают систематической зависимости от pH.

Таким образом, это наблюдение также свидетельствует в пользу применимости как автокаталитического механизма процесса на основе реакций (3.38) и (3.39) и аналитической теории, предложенной в разделе 5.1, так и квадратичной зависимости (5.31) параметра k от активности протонов в растворе, предполагаемой в работах [276-278].

Выводы

1. Впервые для ЕС^{II} механизма (редокс медиаторного автокатализа) проведен теоретический анализ и получены приближенные аналитические выражения для концентрационных распределений и плотности максимального тока на примере процесса восстановления бромат-аниона на поверхности (полу)сферического микроэлектрода в кислой среде в присутствии следовых количеств брома.

2. Показано существование критического значения радиуса микроэлектрода $r_{кр}$, разделяющего при фиксированном составе раствора микроэлектроды всех радиусов (r_0) на две группы ($r_0 < r_{кр}$ и $r_0 \geq r_{кр}$), для каждой из которых закономерности массопереноса реагентов и, как следствие, зависимости ключевых электрохимических характеристик от величины радиуса электрода существенно различны.

3. Критическое значение радиуса микроэлектрода ($r_{кр}$) зависит от состава раствора (объемных концентраций бромат-анионов и протонов): увеличение этих концентраций приводит к уменьшению критического размера $r_{кр}$.

4. Редокс-медиаторный катализ отсутствует или слаб для электродов относительно небольших размеров ($r_0 < r_{кр}$): в результате плотность тока в таких условиях определяется главным образом разрядом молекулярного брома (Br_2), присутствующего в объеме раствора в следовых количествах, так что плотность тока в системе остается очень низкой.

5. Для микроэлектродов относительно большого размера ($r_0 \geq r_{кр}$) редокс-медиаторный катализ, благодаря присутствию Br_2 / Br^- пары, демонстрирует выраженные автокаталитические черты, что приводит к быстрому накоплению компонентов редокс-пары в кинетическом слое вблизи поверхности электрода и, следовательно, к интенсивному потреблению бромат-анионов (BrO_3^-) в ходе реакции конпропорционирования, (3.39), так что скорость всего процесса начинает ограничивать диффузионный перенос ионов бромата из объема раствора в кинетический слой, а плотность тока в таких условиях может достигать огромных значений, сравнимых или даже превышающих предельный диффузионный ток по бромат-аниону, $j_{A(мик)}^{lim} \sim A \cdot cm^{-2}$ (для концентраций диапазона кислоты и бромат-аниона в молярном диапазоне).

6. Впервые процесс электровосстановления бромат-анионов в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в стационарных условиях был изучен экспериментально на дисковых микроэлектродах различных радиусов.

7. В результате сравнительного анализа аналитических предсказаний и полученных экспериментальных данных можно заключить, что приближения, принятые в рамках аналитической модели для броматного процесса, а именно обратимость редокс-пары бром/бромид, одномерный характер диффузионного переноса, первый порядок реакции конпропорционирования по анионам бромата и бромида, второй порядок – по активности протонов, позволяют не только качественно, но и полуколичественно описывать электровосстановление броматов в кислых средах.

8. Полученные ранее аналитические решения в сочетании с предложенной в работе процедурой обработки экспериментальных данных являются мощным инструментом исследования закономерностей автокаталитических явлений, имеющих место при использовании солей бромноватой кислоты в качестве окислителей для проточных батарей, и могут быть использованы для подбора оптимальных условий их функционирования.

ГЛАВА 6. СОЗДАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ОБРАЗЦА ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ, ДЕМОНИСТРИРУЮЩЕГО РЕАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТ-АНИОНА

6.1 Постановка задачи и суть используемого подхода

Создание лабораторного образца испытательной ячейки, демонстрирующего реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона, в основе работы которого лежит электрохимический редокс-медиаторный автокаталитический цикл (ЕС" механизм), было бы невозможным без предварительного скрупулезного изучения фундаментальных основ его функционирования. Понимание ключевых принципов его действия – необходимое условие для успешной адаптации процесса электровосстановления концентрированных водных растворов бромат-анионов в кислых средах для нужд электрохимической энергетики. От этого в принципе зависит успех решения центральной технологической задачи данной работы – создания в лабораторном масштабе образца проточной испытательной ячейки, демонстрирующего максимально возможные для целевого катодного процесса показатели по удельной мощности и энергоемкости.

Проведение аналитического или численного расчета сразу для сложной электрохимической системы, которой безусловно является мембранно-электродный блок проточной испытательной ячейки, представляет собой весьма трудоемкую задачу, часто не имеющую не только точного, но и приближенного аналитического решения и, лишь в некоторых случаях, позволяющую провести приближенные оценки с помощью методов компьютерного моделирования, обычно задействуя при этом ряд допущений и упрощений. При этом для исследуемого в работе целевого процесса восстановления бромат-анионов ситуация усугубляется сразу несколькими факторами:

(а) осложненная транспортная картина для потоков основных реагентов в прикатодной области, включающая не только гетерогенную электрохимическую стадию (как для традиционных проточных батарей, например, на основе

ванадия), но и гомогенную химическую стадию реакции конпропорционирования вблизи поверхности электрода (во многом определяющую поведение системы в целом);

(б) необходимость работы с чрезвычайно высокими концентрациями (обычно, в молярном диапазоне) основных реагентов в растворе (бромат-анионами и протонами в форме ионов гидроксония), что заставляет апеллировать к малоизученным кинетическим закономерностям исследуемых реакций, причем затрудняет использование литературных данных (в силу немногочисленности исследований кинетики для указанного диапазона концентраций) для соответствующих констант скоростей реакций и активностей реагентов;

(в) необходимость удовлетворить, помимо основных требований, предъявляемых ко всем электрохимическим источникам тока, ряду дополнительных специфических ограничений конкретно для данной системы, которые обусловлены прикладной спецификой решаемой технологической задачи, в частности: учет высокой коррозионной активности молекулярного брома, генерируемого в приэлектродной области, невозможность превышения верхнего предела по растворимости для компонентов редокс-пары в ходе их быстрого автокаталитического накопления, а также необходимость оптимизации работы системы на отдачу максимально возможной удельной мощности, учитывая сложное и немонотонное поведение основных электрохимических характеристик системы.

Поэтому указанное в начале раздела необходимое условие фундаментального понимания основ ЕС" механизма не является достаточным, и достижение поставленной цели вряд ли возможно по принципу «сверху-вниз», а скорее наоборот, предпочтение следует отдать пути планомерного движения «от простого к сложному» – от упрощенных модельных систем к реальным проточным конструкциям электрохимического устройства.

В рамках такого последовательного подхода к конструированию мембранно-электродного блока для проточной испытательной ячейки на первый

план выходит возможность проведения аналогий между рассмотренными в главах 2-5 аналитическими моделями и реальными проточными системами, а также экстраполяция основных выводов, сделанных в рамках модельных задач, на реальные системы. В данном разделе кратко представлена цепочка исследований, которая в итоге приводит нас от модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности (ВДЭ и микроэлектродов) к лабораторному образцу проточной испытательной ячейки для реализации целевого электрохимического процесса при достижении мощности ~50 Вт.

Следует отметить, что основные результаты представленные в рамках данной главы о принципиальной возможности достижения высоких пиковых мощностей и отвечающих им нагрузочных токов при реализации процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС'' электрохимическому механизму подтверждены в лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН (г. Москва) в ходе независимых испытаний целевого катодного процесса (см. копию Экспертного заключения в Приложении 3 данной работы).

6.2 Роль проведенных аналитических исследований в выработке функциональной концепции для проточной испытательной ячейки

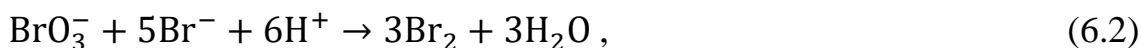
6.2.1 Учет выводов для модифицированной модели неподвижного слоя Нернста

В рамках рассматриваемой в главе 3 аналитической теории для процесса электровосстановления бромат-анионов в кислых средах в присутствии брома на ВДЭ, основанной на модели неподвижного слоя Нернста (разделы 3.2 и 3.3), был сделан ряд важных фундаментальных предположений о пути протекания указанного процесса по ЕС'' электрохимическому механизму. А именно, было высказано предположение, что проблему низкой электрохимической активности бромат-анионов на всех изученных до сих пор электродах, включая благородные

металлы, можно решить путем медиаторного редокс-медиаторного автокатализа за счет сочетания реакции восстановления брома:



которая проходит обратимо даже на электродах без дорогостоящих катализаторов, с процессом конпропорционирования внутри фазы раствора:



которая, в свою очередь, проходит необратимо при достаточно высокой кислотности раствора.

При этом ожидается, что кинетика конпропорционирования бромат- и бромид-анионов зависит не только от концентраций этих ионов, но и от концентрации протонов в электролите, причем для скорости реакции V предполагается первый порядок реакции по анионам бромата и бромида, и второй – по протонам, что также подтверждено литературными данными [272-278]:

$$V = k_0[\text{H}]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-], \text{ где } [\text{H}], [\text{BrO}_3^-], [\text{Br}^-] \equiv [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]. \quad (6.3)$$

Следует отдельно подчеркнуть, что указанные выше предположения о характере протекания процесса, равно как и подавляющее большинство исследований кинетики целевых реакций, основаны на анализе кинетических закономерностей при сравнительно малых концентрациях реагентов, не выходящих за пределы миллимолярного или субмолярного диапазонов, тогда как для ЕС" механизма предполагается, что объемные концентрации как бромат-анионов, так и кислоты, находятся в молярном диапазоне. Таким образом, не представляется возможным, опираясь лишь на литературные данные, считать указанных выше предположения верными в интервале значительно более концентрированных растворов.

Отчасти ситуацию разрешают выводы проведенного в разделе 3.4.4 дополнительного анализа, в рамках которого первоначальная теория Нернста была модифицирована, чтобы обеспечить возможность учета увеличения вязкости системы при переходе от разбавленных к концентрированным

растворам, а следовательно, согласно соотношению Стокса-Эйнштейна между макроскопической вязкостью раствора и коэффициентами диффузии реагентов, внести соответствующие поправки в последние величины.

Также в рамках модифицированной теории (см. раздел. 3.4.4), показано, что исходя из кинетики многоступенчатой реакции конпропорционирования вместо объемной концентрации кислоты H^0 в уравнении (6.3) следует использовать соответствующую величину активности протонов $a_H = 10^{-pH}$:

$$V_{\text{мод}} = k_0^* [a_H]^2 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-], \quad k_0^* = k_0 f_{\text{BrO}_3} f_{\text{Br}}, \quad (6.4)$$

где $a_H = 10^{-pH}$ – активность протонов, f_{BrO_3} и f_{Br} – коэффициенты активности ионов бромата и бромида соответственно.

Тем не менее, очевидно, что несмотря на интуитивно ожидаемые выводы, которые можно сделать из предложенных в главе 3 аналитических приближений, *все* сделанные выше предположения о ходе протекания реакций (6.1) и (6.2) и механизме ЕС" в целом, без должной верификации, остаются лишь *одной из возможных* макрокинетических моделей, описывающих целевой электрохимический процесс.

Кардинальное изменение этой ситуации произошло благодаря успешной попытке сравнительного анализа аналитических предсказаний разработанной теории с экспериментальными данными для ряда растворов бромат-аниона в серной и фосфорной кислотах в молярном диапазоне их концентраций в присутствии следовой концентрации молекулярного брома (концентрация Br_2 порядка ммоль \cdot л⁻¹), см. разделы 3.4.4 и 3.4.5 [279].

Таким образом, количественное согласие для аналитических предсказаний и экспериментальных данных представляет собой явное доказательство справедливости не только основных принципов предложенной аналитической теории для этого процесса и прогнозов, полученных с ее помощью (см. выводы главы 3), но и дает возможность сделать фундаментальные выводы по химической кинетике процесса, а именно не только постулировать, но и подтвердить:

- Высокую обратимость электрохимической стадии (6.1) ЕС" механизма для используемой в системе редокс-пары бром/бромид даже на дешевых углеродных электродах – предпосылка для обеспечения большой плотности тока, а следовательно, при сохранении достаточного напряжения в системе под нагрузкой, и удельной мощности системы;
- Необратимость при достаточно высокой кислотности раствора (объемная концентрация кислоты приблизительно в молярном диапазоне) химической стадии (6.2) ЕС" механизма;
- Первый порядок реакции конпропорционирования (6.2) по анионам бромата и бромида, второй порядок – по активности протонов;
- Шестиэлектронный характер электрохимического процесса (атом Br в ходе реализации цикла меняет степень окисления от +5, что соответствует BrO_3^- , до -1 , что соответствует Br^-) – предпосылка для обеспечения большой удельной энергоемкости системы.

Представленные выше выводы можно положить в основу как дальнейших исследований системы, так и учитывать непосредственно при конструировании проточной испытательной ячейки.

6.2.2 Оценка теоретической энергоемкости водородно-броматной проточной системы

Исходя из выводов раздела 6.2.1 можно ожидать, что водные растворы солей бромат-аниона должны обладать очень высокой плотностью энергии благодаря шестиэлектронному превращению бромат-аниона в бромид-анион в сочетании с очень высокими растворимостями в воде для его солей (в частности, с катионами Li^+ , Na^+ и Ca_2^+), [266]. Так, например, для LiBrO_3 растворимость варьируется от 4,5 до 5,8 молей на 1 кг раствора для температур от -40 до 100 °C. Следует отметить важность величины растворимости продукта соответствующего процесса восстановления, в частности, LiBr , которая также очень высока.

Теоретическая оценка плотности энергии для бромата лития, благодаря выводам раздела 6.2.1 может быть основана на схеме реакции (6.2).

Растворимость этой соли [276, 282] составляет более 65%, т.е. 4.9 моль · кг⁻¹ (раствора) при 25 °С и 5.5 моль · кг⁻¹ (раствора) при 60°С. Поскольку потребление 1 моля бромата сопровождается прохождением 6*F* электронов, плотность заряда для насыщенного раствора LiBrO₃ составляет 790 А · ч · кг⁻¹ при 25°С и 880 А · ч · кг⁻¹ при 60°С.

Стандартный потенциал реакции (6.2), E^0 , составляет 1.41 В (НВЭ) [323]. В случае протекания реакция водорода на аноде:



это значение E^0 дает около 1100 Вт · ч · кг⁻¹ при 25°С и 1300 Вт · ч · кг⁻¹ при 60 ° С для плотности энергии катодного процесса.

Так как плотность насыщенного раствора LiBrO₃ составляет около 1,8 г · см⁻³ [282], плотность объемного заряда и плотность энергии для катодного процесса составляют 1400 А · ч · л⁻¹ и 2000 Вт · ч · л⁻¹ при 25°С, а также 1600 А · ч · л⁻¹ и 2300 Вт · ч · л⁻¹ при 60°С.

Таким образом, плотности заряда и энергии многократно превосходят соответствующие значения для альтернативных химий, используемых в современных проточных редокс-батареях, см. разделы 1.7 и 1.8.

Если реакция восстановления бромат-аниона используется в катодной части батареи H₂ – BrO₃, общие параметры системы также будут зависеть от массовой доли водорода внутри соответствующего резервуара для его хранения. Дальнейшие оценки проводятся для 5.7% (массы) [324], что соответствует 1530 А · ч · кг⁻¹ для плотности заряда. Это дает 520 А · ч · кг⁻¹, 750 Вт · ч · кг⁻¹ при 25°С и 560 А · ч · кг⁻¹, 810 Вт · ч · кг⁻¹ при 60°С для общей плотности заряда и энергии батареи H₂ – LiBrO₃. Столь высокие удельные значения представляют собой очевидный интерес для создания на основе водородно-броматной батареи электрохимических источников тока для широкого класса приложений, включая стационарное хранение электроэнергии.

Следует также упомянуть о таких достоинствах броматной системы, как отсутствие:

- опасности возгорания или взрыва,
- необходимости в использовании благородных/драгоценных/редких элементов,
- коррозионной активности,
- необходимости потребления кислорода,
- опасных выбросов токсичных газов при хранении броматного раствора или иных выбросов в ходе работы системы и т. д.

6.2.3 Учет выводов для обобщенной модели слоя Нернста и конвективно-диффузионного транспорта

Слабое место анализа броматного процесса при одномерном транспорте компонентов (отвечающем ВДЭ конфигурации), выполненного для модели неподвижного слоя Нернста (см. главу 3), – существование искусственно определенной внешней границы для диффузионного слоя, разделяющей объем раствора, где конвективный перенос веществ обеспечивает постоянство их концентраций вплоть до этой границы, и диффузионный слой толщины z_d , внутри которого конвекция отсутствует, а перенос всех компонентов обеспечивается диффузией. Как было показано в работах Левича [271], при транспорте через диффузионный слой *единственного* компонента системы, модель неподвижного слоя Нернста предсказывает корректные величины скорости процесса, то есть проходящего тока, если ввести толщину диффузионного слоя z_d по соответствующей формуле, выведенной Левичем на основе теории конвективно-диффузионного транспорта. Проблема с использованием модели слоя Нернста применительно к броматному процессу состоит в том, что его скорость, как показано в главах 3 и 4, определяется транспортом по крайней мере *трех* из четырех реагирующих компонентов раствора – бромат- и бромид-анионов, брома и протонов. Поскольку каждый из них обладает индивидуальным значением коэффициента диффузии, формула Левича дает различные толщины диффузионного слоя для всех этих

компонентов, так что неясно, какую из этих толщин использовать при расчете в рамках модели неподвижного слоя Нернста. Также возникает вопрос о принципиальном существовании такого универсального значения толщины, которая даст корректные предсказания для *всех* реагентов одновременно в броматной системе.

Для ответа на поставленные вопросы в главе 4 был разработан альтернативный подход (ОМН) к анализу транспортных проблем в таких многокомпонентных электрохимических системах, который позволяет адекватно учесть различие в их коэффициентах диффузии. Было предложено вводить диффузионный слой отдельно для каждого компонента раствора, причем его толщина дается формулой Левича с учетом индивидуального коэффициента диффузии. В качестве иллюстрации использования этого подхода была рассмотрена броматная система, причем для случаев избытка как протонов, так и бромат-аниона.

При сравнении результатов, полученных в рамках модели ОМН и модели неподвижного слоя Нернста (при различных выборах толщины этого слоя) было обнаружено (см. выводы главы 4), что ни один из возможных выборов толщины слоя Нернста z_d не позволяет на *количественном* уровне воспроизвести предсказания ОМН.

При этом другим важным выводом сравнительного теоретического анализа в рамках ОМН и традиционной модели Нернста является *качественное* подтверждение всех основных закономерностей, полученных для традиционной упрощенной модели: в частности, локализации Br^- только внутри тонкого кинетического слоя; максимум концентрации Br_2 во внешней части кинетического слоя, откуда он диффундирует как в объем раствора, так и к поверхности электрода; очень сложный вид зависимости максимальной плотности тока от интенсивности перемешивания раствора. При этом показано, что учет эффекта индивидуальных толщин диффузионных слоев в системе действительно снижает величину максимальной плотности тока, достижимую в

системе, однако принципиальная возможность прохождения в системе токов большой интенсивности (свыше $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) при оптимальной толщине диффузионного слоя сохраняется.

При этом следует отметить, что обусловленная указанным эффектом разница между аналитическими предсказаниями для величин максимальной плотности тока в системе, полученных в рамках ОМН и традиционной модели Нернста по абсолютной величине значительно зависит от отношения объемных концентраций бромат-аниона и кислоты (см. разделы 4.1 и 4.2). Так, расхождение особенно велико (более чем, в 2 раза для молярного диапазона концентраций реагентов) при лимитировании скорости процесса транспортом протонов (см. раздел 4.2), что обусловлено аномально большим различием коэффициентов диффузии для них и остальных компонентов. Наоборот, при лимитировании скорости процесса транспортом бромат-анионов (см. раздел 4.1), ввиду малой разницы между значениями коэффициентов диффузии реагентов, учет эффекта приводит к гораздо меньшей амплитуде расхождения, и наблюдается *полуколичественное совпадение* (разница не превышает 8% от абсолютной величины плотности тока для молярного диапазона концентраций реагентов) для зависимости плотности тока от интенсивности перемешивания раствора.

Таким образом, поскольку прямое сравнение на количественном уровне характеристик между модельной системой ВДЭ и проточной системой вряд ли возможно в силу различия этих систем, то проведение качественных и даже полуколичественных аналогий между основными закономерностями систем можно выполнять с хорошей точностью в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста при выполнении условия *избытка протонов по сравнению с бромат-анионами*. Этот важный вывод позволяет, во-первых, остаться в рамках максимально простой, а, следовательно, удобной для проведения дальнейших изысканий аналитической модели неподвижного слоя Нернста; во-вторых, предполагает бóльшие величины плотности тока для

проточной системы, организованной таким образом, чтобы протоны находились в избытке по сравнению с бромат-анионами (или, несмотря на снижение точности предсказаний, их концентрации *были сопоставимы*, например, удовлетворяли стехиометрическим соотношениям). Таким образом, для оптимизации проточной системы по составу раствора, благодаря, полученным в главе 4 результатам сравнительного анализа, проведенного в рамках ОМН и традиционной модели Нернста, представляется необходимым уделить дополнительное внимание анализу случая сопоставимых концентраций протонов и бромат-анионов в объеме раствора.

6.2.4 Прохождение сильного тока при сопоставимых концентрациях бромат-аниона и протонов в объеме раствора

В главах 3-4 были проведены теоретические исследования броматного процесса в предположении об избытке одного из основных реагентов - либо концентрации протонов по сравнению с концентрацией бромата, либо концентрации бромата по сравнению с концентрацией протонов. Однако зачастую в реальных системах различие этих концентраций относительно невелико – не более, чем в несколько раз, а в некоторых случаях (см. выводы предыдущего раздела) эти концентрации могут отличаться незначительно из прикладных соображений.

Поэтому в данном разделе проведен краткий анализ броматного процесса при сопоставимых концентрациях бромата A^0 и протонов H^0 (в присутствии фонового электролита) в объеме раствора в рамках модели неподвижного слоя Нернста в целях уточнить при каких соотношениях концентраций реагентов достигается условие избытка одного реагента относительно другого.

В режиме слабых токов обе концентрации мало изменяются поперек диффузионного слоя, так что применимы ранее выведенные выражения как для профилей концентраций, так и максимального тока в зависимости от параметра $x_{dk} = z_d/z_k$ (см. разделы 3.2.2 или 3.3.4), определяющего транспортный режим в системе, в частности интенсивность конвективного перемешивания. Напротив,

для больших величин этого параметра величина плотности тока j может становиться сопоставимой с меньшим из предельных диффузионных токов для бромат-аниона (j_A^{lim}) или протонов (j_H^{lim}), так что в этом случае необходимо учитывать изменения обеих концентраций поперек диффузионного слоя. Для удобства анализ проведен в безразмерных переменных, $J = j/j_A^{\text{lim}}$ и $J_H = j/j_H^{\text{lim}}$.

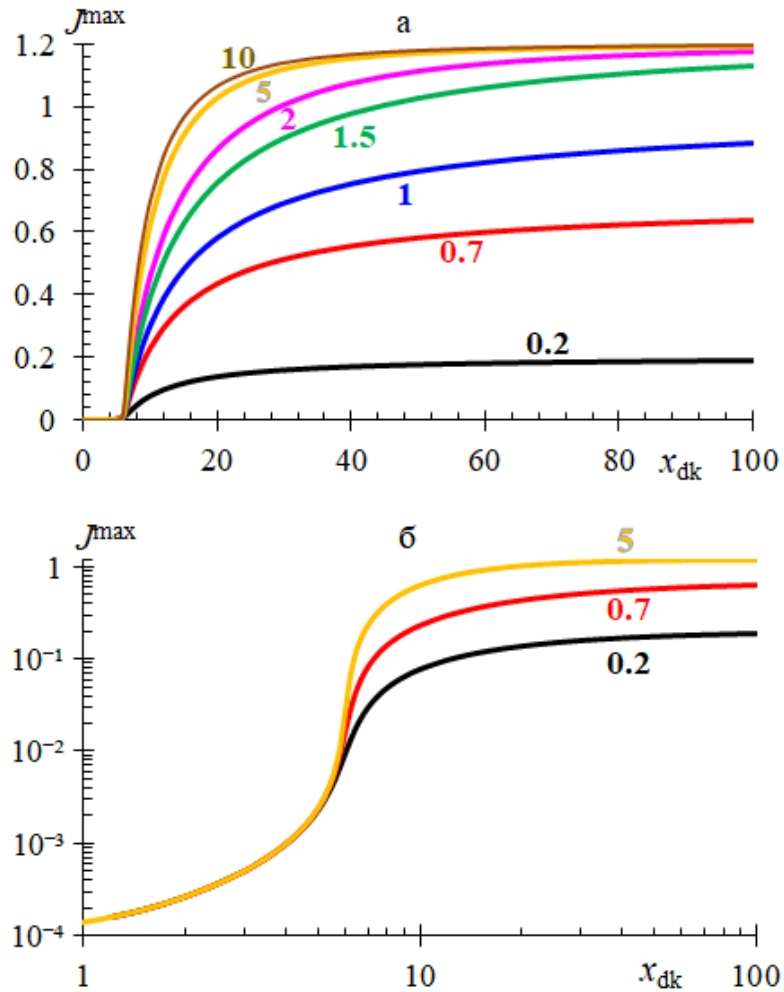


Рис. 6.1 – Зависимость безразмерного максимального тока $J^{\text{max}} = j/j_A^{\text{lim}}$ от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев $x_{\text{dk}} = z_d/z_k$ при различных значениях отношения предельных диффузионных токов для протонов и бромат-аниона, пропорциональных их объемным концентрациям ($J_{\text{HA}} = j_{\text{H}}^{\text{lim}} / j_{\text{A}}^{\text{lim}}$ (указаны около каждой кривой)). (а) линейные координаты, (б) – билогарифмические

Для получения приближенного аналитического решения был использован тот же метод, что и в случаях избытка одного из этих компонентов (см. главу 3). А именно, было учтено, что сильные токи могут проходить только в рамках "режима тонкого кинетического слоя", т. е. при больших значениях параметра x_{dk} . В этом случае бромид-анионы присутствуют в значительных количествах только внутри тонкого кинетического слоя. Ввиду нулевых граничных условий для производных dA/dz и dH/dz (неэлектроактивности этих реагентов) на поверхности электрода эти концентрации близки к постоянным внутри кинетического слоя, что позволяет по аналогии с (3.33) и (3.121) получить трансцендентное уравнение для эффективной толщины кинетического слоя z_{kj} (в безразмерном виде $x_{kj} \equiv z_{kj}/z_k$), которая зависит от плотности тока:

$$x_{kj}^2 \left[1 - 1.2 \left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dk}} \right) J_H \right]^2 \left[1 - \left(1 - \frac{x_{kj}}{x_{dk}} \right) J \right] = 1, \quad (6.6)$$

После нахождения величины x_{kj} можно найти распределения всех концентраций, а затем из условия зануления профиля брома (С реагент) на поверхности электрода (см. разделы 3.2.3 и 3.3.5) – величину максимального тока j^{\max} , который может проходить через систему при заданном значении параметра x_{dk} .

На рис. 6.1 показаны решения для безразмерного максимального тока $J^{\max} = j^{\max}/j_A^{\lim}$ в зависимости от параметра x_{dk} при различных величинах отношения предельных диффузионных токов протонов и бромата $J_{HA} = j_H^{\lim}/j_A^{\lim}$. На рисунке 6.1 а использованы линейные координаты (удобные для детального анализа кривых в области сильных токов), на рисунке 6.1 б – билогарифмические (что позволяет проследить изменение максимального тока в очень широком интервале величин).

Как видно из рис. 6.1 б, все кривые сливаются в области слабых токов, о чем уже указывалось выше. Зависимость от параметра J_{HA} проявляется только в области сильных токов, т. е. при достаточно больших величинах x_{dk} , отвечающих малой интенсивности конвективного перемешивания.

Как также следует из рис. 6.1 б, предельный случай "избытка протонов" имеет место при $J_{\text{HA}} > 5$. Уже при $J_{\text{HA}} = 2$ максимальный ток приближается к тому же пределу (приблизительно равному 1.2) при больших значениях x_{dk} , однако это приближение происходит гораздо медленнее, чем при бóльших значениях J_{HA} . При дальнейшем уменьшении величины J_{HA} максимальный ток начинает спадать при всех величинах x_{dk} . Можно показать аналогичным образом, что выход максимального тока на противоположный предельный случай "избытка бромат-анионов", когда j^{max} перестает зависеть от концентрации бромата A^0 , происходит при значениях $J_{\text{HA}} < 0.2$, тогда как при бóльших значениях J_{HA} на величину тока влияют обе концентрации - бромата A^0 и протонов H^0 . В результате при выполнении сравнительного анализа на полуколичественном уровне можно считать, что условие избытка протонов по сравнению с бромат-анионами и другими реагентами эквивалентно соотношению объемных концентраций, отвечающим $J_{\text{HA}} \geq 2$, (то есть, учитывая определения предельных диффузионных токов и соотношения между диффузионными коэффициентами данных реагентов, начиная примерно с $H^0/A^0 \sim 2$).

6.2.5 Описание процесса восстановления бромат-аниона на пористом электроде, расположенном между протонно-проводящей мембраной и раствором

Основная часть теоретических исследований в рамках работы выполнена для броматного процесса внутри ячейки с ВДЭ, см. в частности, главы 2-4 выше. После анализа фундаментальных закономерностей исследуемого броматного процесса, основанного на медиаторном редокс-автокатализе (ЕС" механизм) (см. главы 2-4), на основе выводов сделанных ранее можно провести сравнительный анализ для модельной системы с контролируемой гидродинамикой (ВДЭ) и реальной проточной системы.

Вспоминая общее устройство разрядной ячейки для проточных батарей, (см. раздел 1.7), можно выделить следующие основные элементы ПРБ:

двухкамерная электрохимическая ячейка с электродами и сепаратором, резервуары с растворами, содержащими редокс-активные компоненты или продукты их реакций внутри ячейки (резервуары для реагентов и продуктов в некоторых случаях могут быть совмещены), и система подачи растворов в ячейку, включающая в себя трубопроводы и насосы. Таким образом, благодаря тому, что редокс-активные компоненты и продукты – участники токогенирующей реакции – находятся в жидкой фазе, ПРБ функционально делится на две части – разрядная ячейка и блок хранения растворов реагентов и продуктов. В простейшем случае активную область разрядной ячейки можно представить как плоский двумерный канал, сквозь который прокачиваются реагенты в жидкой фазе. Одна из боковых стенок канала представляет собой мембрану с нанесенным на ее поверхность пористым катодом. На рис. 6.2 дается качественная сравнительная иллюстрация транспортно-кинетических процессов, проходящих в ячейке ВДЭ (а) и внутри мембранно-электродного блока разрядной ячейки ПРБ (б).

В обоих случаях внутри броматного раствора протекают те же процессы. Принципиальное различие состоит в том, что для ВДЭ поверхность электрода является непроницаемой и для BrO_3^- , и для протонов, тогда как для МЭБ на пористом аноде происходит превращение H_2 в протоны H^+ , которые затем транспортируются через катион-обменную мембрану и пористый катод в католит, где они принимают участие в катодном процессе совместно с компонентами из объема броматного раствора.

В отличие от ячейки с ВДЭ, где распределение концентраций по нормали к плоскости электрода, а также плотности тока являются равномерными по поверхности электрода, внутри проточного канала разрядной ячейки эти характеристики меняются вдоль боковой поверхности канала. При достаточно быстрой скорости течения раствора после его входа в пространственную область, где одна из стенок канала представляет собой мембрану с нанесенным на ее поверхность пористым катодом, вблизи этой поверхности начинает

развиваться двумерный диффузионный слой, толщина которого z_d постепенно растёт вниз по потоку (вдоль координаты y , направленной вдоль канала): $z_d(y)$. При этом (за исключением малой окрестности около начала электрода, называемой «диффузионным носиком») толщина слоя $z_d(y)$ мало изменяется на расстоянии вдоль оси y , сопоставимом с толщиной слоя. Поэтому для качественного описания распределения характеристик процесса вдоль поверхности электрода можно рассматривать процесс в каждой точке электрода как одномерный, тогда как зависимость локальных характеристик (в частности, плотности тока) от координаты y появляется из-за использования зависящей от y толщины диффузионного слоя $z_d(y)$.

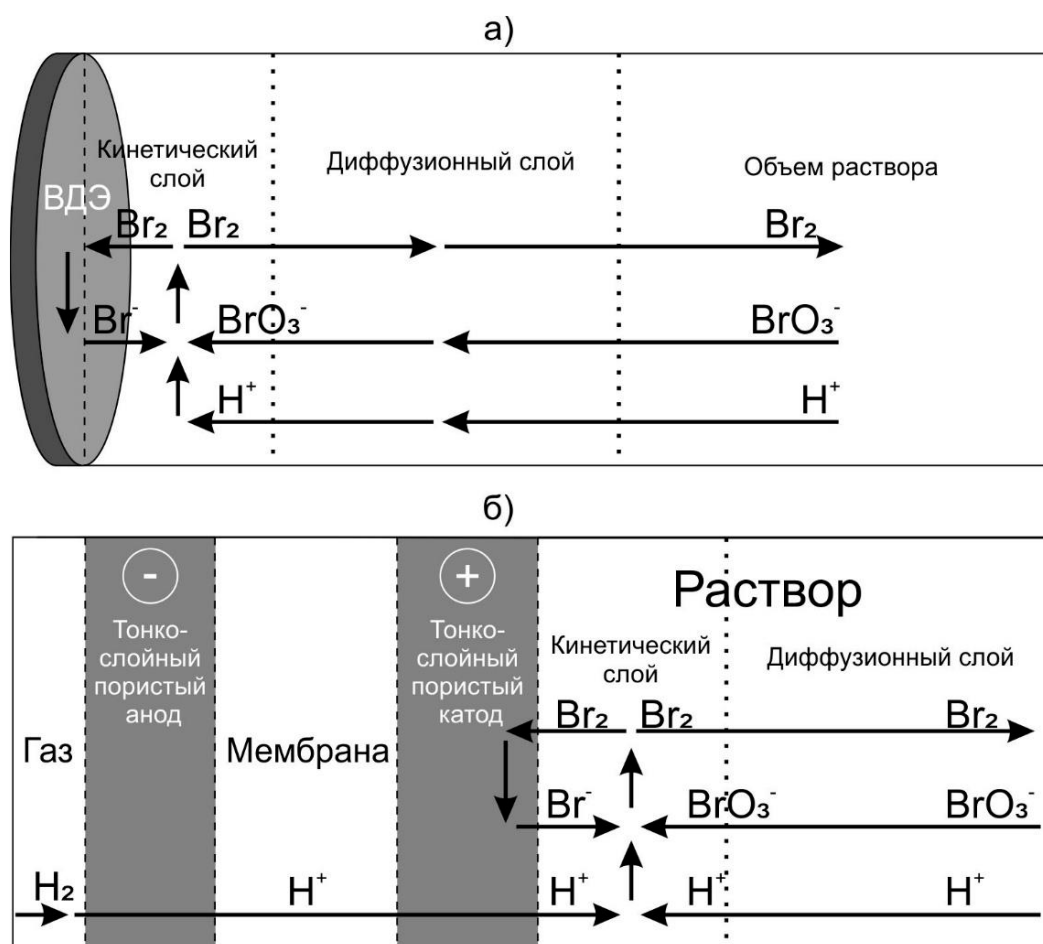


Рис. 6.2 – Иллюстративное представление процесса восстановления бромат-аниона благодаря редокс-медиаторной паре Br_2/Br^- : смешанный раствор бромата и кислоты (а) в системе с вращающимся дисковым электродом; б) в МЭБ испытательной проточной ячейки

Несмотря на этот квазиодномерный характер транспортно-кинетических процессов внутри канала, результаты для нее в общем случае существенно отличаются от выводов для ВДЭ из-за наличия ненулевого протонного потока через катод в раствор.

Для упрощения соотношений ниже наличие зависимости от координаты y как толщины диффузионного слоя, так и остальных характеристик не будет указываться явно.

Согласно выводам раздела 6.2.4 рассмотрим случай избытка протонов (Н реагент) относительно концентрации бромат-анионов (BrO_3^- , А реагент) и следовых количеств брома (Br_2 , С реагент) в объеме раствора (соотношение между объемными концентрациями реагентов: $H^0 \gg A^0 \gg C^0$). Это позволяет пренебречь вкладом миграционного компонента в потоки бромат-анионов (А реагент) и бромид-анионов (Br^- , В реагент), а также считать концентрацию протонов примерно постоянной, в частности, внутри диффузионного слоя, $H^0 - H(0) \ll H^0$, несмотря на прохождение даже сильного тока, поскольку его величина в любом случае лимитируется транспортом бромат-аниона.

Описание транспорта компонентов А, В и С в данной системе может быть проведено в рамках двух подходов: (а) стандартной модели неподвижного слоя Нернста (с толщиной диффузионного слоя z_d , одинаковой для всех компонентов, см. главу 3), (б) обобщенной модели слоя Нернста (эквивалентной модели для конвективно-диффузионного транспорта), которая позволяет учесть различие индивидуальных толщин диффузионных слоев для каждого компонента (см. главу 4). Как показано в главе 4, второй из этих подходов дает заметные эффекты, которые необходимо учитывать при количественной интерпретации экспериментальных данных. В то же время, согласно выводам раздела 6.2.4, все качественные выводы, справедливые для броматного процесса сохраняются и для более простой стандартной модели слоя Нернста, которая, более того, позволяет проводить полуколичественные расчеты в случае достаточно высокой концентрации кислоты в объеме раствора по сравнению с концентрацией

бромат-анионов. Поэтому ниже обсуждаются результаты для этого более простого варианта теории.

По аналогии с разделом 3.3.7 выведем соотношения между распределениями потоков всех компонентов системы $N_A(z)$, $N_B(z)$, $N_C(z)$ и $N_H(z)$ во всех точках внутри диффузионного слоя:

$$N_A(z) = \frac{1}{6} \left[N_H(z) - \frac{j}{F} \right] = \frac{1}{5} \left[N_B(z) - \frac{j}{F} \right] = -\frac{1}{3} \left[N_C(z) + \frac{j}{2F} \right], \quad \text{для } 0 < z < z_d \quad (6.7)$$

Отсюда, в частности, следует соотношение между потоками протонов и брома в этой системе:

$$N_H(z) = -2N_C(z), \quad (6.8)$$

Заметим, что эти соотношения для потока протонов получаются с учетом его транспорта через мембрану и пористый катод, тогда как для ВДЭ соотношения получаются иными как для потоков протонов, так и для распределения его концентрации [325].

В работе [325] впервые были получены приближенные аналитические выражения для распределений концентраций $A(z)$, $B(z)$, $C(z)$, $H(z)$ и потоков $N_A(z)$, $N_B(z)$, $N_C(z)$ и $N_H(z)$, а также для максимальной плотности тока j^{\max} при реализации двух режимов: (а) «режим слабых токов», когда проходящий ток мал по сравнению с предельным диффузионным током бромат-аниона: $j \ll j_A^{\lim} \sim 5FD_A A^0 / z_d$ (напомним, что для концентраций бромата $A^0 \sim \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (раствора) величина $j_A^{\lim} \sim \text{неск. [A} \cdot \text{см}^2]$); (б) «режим тонкого кинетического слоя», когда кинетический слой, то есть область распространения Br^- , образованного на электроде из Br_2 по реакции (6.1) и расходуемого за счет реакции конпропорционирования (6.2), составляет малую часть диффузионного слоя около поверхности электрода (величина проходящего тока может быть как малой, так и большой).

На рис. 6.3 показана зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от толщины диффузионного слоя z_d . Отметим аномальную область кривой 3

(которая для выбранных параметров системы лежит примерно от 4 до 30 мкм), в которой утолщение диффузионного слоя, т. е. увеличение диффузионного сопротивления, приводит к увеличению максимального тока на несколько порядков по величине.

В случае применимости приближения тонкого кинетического слоя (при толщинах диффузионного слоя, превышающих значения для минимума зависимости 3 на рис. 6.3 как концентрация бромид-аниона $B(z)$, так и его поток $N_B(z)$, отличны от нуля только внутри кинетического слоя и зануляются за его пределами, см. в качестве иллюстрации рис. 6.4 для распределения потоков всех компонентов системы. Остальные потоки резко меняются внутри того же кинетического слоя, тогда как за его пределами они выходят на постоянные значения, пропорциональные плотности тока j :

$$N_A(z) = N_H(z) = -\frac{j}{5F}; \quad N_C(z) = \frac{j}{10F} \quad \text{для } z_{kj} < z < z_d \quad (6.9)$$

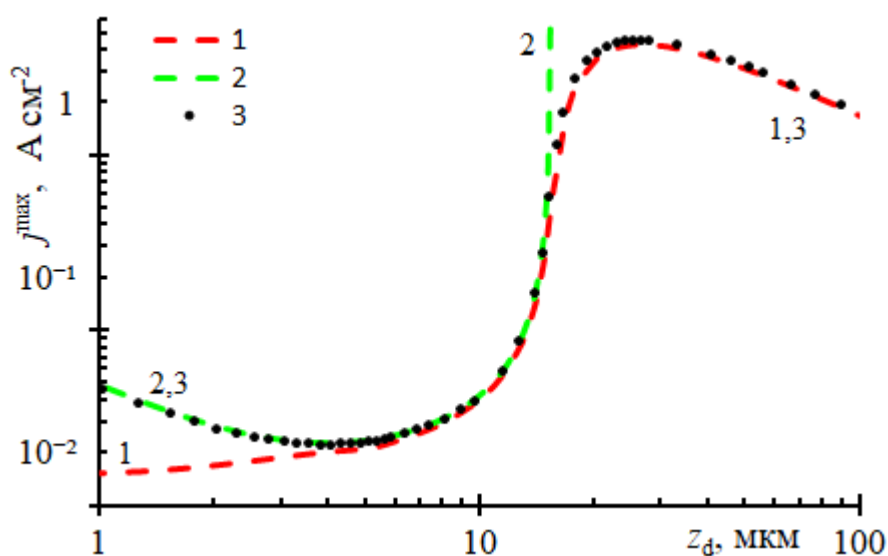


Рис. 6.3 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от толщины диффузионного слоя z_d для пористого проницаемого катода. Кривая 1: приближение тонкого кинетического слоя, применимое при умеренных и больших величинах z_d . Кривая 2: приближение слабого тока, применимое при малых и умеренных величинах z_d . Совокупность точек 3: численное интегрирование транспортных уравнений

Заметим, что потоки бромат-иона (N_A) и бромид-иона (N_B) не меняют знака внутри диффузионного слоя, то есть первый из них переносит вещество из объема раствора внутрь кинетического слоя, а второй – от поверхности электрода во внешнюю часть кинетического слоя. Напротив, потоки брома (N_C) и протонов (N_H) меняют знак во внешней части кинетического слоя. Соответственно, концентрация брома имеет в этой точке максимум, обусловленный его образованием в ходе реакции (6.2) с участием протонов, бромат- и бромид-анионов, сопровождаемого диффузией брома от этой точки и к электроду (для участия в электродной реакции (6.1)), и в объем раствора. Напротив, протоны поступают как из объема раствора (1/6 потребляемого количества), так и из мембраны (5/6 от потребляемого количества).

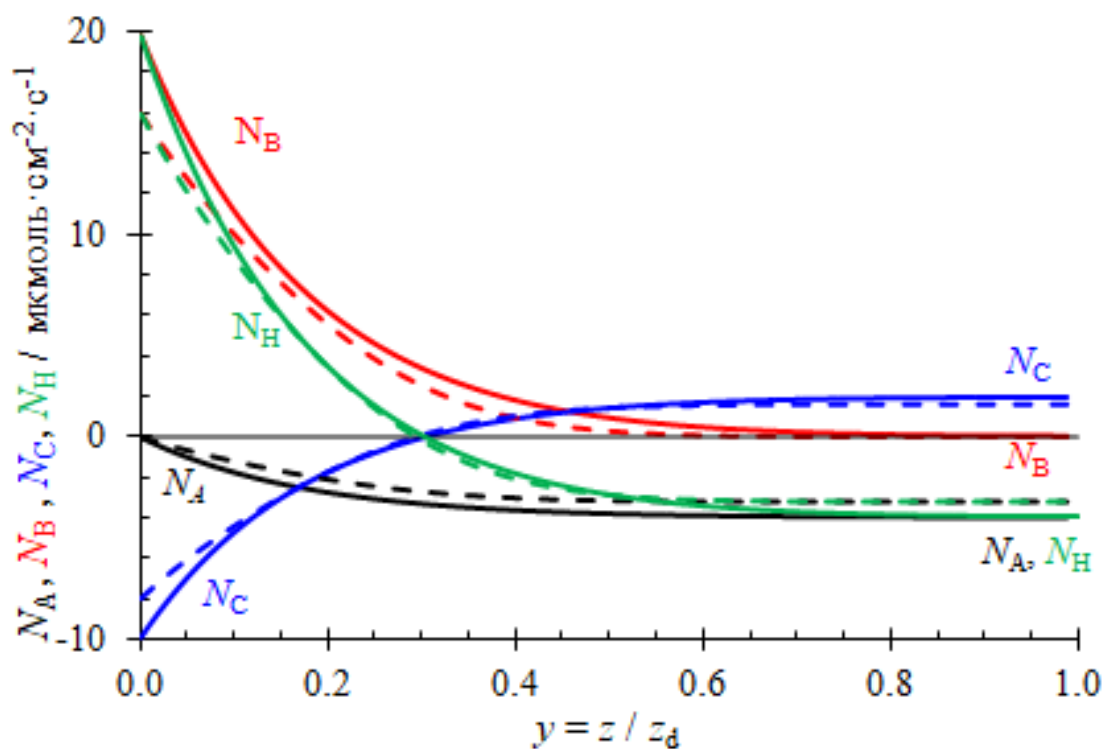


Рис. 6.4 – Распределения потоков ионов $N_A(z)$, $N_B(z)$, $N_C(z)$ и $N_H(z)$ для двух значений отношения толщин диффузионного и кинетического слоев: $x_{dk} = z_d/z_k$ равно 8 или 20

Сходные качественные закономерности получаются и для противоположного соотношения между концентрациями бромата и протонов в

объеме раствора. В частности, сохраняются и указанные выше закономерности для распределений потоков компонентов (рис. 6.4) и их концентраций. Основное отличие состоит в том, что максимальная плотность тока при больших значениях параметра $x_{dk} = z_d/z_k$ определяется уменьшением концентрации не бромат-аниона, а протонов, что приводит к ограничению тока предельным диффузионным потоком протонов из объема раствора.

Таким образом, если при пропускании тока через ВДЭ на каждый прошедший единичный заряд расходовалось $1/5$ иона бромата и $6/5$ протона из объема раствора, то водородно-броматная ячейка с ионообменной мембраной, совмещенной с пористым проницаемым электродом, характеризуется *гораздо меньшим потреблением протонов из объема раствора*, а именно: на 1 электронный заряд 1 протон поступает к катоду от анода и только $1/5$ протона (помимо того же количества бромат-аниона) поступает из объема раствора. Таким образом, можно сделать вывод, о перспективности использования *именно такой конструкции ячеек* для броматной системы при последующем конструировании на ее основе проточных редокс-батарей [326].

6.2.6 Описание процесса восстановления бромат-аниона на пористом электроде, расположенном между протонно-проводящей мембраной и раствором

Как показывают теоретические исследования процесса восстановления бромат-аниона на электроде с равномерным распределением тока по его поверхности (например, для ВДЭ) зависимость максимальной плотности тока от интенсивности размешивания раствора имеет сложный характер, включая аномальную область, где при сравнительно небольшом изменении интенсивности конвекции плотность тока изменяется на несколько порядков по величине (см. главу 3). Заметим, что для каждого состава раствора существует оптимальная интенсивность конвекции (частота вращения для ВДЭ или, по аналогии, скорость прокачки и геометрия канала для проточных систем), при которой имеет место самая большая плотность тока.

Очевидно, что для применений разрабатываемых систем в электрохимической энергетике наибольший интерес представляет именно такой режим наибольшей плотности тока. Однако реализовать его на электродах, используемых в проточных ячейках, оказывается невозможным как из-за несовпадения локальных гидродинамических характеристик около различных точек поверхности электрода (а, следовательно, и локальных толщин диффузионного слоя), так и толщины "кинетического слоя" z_k , которая зависит, в частности, от локальных концентраций бромат-аниона и протонов, которые зачастую различны в разных точках поверхности электрода. Тогда из-за близости области наибольшей плотности тока и области, отвечающей ее аномальному изменению, значительная часть поверхности электрода может попадать в область крайне малых токов, так что распределение тока по поверхности электрода будет крайне неравномерным, что приведет к падению интегральной величины тока с поверхности всего электрода в системе.

В этой связи представляется актуальным поиск условий реализации броматного процесса в оптимизированных условиях, когда плотность тока будет сравнительно слабо зависеть от внешних параметров, в частности, от ее гидродинамических характеристик. Одним из перспективных решений указанной проблемы представляется *использование пористого углеродного электрода*. Цель этой модификации по сравнению с гладким электродом – создание аналога диффузионного слоя в растворе, внутри которого отсутствует (или значительно подавлен) конвективный перенос, так что перенос веществ внутри слоя происходит под действием молекулярной диффузии, однако, в отличие от диффузионного слоя в растворе, толщина пористого слоя (а следовательно и величина ключевого параметра системы x_{dk}) фиксирована и может выступать параметром оптимизации.

Другим очевидным преимуществом подобной конфигурации является огромное увеличение поверхности электрод/раствор, что соответственно

увеличивает ток обмена электрохимической стадии процесса, то есть улучшает ее обратимость.

Можно ожидать, что в таком случае из-за усложнения гидродинамической картины в системе понизятся пиковые плотности тока по сравнению со случаем немодифицированных условий эксперимента. Однако следует учитывать, что предсказания теории для этих пиковых значений тока в случае концентрированных растворов бромата (несколько молей/литр) составляют столь большие значения (много больше $A \cdot \text{см}^2$), что в проточных ячейках величины токов будут ограничивать доминирующие омические потери, так что снижение этих пиковых плотностей тока выгодно еще и с этой точки зрения.

6.3 Конструирование и испытание прототипа испытательной ячейки для процесса электровосстановления бромат-анионов

Центральная прикладная цель работы – создание лабораторного образца испытательной ячейки, функционирующего на основе предложенных в рамках исследования принципов и демонстрирующего высокие пиковые мощности (до 50 Вт) и отвечающие им нагрузочные токи. Аналитические оценки и выводы, необходимые для оптимизации конструкции указанного лабораторного образца представлены выше в разделе 6.2. Благодаря сделанным выводам, была сформирована детальная картина кинетических и транспортных закономерностей для исследуемого электрохимического процесса, которая легла в основу пути от модельной системы – вращающегося дискового электрода до лабораторного образца проточной испытательной ячейки для реализации целевого электрохимического процесса с достижением мощности ~50 Вт. Указанный путь представлял собой последовательное усложнение конструкции проточной ячейки, постановку все более сложных экспериментов и пошаговое изменение конструкции ячейки. Таким образом, классическая электрохимическая ячейка постепенно превратилась в *тонкослойную проточную ячейку с протон-проводящей мембраной и пористым углеродным катодом*.

6.3.1 Испытания конструкции проточных ячеек с узким каналом, дно которого – рабочий электрод

На начальных этапах конструирования была создана проточная ячейка, схема которой показана на рис. 6.5. Пространство рабочего электрода ячейки представляло собой канал с длиной 20 мм и шириной от 0,5 мм до 3 мм, отделенный от пространства противоиэлектрода протон-проводящей мембраной Нафион N115 толщиной 125 мкм. Высота и ширина канала регулировались прокладкой с прорезанным каналом, помещенной между нижней частью ячейки – рабочим электродом – и мембраной. Броматсодержащий электролит прокачивали через указанный канал. Дно канала, изготовленное из стеклоуглерода, выполняло роль рабочего электрода, на котором происходило восстановление бромат-аниона. В пространстве противоиэлектрода, отделенном мембраной, находились водный раствор серной кислоты, хлоридсеребряный электрод сравнения, отделенный диафрагмами, и платиновый противоиэлектрод, на котором выделялся кислород.

Следующим изменением конструкции была замена пространства противоиэлектрода с раствором серной кислоты, противоиэлектродом и электродом сравнения на водородный газодиффузионный электрод, изготовленный по классической схеме водородно-воздушного топливного элемента (см. раздел 1.6).

Схема второй версии ячейки приведена на рис. 6.6. Газодиффузионный слой (Sigracet SGL или ELAT E-TEK) с нанесенным на него платиновым катализатором на углеродном носителе был припрессован при 135 °С к протон-проводящей мембране Нафион толщиной 50 или 25 мкм, образуя неразборный мембранно-электродный блок. Через газодиффузионный электрод пропускали поток чистого сухого водорода. При работе ячейки на газодиффузионном электроде происходило окисление водорода с образованием протонов. Из-за перепада электрохимического потенциала на двух сторонах мембраны протоны

переносились через мембрану в катодный канал, где участвовали в восстановлении бромат-аниона.

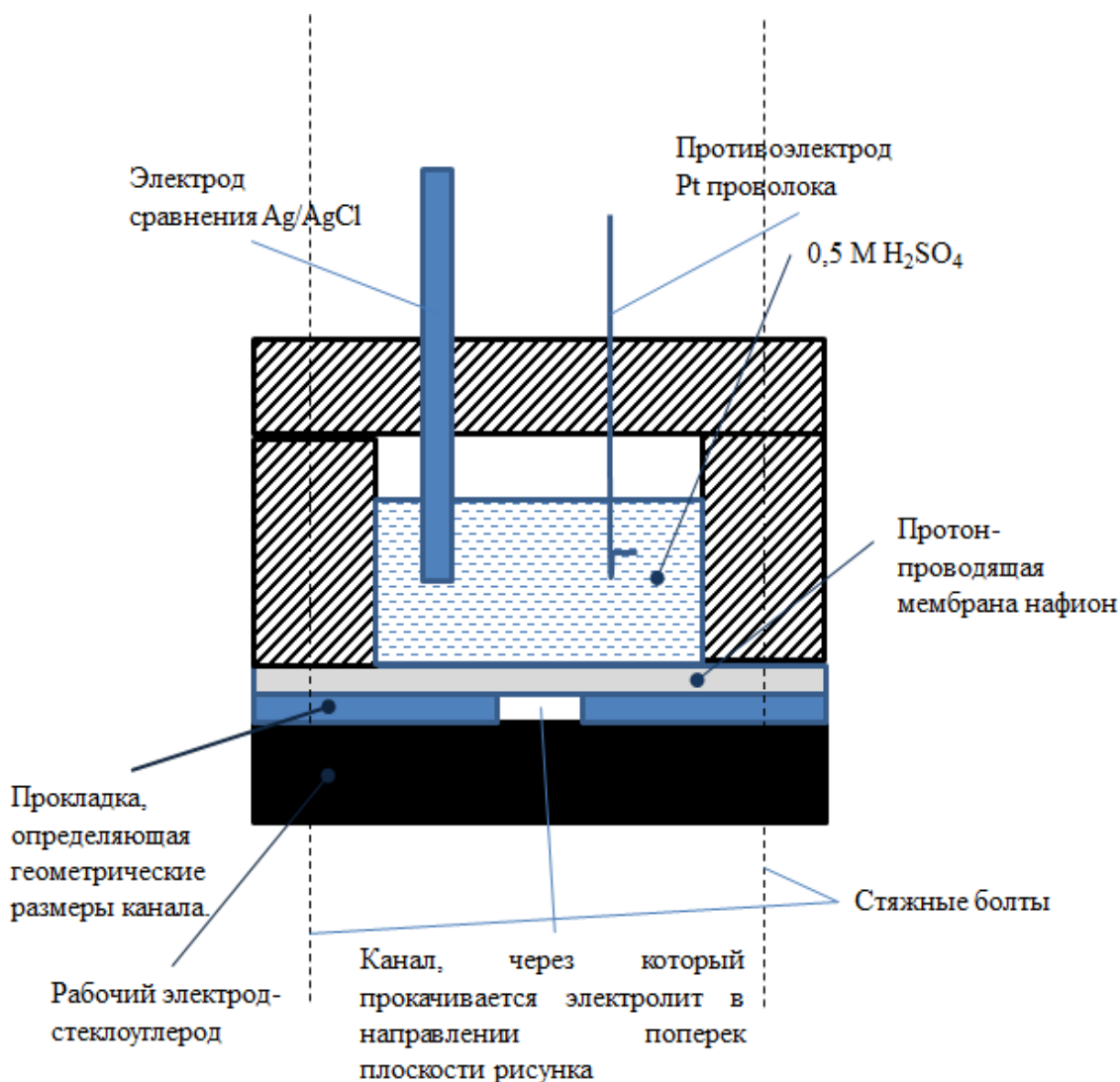


Рис. 6.5 – Схема проточной ячейки с протон-проводящей мембраной, разделяющей канал и пространство противоэлектрода с жидким электролитом

Так как перенапряжение водорода при низких плотностях тока мало, а концентрация протонов в протон-проводящей мембране Нафифон и иономере водородного каталитического слоя приблизительно соответствует 0,5 моль · л⁻¹ раствору сильной кислоты, напряжение на ячейке с точностью до омических потерь близко к потенциалу рабочего электрода, измеренному против водородного электрода сравнения.

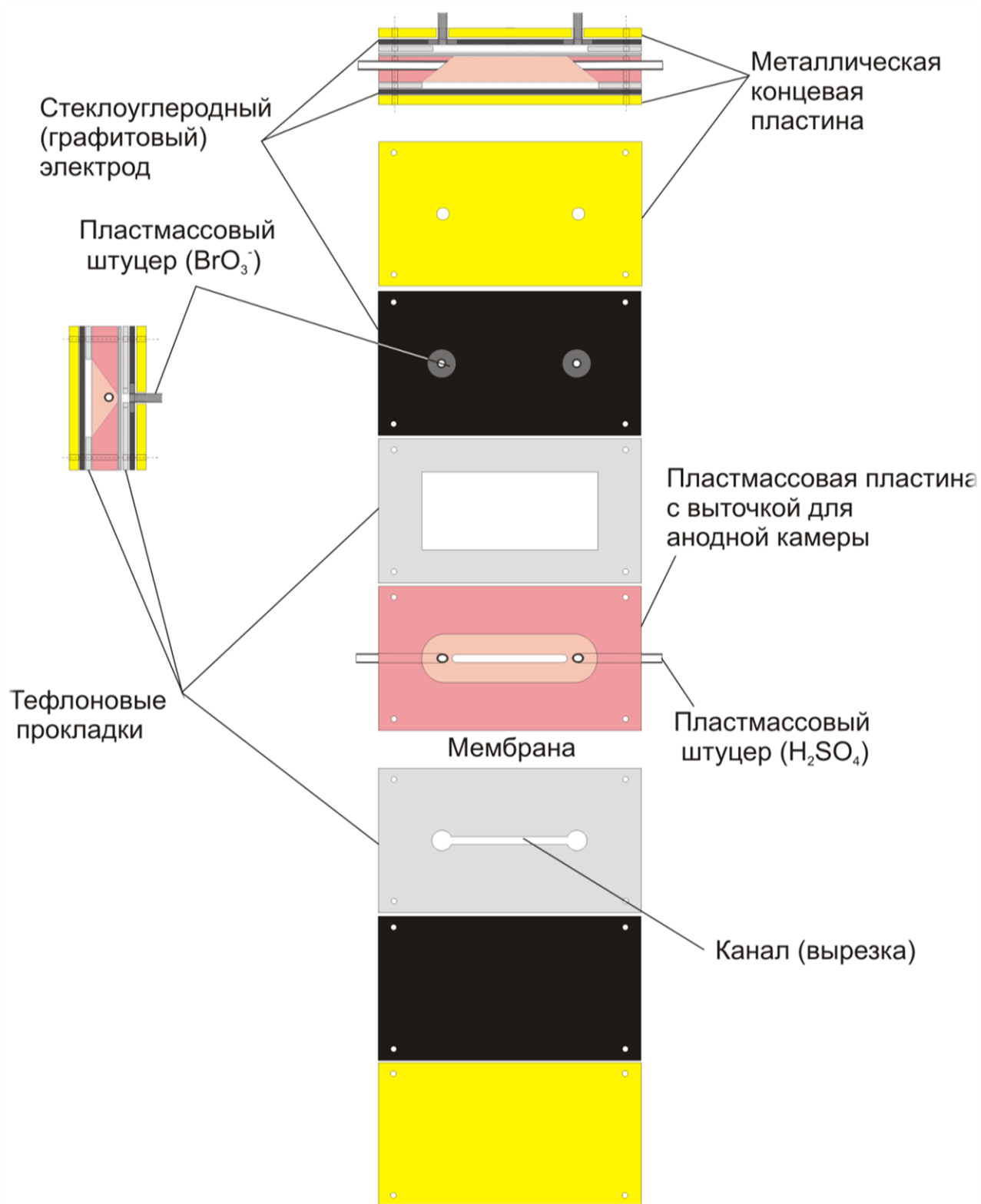


Рис. 6.6 – Схема проточной ячейки. Через канал прокачивается водный электролит. От газодиффузионного водородного электрода канал отделен протон-проводящей мембраной

Результаты, полученные с этой ячейкой, не отличались от результатов, полученных с ячейкой, показанной на рис. 6.6, но работать с ней было значительно удобней, поэтому основные эксперименты с протоком броматного электролита через канал были получены со второй версией ячейки.

Указанная конструкция, выступила прототипом для бóльших проточных систем с общей площадью электроактивной поверхности в 7.5 см^2 (см. раздел 6.3.4) и 50 см^2 (см. раздел 6.4), а также после ряда модификаций также легла в основу «Устройства испытательной ячейки», запатентованному по результатам работы [327] (см. раздел 6.5).

Для определения электрохимических параметров при работе с ячейками рабочей площадью до 7.5 см^2 включительно использовались потенциостат-импедансметр Элинс Р-40х и потенциостат Элинс Р-200х. При испытаниях ячейки рабочей площадью 50 см^2 использовалась электронная нагрузка RBL 488 50-400-2000, позволяющая отбирать ток до 400 А. Для подачи раствора бромата использовали перистальтический насос Longerpump BT-600-2J или шприцевой насос Longerpump LSP01-1A. Водород высокой чистоты подавали с помощью генератора водорода «Метахром».

В качестве электролита использовались водные растворы NaBrO_3 концентрацией от $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Концентрацию серной кислоты в электролите изменяли от 0 до $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. В отсутствии кислоты в электролите скорость восстановления бромат-аниона была пренебрежимо мала.

В рамках работы был проведен ряд испытаний разработанных конструкций для проточных систем. В ходе испытаний были проведены электрохимические измерения и сняты соответствующие поляризационные характеристики при варьировании основных функциональных параметров: скорости прокачки раствора, состава раствора (при изменении концентрации как кислоты, так и бромат-аниона), геометрии и организации проточного поля, а также температуры.

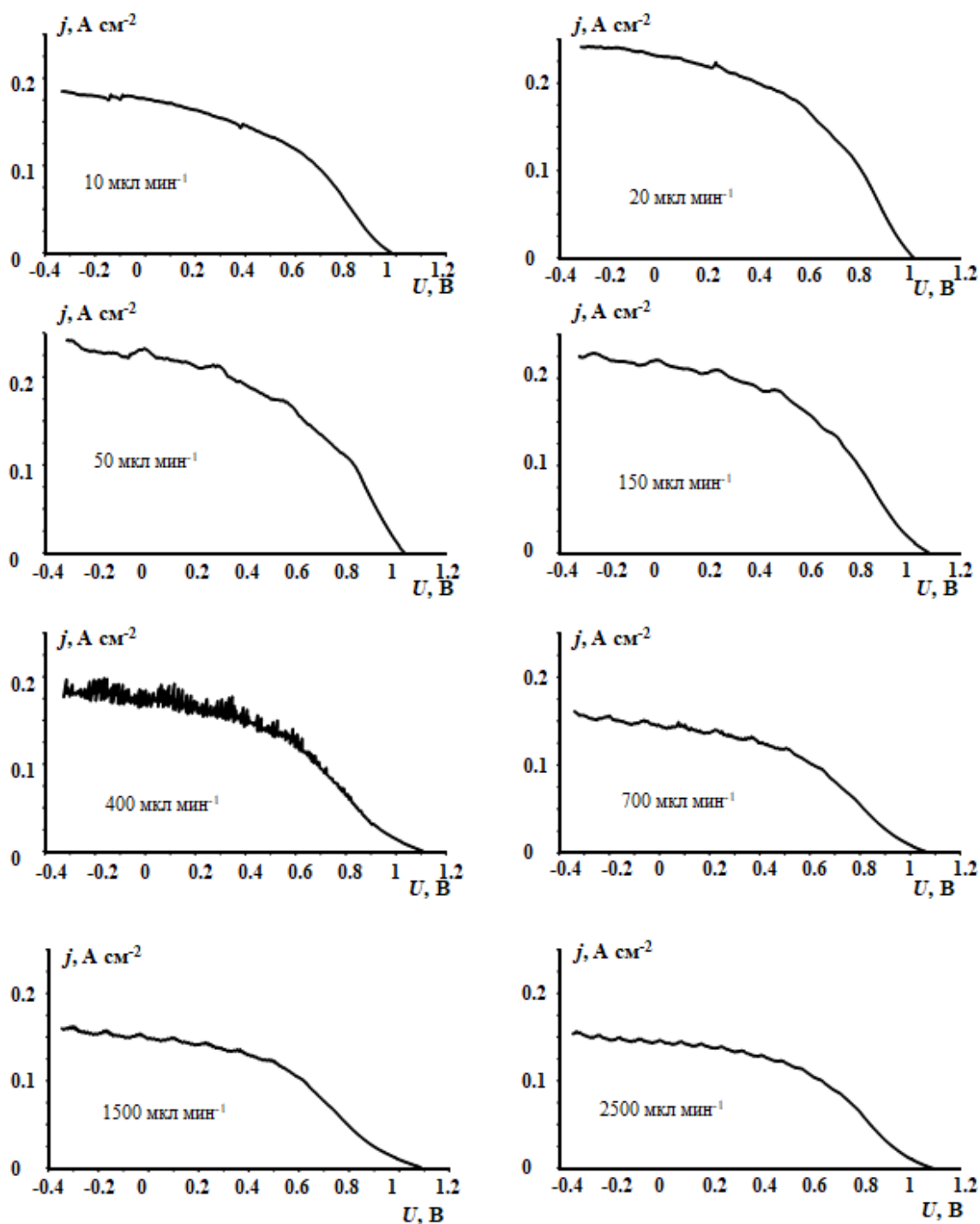


Рис. 6.7 – Зависимости плотности тока от напряжения в ячейке, представляющей катодный канал 20 мм * 0.5 мм * 0.2 мм (длина, ширина, высота) при комнатной температуре. Скорости прокачки электролита указаны на рисунках

6.3.2 Влияние скорости прокачки раствора на плотность протекающего тока

На рис. 6.7 показана одна из серий вольтамперограмм, полученных с использованием проточной ячейки с незаполненным каналом длиной 20 мм, шириной 0.5 мм, высотой 0.2 мм (объем канала – 2 мкл). В качестве рабочего электрода выступал стеклоуглерод дна канала. Через канал с помощью шприцевого насоса прокачивали растворы NaBrO_3 и H_2SO_4 различной концентрации. Скорость прокачки изменяли от 10 мкл/мин до 3 мл/мин. Вольтамперограммы записывали при линейном изменении напряжения на ячейке со скоростью от 1 до 5 мВ/сек от напряжения разомкнутой цепи в сторону низких значений. Материал электрода – стеклоуглерод. Мембрана Нафион толщиной 125 мкм, давление водорода атмосферное.

Как и в случае вращающегося дискового электрода (см. главы 3-5), для каждого значения составов электролитов и скорости движения электролита в канале при определенных значениях потенциала катода наблюдалось установление максимального (предельного) тока. Как и для вращающегося дискового электрода, наблюдался *аномальный ход зависимости* плотности тока восстановления бромат-аниона от скорости прокачки – в определенном интервале значений при увеличении скорости прокачки электролита ток снижается, см. рис. 6.8.

В соответствии с теорией, развитой в главах 3-5, такая аномальная зависимость максимального тока от скорости прокачки связана с тем, что при интенсивной прокачке толщина диффузионного слоя становится сопоставимой (или даже меньшей) с толщиной кинетического слоя, так что основная часть брома, полученного как продукт реакции конпропорционирования внутри кинетического слоя, уходит в объем раствора, и превращения бромата почти не наблюдается. При снижении скорости прокачки растет толщина диффузионного слоя, что увеличивает долю брома, который диффундирует к поверхности электрода и участвует в электродном процессе. В результате начинает функционировать медиаторный редокс-цикл из химической и

электрохимической стадий, приводящий к накоплению компонентов редокс-пары бром/бромид и, как следствие, к резкому росту скорости превращения бромат-аниона в кинетическом слое, т. е. к очень большой плотности тока.

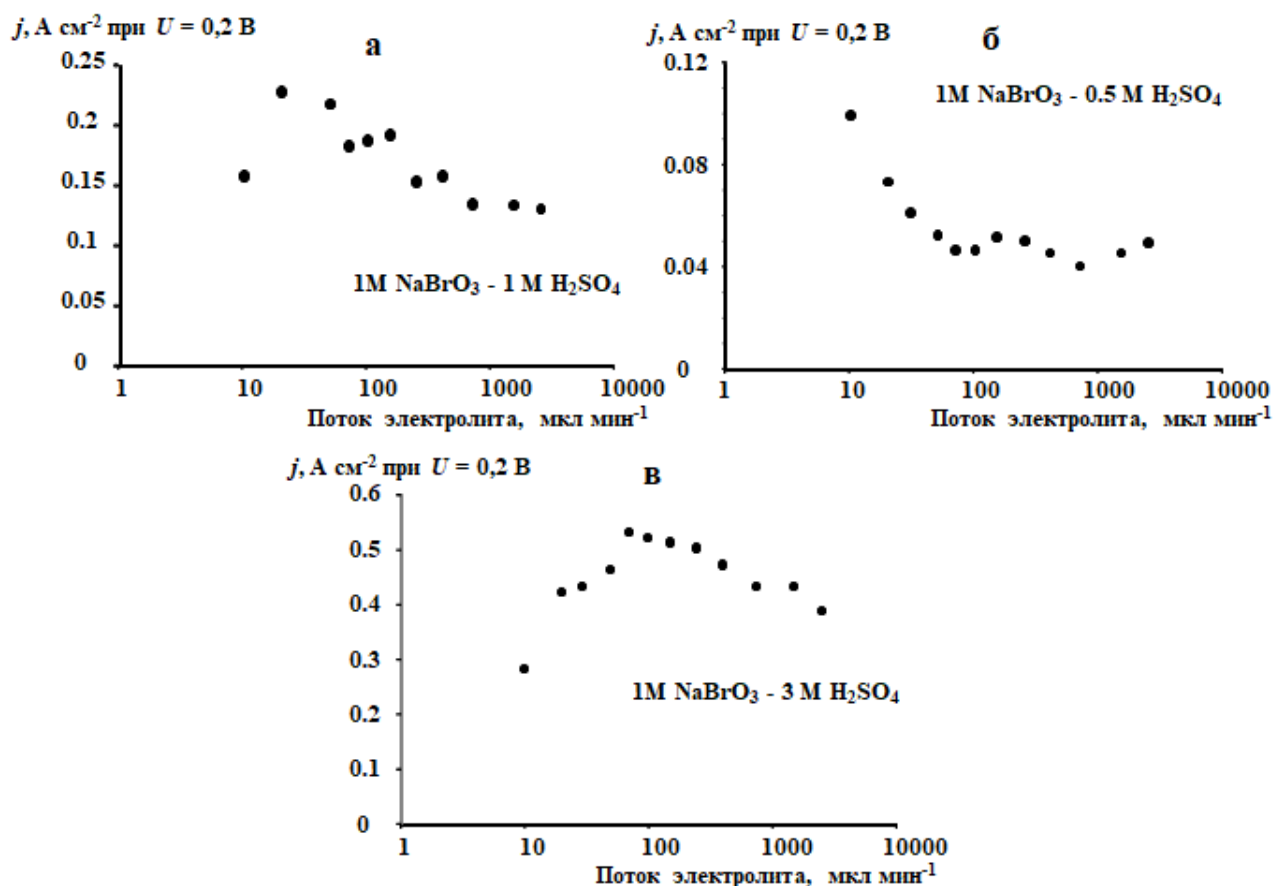


Рис. 6.8 – Зависимости плотности тока восстановления бромата натрия, измеренной при $U = 0.2$ В, от скорости подачи NaBrO₃ – H₂SO₄ в катодный канал 20 мм * 0.5 мм * 0.2 мм (длина, ширина, высота) при комнатной температуре. Состав электролита указан на диаграммах

6.3.3 Влияние состава раствора на плотность протекающего тока

Зависимости величины максимального тока от концентрации бромата натрия и серной кислоты приведены на рис. 6.9. Как следует из этого рисунка, величина максимального тока резко увеличивается с увеличением концентрации бромата натрия и серной кислоты. Это наблюдение также согласуется с аналитическими предсказаниями, поскольку увеличение концентраций бромат-иона и, особенно, протонов резко уменьшает толщину кинетического слоя, а,

следовательно, резко возрастают величины максимального тока, которые могут протекать в системе.

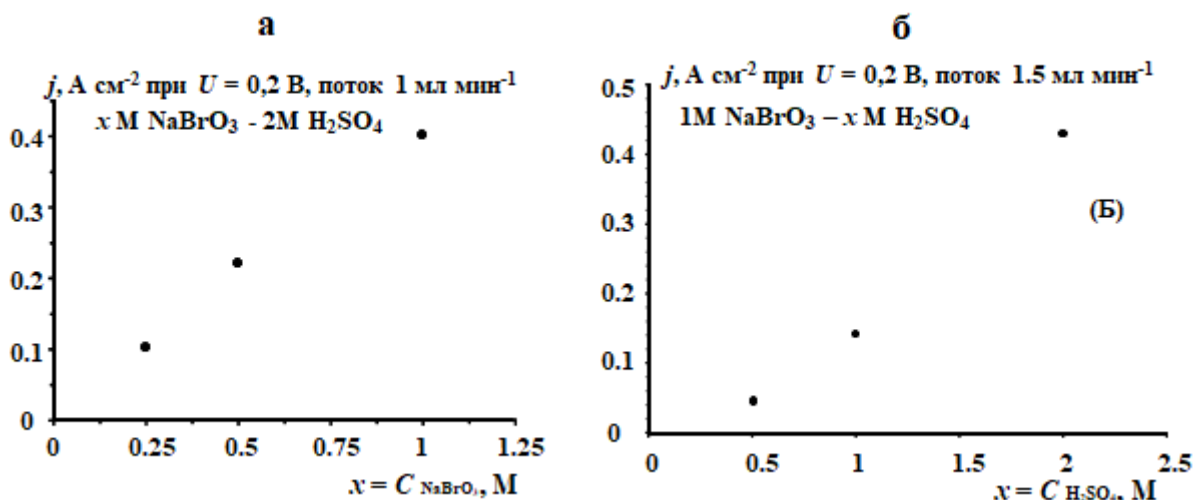


Рис. 6.9 – Зависимости плотности тока восстановления бромата натрия, измеренной при $U = 0.2 \text{ В}$, от концентрации NaBrO_3 в $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (а) и от концентрации H_2SO_4 в $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3$ (б). Измерения проведены в канале длиной $20 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мм} \times 0.2 \text{ мм}$ (длина, ширина, высота) при комнатной температуре. Состав электролита указан на диаграммах.

В дальнейшем в канал помещали пористый электрод из негидрофобизированной углеродной бумаги Toray TGP-H-120 толщиной 370 мкм . Пористый углеродный электрод был зажат между дном канала из стеклоуглерода или граффлекса и протон-проводящей мембраной. Так как площадь поверхность углеродных волокон углеродной бумаги ($0.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) [328] на 2 и более порядков выше площади поверхности дна канала, то вкладом электрического тока, генерируемого дном канала, в общий ток восстановления бромат-анионов можно пренебречь.

6.3.4 Модельная проточная ячейка с каналом, заполненным пористым углеродным электродом

Для отработки основных методов изготовления проточных ячеек и оптимизации их конструкции была изготовлена проточная ячейка значительно большей рабочей площади – 7.5 см^2 (см. рис. 6.10).

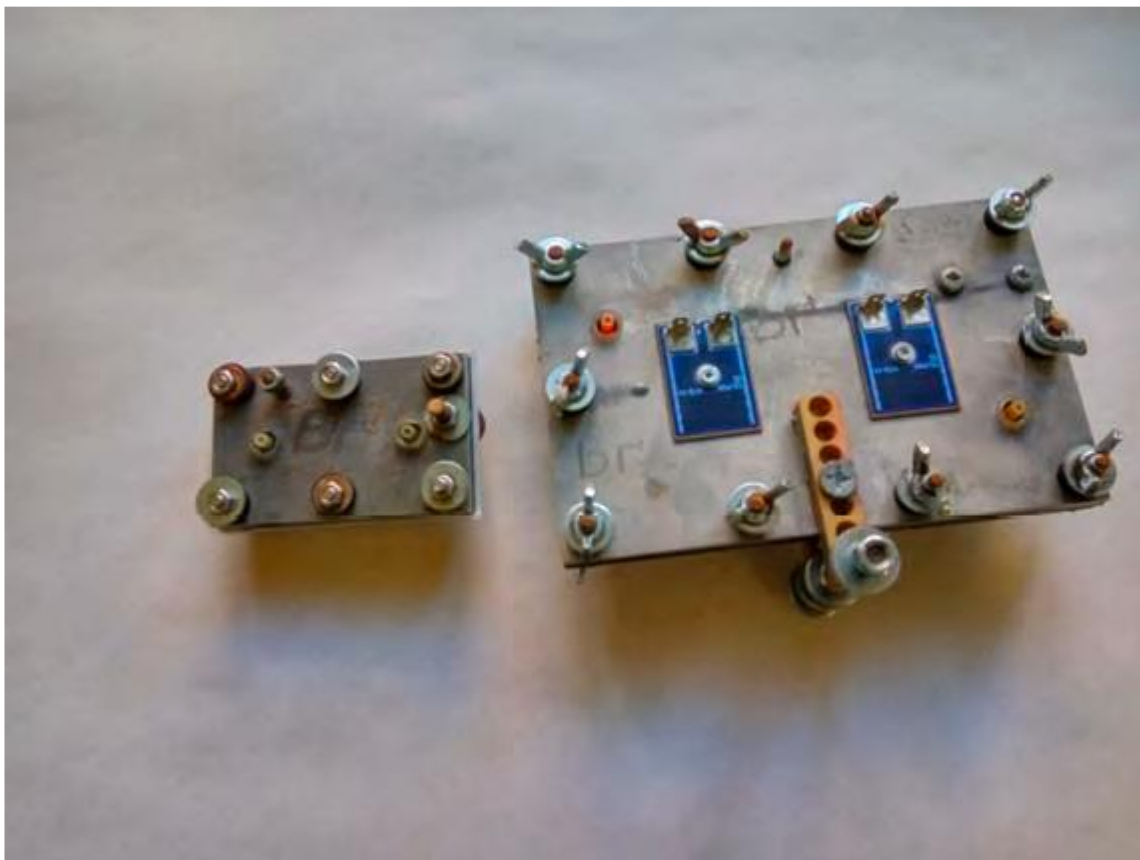


Рис. 6.10 – Фотографии проточных ячеек рабочей площадью $7,5$ и 50 см^2

Для исследования влияния условий проточного поля на характеристики системы, а также оптимизации условий транспорта реагентов (см. выводы раздела 6.2.6) в канал длиной 15 мм и шириной 50 мм помещали пористый углеродный электрод. Высота канала определялась толщиной прокладок. Для улучшения контакта пористого углеродного электрода с дном канала электрод был сжат так, чтобы деформация сжатия углеродной бумаги составляла 25-30%. Аналогично, в дальнейшем была изготовлена ячейка площадью 50 см^2 с каналом длиной 50 мм и шириной 100 мм (см. раздел 6.4).

В качестве пористого электрода для восстановления бромат-аниона использовали углеродную бумагу Toray TGP-H-120. В некоторых случаях углеродную бумагу подвергали обработке в кислотах с целью увеличения ее активности. В отдельных случаях в поры бумаги наносили платиновый катализатор на углеродном носителе (Pt 40%) E-ТЕК. Для этого углеродную бумагу пропитывали суспензией платинового катализатора на углеродном носителе (E-ТЕК 40% Pt) с добавлением раствора Нафион в качестве связующего при массовом соотношении иономер/углеродный носитель = 0.3. После просушки электрода при 140 °С на углеродных волокнах бумаги оставались частицы платинового катализатора. ***Следует отметить, что пропитывание платиновым катализатором катодной поверхности не является необходимостью, поскольку противоречит одной из ключевых целей работы – обеспечить эффективный электрохимический процесс на поверхности дешевого пористого углеродного катода, не прибегая к использованию дорогостоящих катализаторов, однако выполнено лишь в целях проведения сравнительного анализа.***

На рис. 6.11 приведены зависимости плотности тока и удельной мощности от напряжения на ячейке, измеренные при комнатной температуре при подаче в канал размерами 1.5 см * 5 см (длина * ширина) 1 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 1 моль · л⁻¹ H₂SO₄ со скоростью 1.6 мл/мин.

Плотность тока и удельная мощность рассчитаны на единицу видимой (геометрической) поверхности катода. Канал был полностью заполнен немодифицированной или модифицированной углеродной бумагой Toray TGP-H-120). На рис. 6.11 *а* показана вольтамперограмма, измеренная при помещении в канал одной пластины немодифицированной углеродной бумаги Toray. Удвоение количества углеродного материала помещением в канал второй пластины бумаги Toray позволило несколько увеличить плотность тока. Так при напряжении на ячейке $U = 0.8$ В плотность тока увеличилась от ~ 150 мА · см⁻², рис. 6.11 *а*, до ~ 220 мА · см⁻², 6.11 *б*.

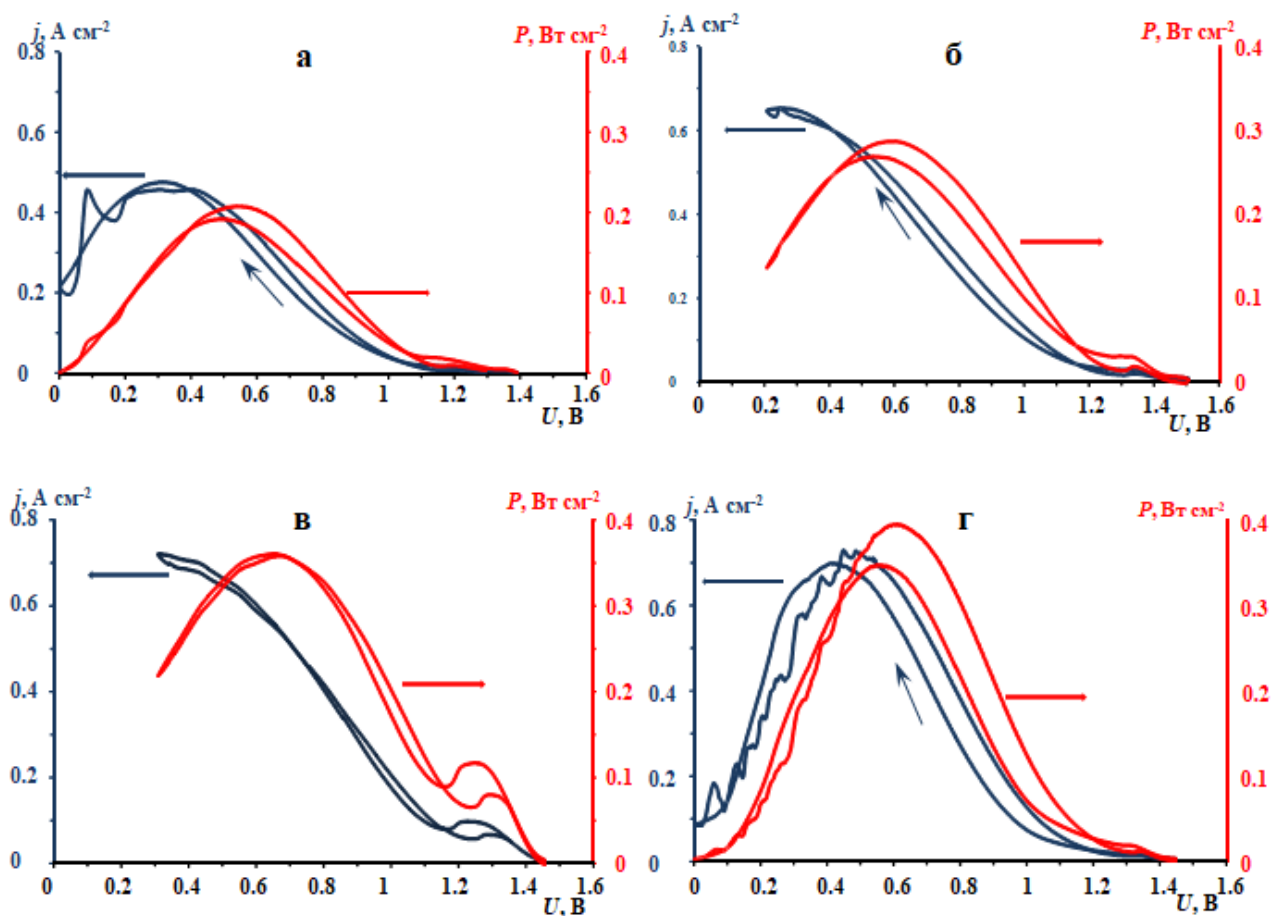


Рис. 6.11 – Зависимости плотности тока и удельной мощности от напряжения на ячейке, измеренные при комнатной температуре при подаче в канал 5 см * 1.5 см (длина * ширина) раствора состава 1 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 1 моль · л⁻¹ H₂SO₄ со скоростью 1.6 мл/мин. Напряжение на ячейке изменяли со скоростью 5 мВ/с от напряжения разомкнутой цепи до нуля и обратно. Канал полностью заполнен немодифицированным или модифицированным пористым углеродным материалом (углеродная бумага Toray TGP-H-120). Использовалась мембрана Нафион толщиной 50 мкм. (а) в канале находится одна пластина немодифицированного углеродного материала, (б) – в канале находятся 2 пластины углеродного материала, (в) – в канале находится одна пластина углеродного материала, модифицированного платиновым катализатором E-TEK 40% Pt, 1 мг Pt см⁻², (Г) – в канале находятся 2 пластины углеродного материала, модифицированного обработкой в 35% HNO₃ при 80 °С в течение 1 часа

При этом максимальная величина мощности на ячейке возросла также на ~30%, от 0.2 до 0.26 Вт · см⁻². Помещение третьей пластинки углеродной бумаги в канал с соответствующим изменением его толщины не привело к заметным изменениям характеристик ячейки (кривые не показаны).

На рис. 6.11 в приведены зависимости плотности тока и удельной мощности при использовании в качестве рабочего электрода одной пластинки бумаги Toray модифицированной платиновым катализатором E-TEK. Количество платинового катализатора на единицу видимой поверхности катода составило 1 мг Pt см⁻². Такая модификация углеродной бумаги позволила поднять плотность тока при $U = 0.8$ В до ~0,42 А · см⁻², а максимальную мощность до 0.36 А · см⁻².

На рис. 6.11 г приведены зависимости плотности тока и удельной мощности, полученные при использовании в качестве рабочего электрода двух пластинок бумаги Toray модифицированных обработкой в 35% HNO₃ при 80-90°C в течение 1 часа. Как видно из сравнения рис. 6.11 в и 6.11 г, *обработка углеродной бумаги в азотной кислоте позволяет при применении удвоенного количества углеродной бумаги превзойти характеристики ячейки с углеродной бумагой, модифицированной платиной.*

Попытки модифицировать каталитические свойства углеродной бумаги обработкой в 98% H₂SO₄ не привели к заметному увеличению активности (вольтамперограммы не показаны).

Обращает на себя внимание аномальный ход вольтамперограмм: при сдвиге напряжения на ячейке в сторону низких значений при достижении определенного напряжения ток достигает максимума и затем снижается, рис. 6.11. При изменении направления развертки напряжения наблюдается обратный ход зависимости тока от напряжения. Вероятной причиной этого явления является отравление водородного электрода адсорбированным бромид-анионом. Снижение активности платины при адсорбции бромид-аниона хорошо известно [329]. Бромид анион является основным продуктом восстановления бромат-аниона в катодном канале ячейки. Однако, его перенос через мембрану к

водородному электроду практически исключен вследствие катионной проводимости мембраны. Бром (Br_2) является основным промежуточным продуктом восстановления бромата, его диффузионный перенос через катион-проводящие мембраны хорошо изучен [330]. Продиффундировавший через мембрану бром, восстанавливается на платине водородного электрода до бромид-аниона с отравлением поверхности платины.

При протекании больших токов в ячейке часть брома, образующегося в катодном канале, не успевает восстановиться до бромида, его концентрация в канале возрастает, как и скорость диффузионного переноса брома через мембрану. Этот вывод подтверждается образованием капель брома в потоке жидкости, выходящего из катодного канала проточной ячейки, и появлением резкого запаха при приближении к максимуму тока на вольтамперограммах. Отравление платины бромидом резко сдвигает потенциал водородного электрода под током к положительным значениям, платина покрывается поверхностными бромидами и оксидами, окисление водорода прекращается. Такое явление также наблюдалось при исследовании проточной батареи $\text{H}_2 - \text{Br}_2$ [331]. Удаление бромида из каталитического слоя водородного электрода происходит в виде водного раствора HBr , вода для которого переносится также диффузией через мембрану из катодного канала. Так как и бром, и вода переносятся через мембрану диффузией, то изменение толщины мембраны не должно существенно изменить концентрацию бромида в каталитическом слое водородного электрода.

Гипобромит и бром, образующиеся по реакциям (6.1) и (6.2), восстанавливаются далее до бромид-аниона со стандартными потенциалами 1.314 В и 1.065 В, соответственно.

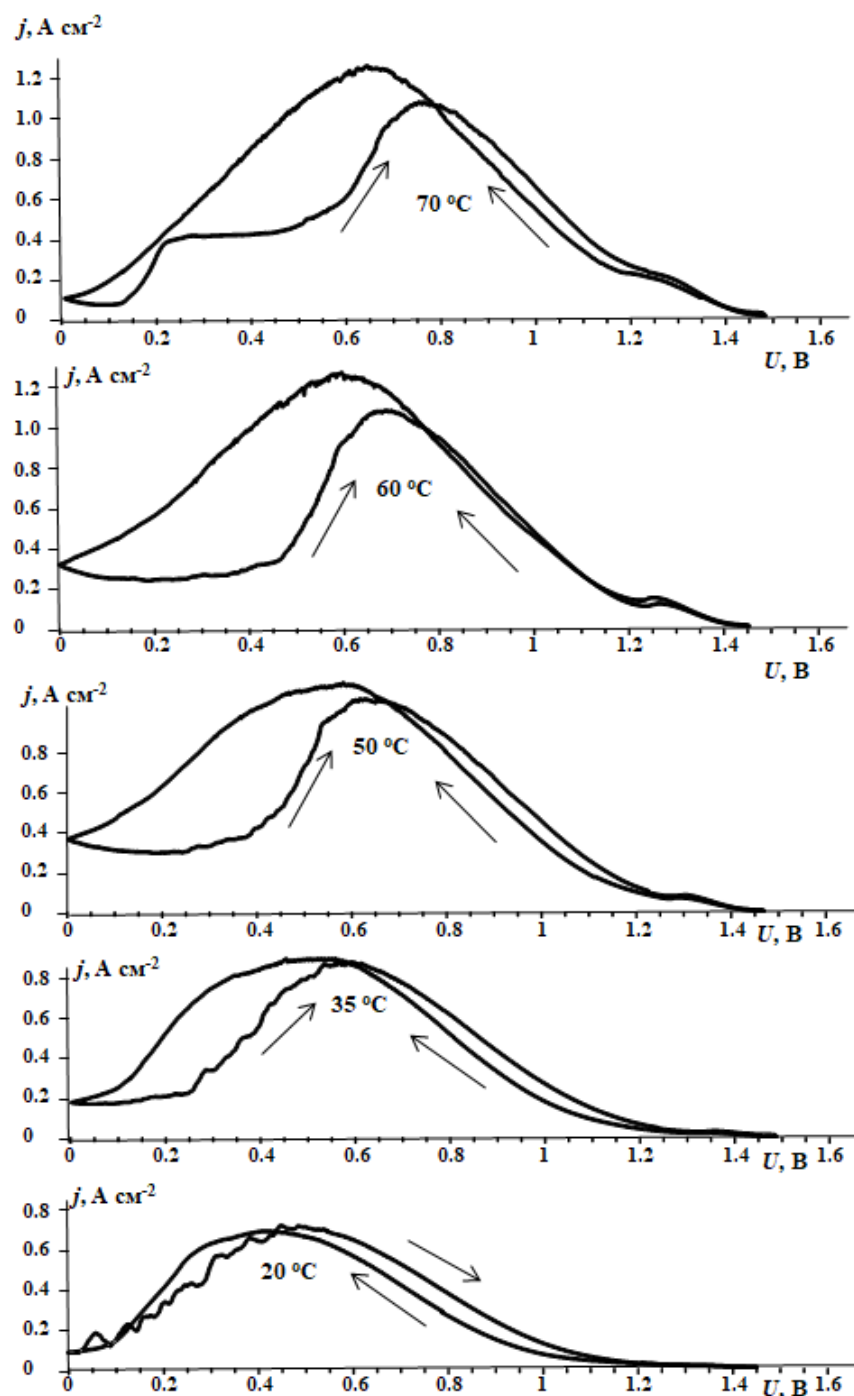


Рис. 6.12 – Вольтамперограммы восстановления NaBrO_3 , измеренные при подаче $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ раствора со скоростью 2 мл/мин , в канал $1.5 * 5 \text{ см}$ (длина * ширина), в котором находятся 2 пластины углеродной бумаги Toray TGP-H-120, модифицированные обработкой в $35\% \text{ HNO}_3$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Стехиометрическая плотность тока $2.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, давление водорода атмосферное. Температуры измерения указаны на диаграммах

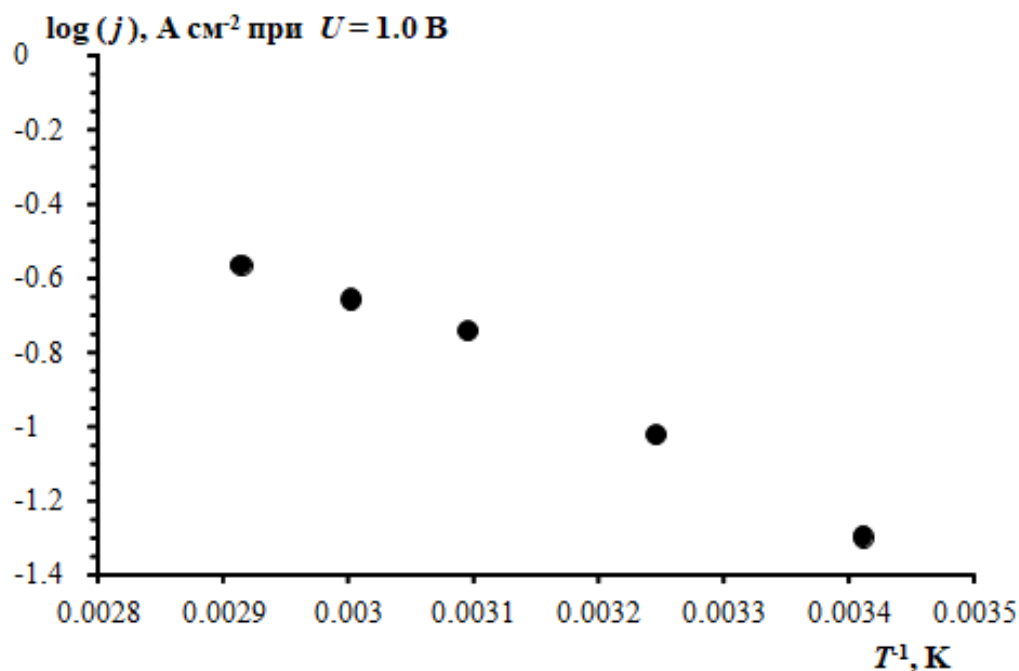
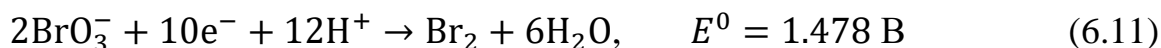
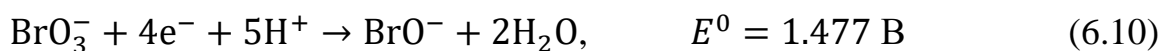


Рис. 6.13 – Зависимость плотности тока восстановления NaBrO_3 при $E = 1.0 \text{ В}$ от температуры. В катодный канал $1.5 \text{ см} * 5 \text{ см}$ (длина * ширина), в котором находятся 2 пластины углеродной бумаги Toray TGP-H-120, модифицированные обработкой в $35\% \text{ HNO}_3$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, подавали $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ раствор со скоростью 2 мл/мин . Стехиометрическая плотность тока $2.6 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$

Обращает на себя внимание то, что использование обработанной азотной кислотой углеродной бумаги и повышение температуры (см. раздел 6.3.5) приводят к сдвигу напряжения разомкнутой цепи проточной ячейки от $\sim 1.0\text{--}1.1 \text{ В}$ для электрода из стеклоуглерода, рис. 6.7, до $\sim 1.44 \text{ В}$. На вольтамперограммах появляется также отчетливая первая волна восстановления около $U = 1.3 \text{ В}$. Вероятно, повышение температуры и активности электродов приводит к увеличению скорости реакций восстановления бромата по реакциям [332]:



Гипобромит и бром, образующиеся по реакциям (6.10) и (6.11), восстанавливаются далее до бромид-аниона со стандартными потенциалами 1.314 В и 1.065 В, соответственно.

6.3.5 Влияние температуры на плотность протекающего тока

На рис. 6.12 приведены вольтамперограммы, измеренные на ячейке рабочей площадью 7.5 см^2 при температурах 20, 35, 50, 60 и 70°C. В результате анализа представленных результатов можно сделать вывод, что увеличение температуры ячейки позволяет существенно увеличить плотность тока в системе.

На рис. 6.13 в аррениусовских координатах по данным рис. 6.11 построена температурная зависимость плотности тока, измеренной на ячейке при $U = 1.0$ В. Так повышение температуры от 20°C до 70°C позволяет поднять плотность тока при $U = 1.0$ В почти в 6 раз.

На рис. 6.14 приведен ряд зависимостей плотности тока и удельной мощности, измеренных на проточной ячейке рабочей площадью 7.5 см^2 при 70°C. В пространство катодного канала подавали 2 моль · л⁻¹ NaBrO₃. Содержание серной кислоты изменяли от 0 моль · л⁻¹ до 1.5 моль · л⁻¹. Результаты этого исследования суммированы на рис. 6.15, на котором приведена зависимость плотности тока, измеренной на ячейке при $U = 1.0$ В, от концентрации серной кислоты в электролите.

Как и ожидается, скорость восстановления бромата увеличивается с увеличением концентрации кислоты. Особенно сильный эффект наблюдается при низких концентрациях, тогда как для высокой концентрации можно заметить насыщение эффекта. Плотность тока восстановления бромата при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.01$ моль · л⁻¹ составляет $55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, что примерно в 10 раз ниже, чем при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.5$ моль · л⁻¹ – $0,6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

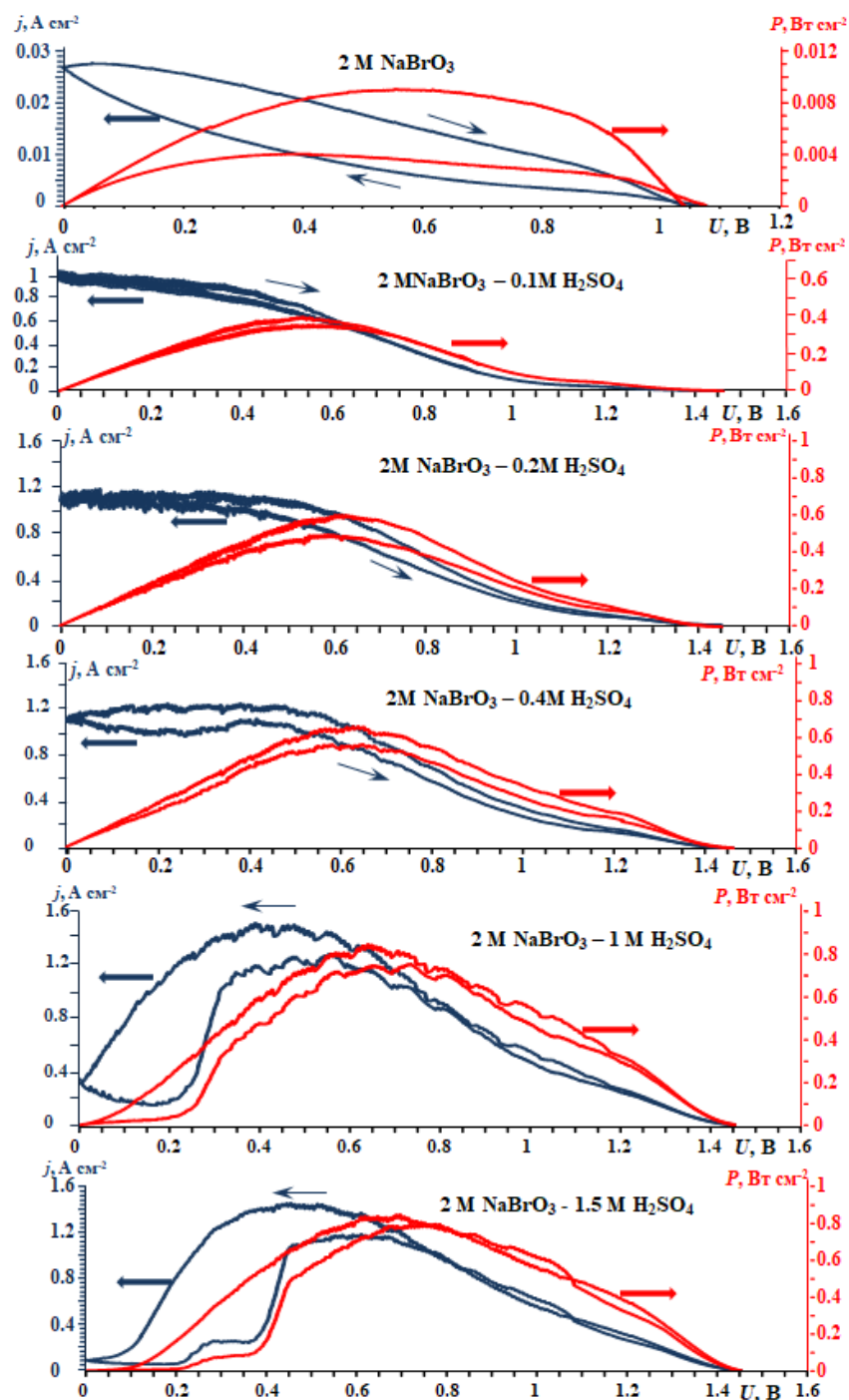


Рис. 6.14 – Влияние концентрации H₂SO₄ на плотность тока и удельную мощность проточной ячейки при 70 °С. В катодном канале ячейки (1.5 * 5 см) находились 2 пластины Тогау TGP-H-120, обработанные в 35% HNO₃ при 80 °С в течение 1 часа. Электролит 2 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + (от 0 до 1.5) моль · л⁻¹ H₂SO₄ подавали со скоростью 2 мл/мин, мембрана Нафийон толщиной 50 мкм, стехиометрическая плотность тока 2.6 А · см⁻²

Концентрация кислоты является важным параметром процесса, так как раствор бромата стабилен в интервале концентраций 0 – 3 моль · л⁻¹ H₂SO₄ (см. Приложение 1). Следовательно, на практике, возможно необходимо проводить подкисление раствора бромата непосредственно перед подачей в ячейку, а также подщелачивание отработанного кислого раствора окислителя сразу после выхода из ячейки, чтобы избежать разложения непрореагировавшего бромата с выделением брома в емкости отработанного окислителя. Такое изменение кислотности среды окислителя может привести либо к дополнительным затратам на реагенты (кислоты и щелочи), либо усложнению конструкции аккумулятора энергии введением блока электродиализа, сопровождаемому дополнительными затратами электроэнергии на этот процесс. Другой способ решения проблемы – достижение условий полной конверсии по бромат-аниону в системе. Оптимизации условий прокачки раствора для достижения этой цели посвящен следующий раздел.

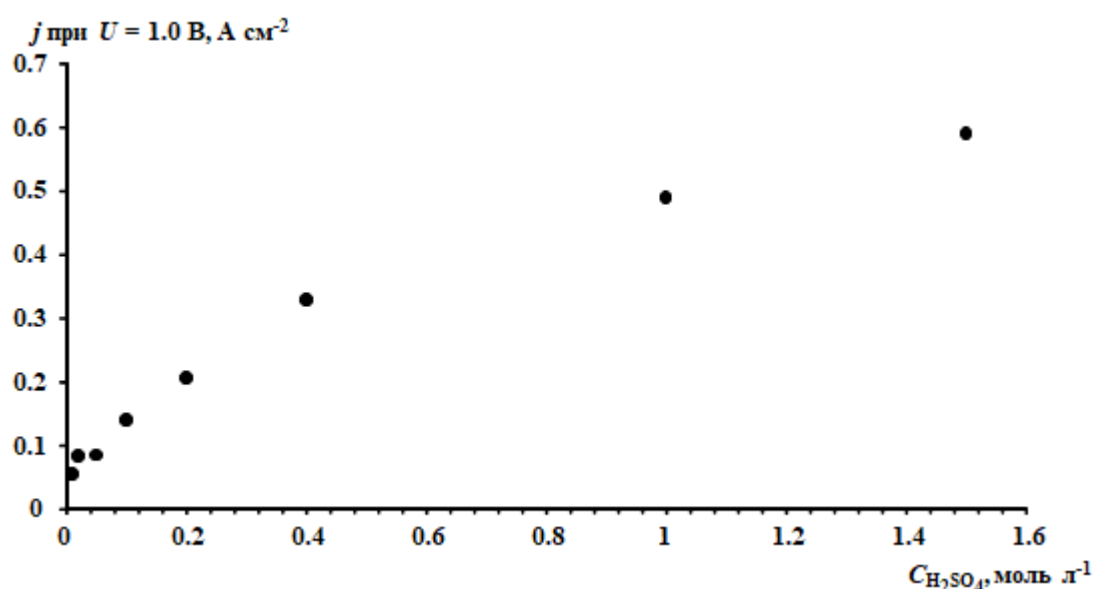


Рис. 6.15 – Влияние концентрации H₂SO₄ на плотность тока, измеренную при напряжении на проточной ячейке $U = 1.0$ В. Условия указаны на рис. 6.14

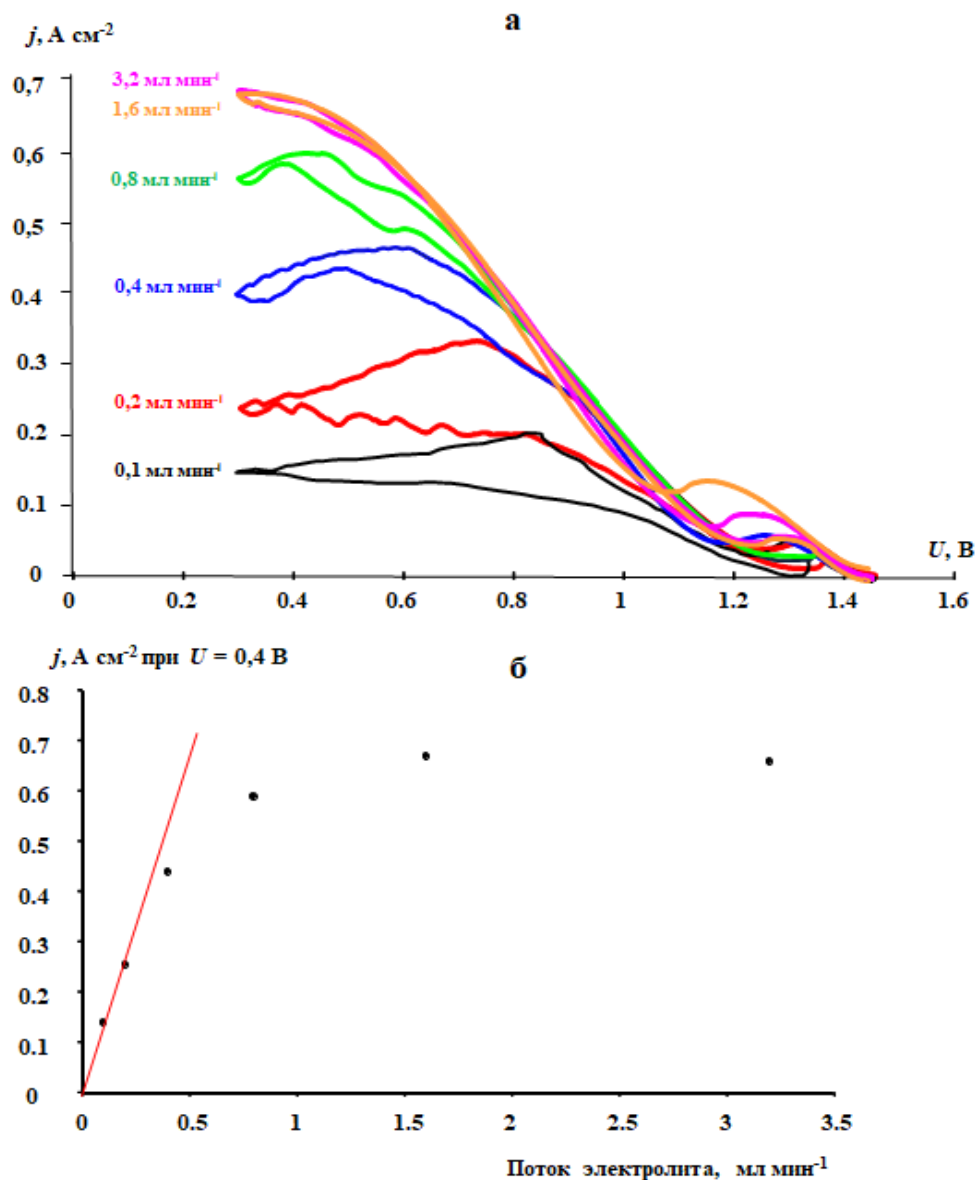


Рис. 6.16 – (а) вольтамперограммы измеренные в проточной ячейке при различных скоростях прокачки электролита 1 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 2 моль · л⁻¹

H₂SO₄ через катодное пространство. В катодном канале ячейки рабочей площадью 7.5 см² уложена 1 пластина углеродной бумаги Toray TGP-H-120, модифицированной платиновым катализатором E-TEK 40% Pt, 1 мг Pt см⁻².

Мембрана Нафийон толщиной 50 мкм. (б) влияние скорости прокачки электролита на величину плотности, измеренной при $U = 0,4$ В. Данные взяты из кривых, показанных на рис. (а). Прямая линия на рисунке представляет зависимость стехиометрической плотности тока

6.3.6 *Возможность достижения полной конверсии бромат-аниона в системе*

На рис. 6.16 а показана серия вольтамперограмм, измеренных при различной скорости прокачки 1 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 2 моль · л⁻¹ H₂SO₄ через ячейку рабочей площадью 7.5 см². На рис. 6.16 б приведена зависимость плотности тока, измеренной при $U = 0.4$ В, от скорости прокачки. Прямая линия на рисунке представляет зависимость величины стехиометрической плотности тока (расчет по уравнению Фарадея для 6-электронного восстановления бромат-аниона) от скорости прокачки. Как видно из рис. 6.16 б, при низких скоростях прокачки раствора бромата через катодный канал, до 0.2 мл · мин⁻¹, конверсия бромата в бромид близка к 100%.

6.4 **Создание и испытание лабораторного образца испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см² для процесса электровосстановления бромат-аниона**



Рис. 6.17 – Фотографии лабораторного образца испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см² для процесса электровосстановления бромат-аниона

Основным конечным результатом проведенных исследований является реально созданный лабораторный образец испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см^2 , демонстрирующий реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму. Данный этап представляется достойным завершением настоящей диссертационной работы в целом, результатом успешно пройденного пути от упрощенных модельных систем к проточной конструкции электрохимической ячейки, способной за счет реализации высокоэнергетического катодного процесса электровосстановления бромат-аниона достигнуть мощности системы $\sim 50 \text{ Вт}$.

На рис. 6.17 показан данный образец во время испытаний. Так как величина разрядного тока достигала 70 А , а мощность - 44 Вт , то для испытаний была использована электронная нагрузка RBL 488.

Снятие вольтамперной кривой производилось в гальваностатическом режиме работы нагрузки «по точкам», при увеличении тока от нуля. Запись величины напряжения проводили через 1 минуту после изменения значения тока.

Нагрузка RBL 488 50-400-2000 предназначена для испытания источников тока относительно высокого напряжения, поэтому на мониторе прибора значение напряжения сильно закруглено. Точное значение напряжения на ячейке считывали с мультиметра.

На рис. 6.18 приведены три зависимости плотности тока и удельной мощности, измеренные на ячейке 50 см^2 при 70°C при подаче в катодный канал броматсодержащего ($2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3$) водного раствора, содержание в котором серной кислоты варьировали ($0.1, 0.25$ и $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока обрываются при достижении некоторой критической величины тока. После прохождения этой величины ток на ячейке резко падает, а напряжение падает до нуля. Эта критическая величина тока приблизительно соответствует максимумам на

вольтамперограммах, регистрировавшихся при развертке напряжения, см. раздел 6.3.

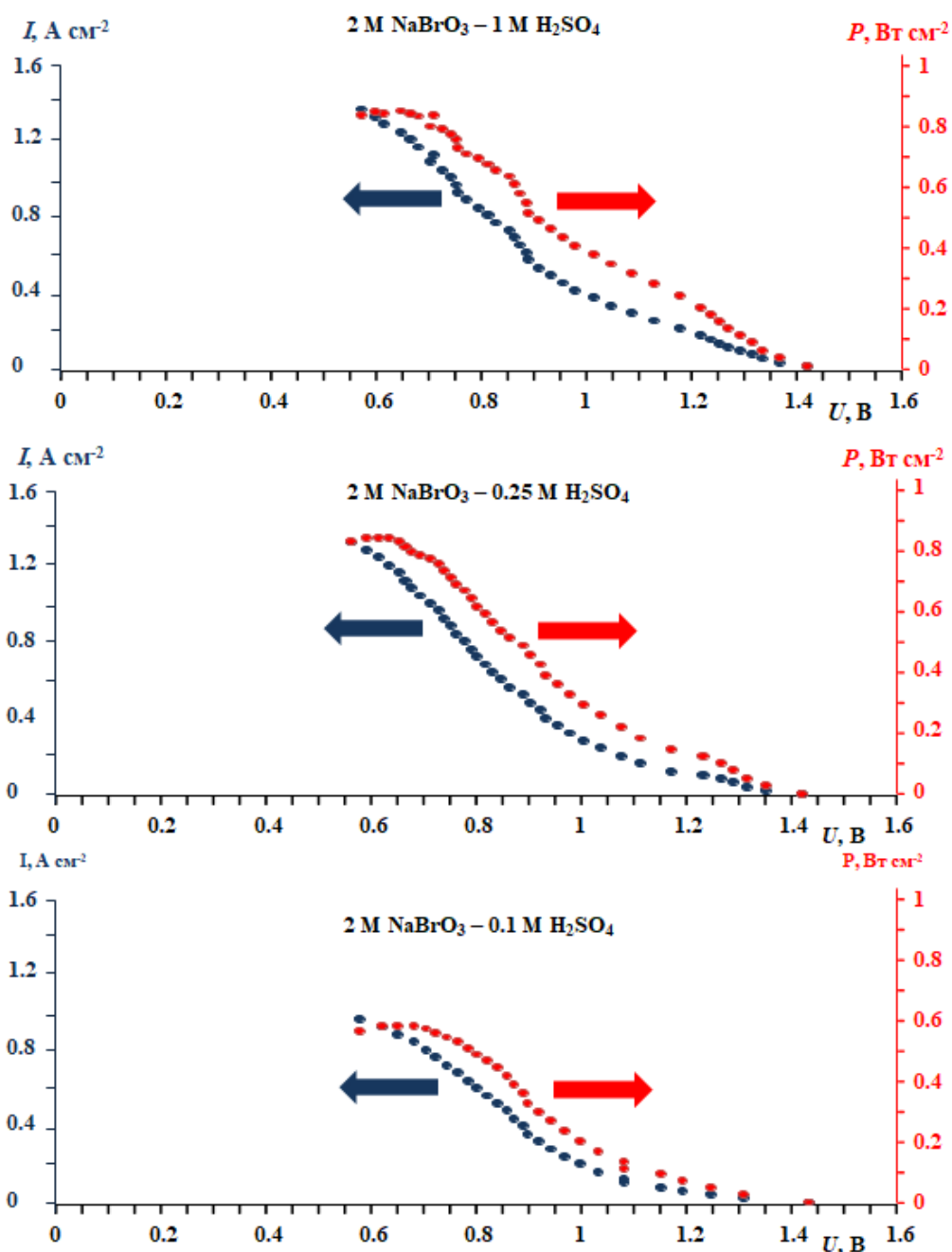


Рис. 6.18 – Зависимость плотности тока и удельной мощности от напряжения на ячейке 50 см². Измерения при 70 °С, при скорости подачи электролита 10 мл · мин⁻¹. В катодном канале ячейки (10 см * 5 см) находились 2 пластины Toray TGP-H-120, модифицированные обработкой в 35% HNO₃ при 80 °С, в течение 1 часа, стехиометрическая плотность тока 3.8 А · см⁻², мембрана Нафион толщиной 50 мкм

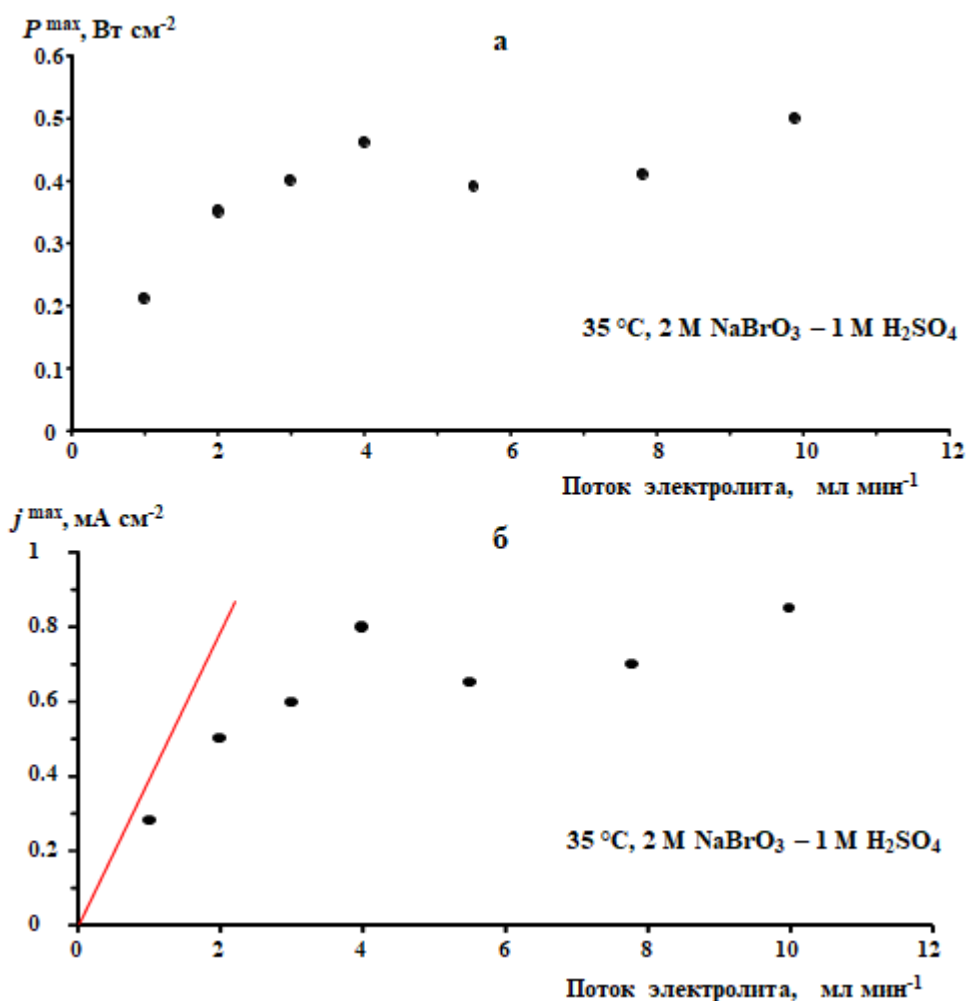


Рис. 6.19 – Зависимость максимальной удельной мощности P^{\max} (а) и максимальной плотности тока j^{\max} (б) от скорости прокачки электролита 2 моль · л⁻¹ NaBrO₃ – 1 моль · л⁻¹ H₂SO₄ через катодный канал ячейки с рабочей площадью 50 см². Измерения проведены при 35 °С при атмосферном давлении водорода. В катодном канале ячейки (10 см * 5 см) находились 2 пластины Toray TGP-H-120, модифицированные обработкой 35% HNO₃ при 80 °С, в течение 1 часа, мембрана Нафион толщиной 50 мкм. Прямая на рисунке (б) отвечает зависимости стехиометрического тока от скорости прокачки

Зависимость основных характеристик ячейки от концентрации кислоты и скорости прокачки электролита повторяет полученные ранее зависимости с ячейкой в 7,5 см².

На рис. 6.19 показаны зависимости от скорости прокачки электролита максимальной удельной мощности (а) и максимальной плотности тока (б), измеренные при 35°C. Обращает на себя внимание то, что, как и в случае с ячейкой 7,5 см², см. рис. 6.16 б, при низкой скорости прокачки раствора окислителя плотность тока приближается к стехиометрическому значению. Таким образом, за счет снижения удельной мощности при снижении скорости прокачки можно приблизиться к 100% значению конверсии бромата в бромид.

6.5 Испытательная электрохимическая ячейка для тестирования МЭБ водородно-броматной батареи

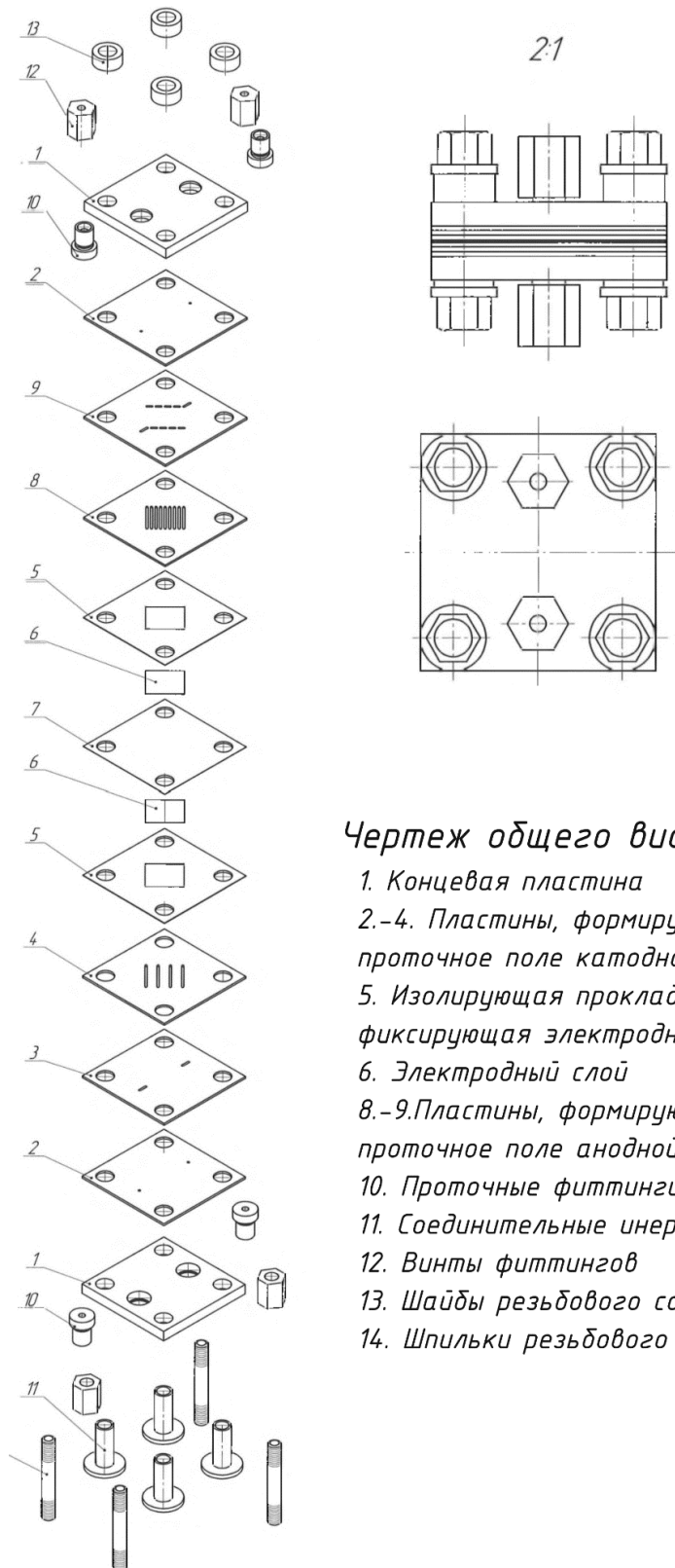
Помимо основного результата – создания испытательной ячейки, обеспечивающей высокие пиковые мощности и отвечающие им нагрузочные токи – несомненного доказательства перспективности исследуемого электрохимического броматного процесса в реальных приложениях электрохимической энергетики, не менее важной целью данной главы является попытка сформулировать основные принципы конструирования и оптимизации электродных блоков для проточных батарей, в частности водородно-броматных систем. Помимо совокупности экспериментальных исследований, проведенных выше и описывающих возможности оптимизации таких систем, для достижения заданной цели, непременно требуется разработать совокупность универсальных материальных и технологических решений, воплощенных в конкретном испытательном образце проточной ячейки, предназначенном для удобного и эффективного анализа целевых электрохимических процессов, протекающих внутри него.

Такая квинтэссенция, вобравшая в себя как наработанные в ходе проведенных исследований знания о фундаментальных основах механизма медиаторного редокс-автокатализа для броматного процесса, так и выработанные в ходе последовательного усложнения конструкции МЭБ основные принципы и технологические решения для разрабатываемой проточной ячейки, представлена совокупностью иллюстрированных

материалов, описывающих «Устройство испытательной ячейки», запатентованной на территории РФ в качестве полезной модели [327]. Помимо ряда технологических решений по выбору материалов для компонентов МЭБ, устойчивых к агрессивным и высокотоксичным соединениям (в частности, молекулярному бром, присутствующему в проточном канале ячейки), данное изобретение еще на стадии проектирования МЭБ позволяет решить техническую задачу определения оптимальной структуры каналов и оптимизации основных функциональных характеристик, которые затем могут быть использованы при изготовлении готового изделия.

Поставленная задача решается с помощью «сэндвичного» подхода, предполагающего сборку ячейки из технологичных листовых материалов, легко поддающихся механической обработке, (см. рис. 6.20), а именно:

- Концевых пластин, выполненных из дюрали или титана (обработка на фрезерном станке);
- Токопроводящих пластин, формирующих проточное поле ячейки, выполненных из прессованного терморасширенного графита – фольги «Графлекс», (обработка лазерным гравером или резаком);
- Токоотводных пластин, выполненных из металлической (медной или титановой) фольги, (обработка лазерным гравером или резаком);
- витоновых или тефлоновых прокладок и заглушек, герметизирующих систему, (обработка лазерным гравером или резаком);
- электродных материалов – фрагментов газодиффузионного слоя без каталитического покрытия для катода и с напыленным каталитическим слоем для анода, (обработка лазерным гравером или резаком);
- перфторированных фитингов для подключения шлангов и насосов к МЭБ.



Чертеж общего вида.

- 1. Концевая пластина
- 2.-4. Пластины, формирующие
проточное поле катодной полуячейки
- 5. Изолирующая прокладка,
фиксирующая электродный слой
- 6. Электродный слой
- 8.-9. Пластины, формирующие
проточное поле анодной полуячейки
- 10. Проточные фиттинги-входы
- 11. Соединительные инертные втулки
- 12. Винты фиттингов
- 13. Шайбы резьбового соединения
- 14. Шпильки резьбового соединения

Рис. 6.20 – Устройство испытательной ячейки. Чертеж общего вида

Выводы

1. На основании проведенных исследований и предложенных в результате их выполнения аналитических теорий, представленных в главах 3-5, выработана функциональная концепция для конструирования и оптимизации мембранно-электродного блока лабораторного образца проточной испытательной ячейки для реализации целевого электрохимического процесса – результата пути от модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности (ВДЭ и микроэлектродов) к лабораторному образцу испытательной проточной системы мощностью ~50 Вт.

2. По результатам проведенного анализа сформулирован ряд основополагающих принципов, позволяющих сконструировать испытательную ячейку, ориентированную на достижение высоких энергетических характеристик (в частности, пиковых мощностей и нагрузочных токов), а именно:

- ряд подтвержденных экспериментально фундаментальных выводов, сделанных по химической кинетике в рамках модели неподвижного слоя Нернста (см. главу 3) для исследуемого броматного процесса позволил рассчитать теоретическую энергоемкость водородно-броматной проточной системы, которая *на порядок* превышает ближайшие аналоги среди проточных редокс-батарей.

- учет влияния эффекта от разницы между значениями коэффициентов диффузии для различных реагентов внутри системы, выполненный в рамках ОМН или конвективно-диффузионной модели (см. главу 4) показал, что соблюдение условия сопоставимой или избыточной концентрации протонов является предпочтительным при оптимизации состава раствора в реальных системах, так как приводит к увеличению плотности тока.

- обоснована целесообразность использования проточной ячейки с протон-проводящей мембраной (поскольку такая конструкция характеризуется гораздо меньшим потреблением протонов из объема раствора) и пористым углеродным

катодом, который позволяет оптимизировать закономерности транспорта основных реагентов, определяющие величину интегрального (со всей поверхности электрода) тока, протекающего в системе.

3. Проведен ряд испытаний разработанных конструкций для проточных систем, в ходе которых осуществлены электрохимические измерения и сняты соответствующие поляризационные характеристики при варьировании основных функциональных параметров: скорости прокачки раствора, состава раствора (при изменении концентрации как кислоты, так и бромат-аниона), геометрии и организации проточного поля, а также температуры.

4. В результате проведенных испытаний

- показан *аномальный ход зависимости* плотности тока восстановления бромат-аниона от скорости прокачки в ячейке, где в определенном интервале значений при увеличении скорости прокачки электролита ток снижается по аналогии с аномальным ростом плотности тока при уменьшении интенсивности конвективного перемешивания раствора для ВДЭ (см. главу 3);

- показано наличие резкого увеличения величины максимальной плотности тока с увеличением концентраций как кислоты, так и основного окислителя (бромат-аниона);

- продемонстрирована возможность достижения больших плотностей тока в системе при предварительной обработке материала катода – углеродной бумаги – в азотной кислоте даже по сравнению с углеродной бумагой модифицированной платиной, в качестве катализирующего слоя;

- показано, что увеличение температуры ячейки позволяет существенно увеличить плотность тока в системе;

- продемонстрирована возможность достижения степени конверсии бромат-аниона в бромид-анион, близкой к 100%, при низких скоростях прокачки раствора сквозь МЭБ.

5. В качестве несомненного доказательства перспективности исследуемого электрохимического броматного процесса в реальных приложениях

электрохимической энергетики создан лабораторный образец испытательной ячейки для указанного катодного процесса с рабочей площадью 50 см^2 , демонстрирующий высокие пиковые мощности и отвечающие им нагрузочные токи – на уровне $0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и $1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, соответственно. Соответствующие результаты подтверждены в лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН (г. Москва) в ходе независимых испытаний испытательной ячейки для катодного процесса электровосстановления бромат-аниона (см. копию экспертного заключения в Приложении 3 данной работы).

6. Представлена совокупность универсальных технологических решений и материалов, воплощенных в конкретном испытательном МЭБ испытательной ячейки – инструменте для удобного и эффективного анализа целевых электрохимических процессов, протекающих внутри него, с помощью широкого круга электрохимических методов. Соответствующее «Устройство испытательной ячейки», запатентовано на территории РФ в качестве полезной модели [327].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Предложено решение проблемы недостаточной электроактивности перспективного многоэлектронного водного окислителя для гибридных проточных редокс-батарей – бромат-аниона, путем его медиаторного редокс-автокаталитического восстановления (ЕС" механизм) в кислой среде в присутствии следового количества молекулярного брома. Эффективность решения показана для широкого круга систем (ВДЭ, микроэлектроды, проточные ячейки), для каждой из которых аналитически обоснована, численно подтверждена и экспериментально доказана возможность достижения высоких плотностей тока (порядка $A \cdot cm^{-2}$) и пиковых мощностей (порядка $Вт \cdot cm^{-2}$) для изучаемого катодного процесса.

2. Для модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности (вращающегося дискового электрода и микроэлектродов) представлено семейство аналитических моделей процесса медиаторного редокс-автокаталитического (по ЕС" механизму) электровосстановления бромат-аниона – базис универсальной методологии, сочетающей аналитические и численные подходы, для выявления связи между основными электрохимическими его характеристиками (плотностью тока и удельной мощностью) и закономерностями массопереноса основных реагентов в системе.

3. Применимость и обоснованность аналитических приближений, равно как и корректность численных алгоритмов, лежащих в основе предложенной методологии, подтверждаются совпадением аналитических предсказаний в рамках указанных приближений и результатов численного решения соответствующих транспортных задач без использования приближений, как для случая избытка одного из реагентов относительно остальных (бромат-аниона или кислоты), так и при их сопоставимых концентрациях в объеме раствора.

4. Представлены результаты первой успешной экспериментальной проверки предложенной в работе макрокинетической модели для ЕС" механизма для микроэлектродов и ВДЭ. Для последнего количественное согласие

аналитических предсказаний с экспериментальными данными показано в рамках усовершенствованной аналитической теории, учитывающей эффекты вязкости и влияния концентрации кислоты на основные параметры модели.

5. Установлено и экспериментально подтверждено, что основные электрохимические характеристики системы существенно зависят от состава раствора и кислотности среды (увеличение объемных концентраций бромат-аниона и кислоты приводит к резкому увеличению плотности протекающего тока), а также немонотонно зависят от интенсивности конвективного перемешивания раствора (в частности, для всех рассмотренных случаев показано, что зависимость имеет максимум, минимум и аномальный участок между ними, где максимальный ток очень резко растет при ослаблении интенсивности перемешивания раствора).

6. Предложена универсальная процедура обработки экспериментальных данных для ВДЭ или микроэлектродов в критериальных координатах, которая позволяет решать обратные кинетические задачи и находить основные транспортные (коэффициенты диффузии) и кинетические (константы скорости химических реакций) характеристики системы.

7. Выработан опирающийся на проведенные аналитические исследования ряд основополагающих принципов, позволяющих конструировать проточные ячейки, ориентированные на достижение высоких энергетических характеристик, в частности, пиковых мощностей и нагрузочных токов. Полученная в результате совокупность универсальных технологических решений и материалов воплощена в запатентованном, [327], лабораторном образце испытательной ячейки, представляющем мощный инструмент для удобного и эффективного анализа целевых электрохимических процессов с помощью широкого круга электрохимических методов при варьировании основных функциональных параметров системы.

8. Создан лабораторный образец испытательной ячейки с рабочей площадью 50 см^2 , демонстрирующий реализацию процесса

электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму с достижением высоких пиковых мощностей и отвечающих им нагрузочных токов – на уровне $0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$ и $1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^2$, соответственно, что служит доказательством перспективности исследуемого катодного электрохимического броматного процесса в реальных приложениях электрохимической энергетики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложено решение проблемы недостаточной электроактивности перспективного многоэлектронного водного окислителя для гибридных проточных редокс-батарей – бромат-аниона, путем его медиаторного редокс-автокаталитического восстановления (ЕС" механизм) в кислой среде в присутствии следового количества молекулярного брома.

Такой процесс продемонстрировал значительную величину удельной катодной плотности тока порядка $A \cdot cm^{-2}$, достижимую благодаря автокаталитическим эффектам внутри системы, как для ряда модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности, так и в изготовленном лабораторном образце испытательной ячейки.

Существенный фундаментальный результат работы – впервые созданная новая методология, позволяющая на примере процесса электровосстановления бромат-аниона выявить закономерности массопереноса реагентов в таких системах и обеспечить возможность экспрессной аналитической оценки основных энергетических показателей при варьировании внешних параметров для основанного на данном процессе перспективного класса новых химических источников тока – водородно-броматных проточных редокс-батарей. Следует отдельно отметить, что данная методология эффективно сочетает аналитические, численные и экспериментальные методы исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отчет о функционировании ЕЭС России в 2017 году. [Электронный ресурс]. URL: http://so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2018/ups_rep2017.pdf
2. Распределенная энергетика в России: потенциал развития. Энергетический центр Московской школы управления Сколково. [Электронный ресурс] URL: http://www.energsovet.ru/stat/skolkovo_914.pdf
3. План мероприятий («дорожная карта») «Энерджинет» Национальной технологической инициативы. [Электронный ресурс]. URL: http://www.nti2035.ru/markets/docs/DK_energynet.pdf
4. Habib. A. Analytical review on the trends and present situation of large-scale sustainable energy storage technology / A. Habib, C. Sou // Eur. J. Sustain. Dev. – 2018. DOI: 10.20897/ejosdr/86200
5. Skyllas-Kazacos M. Redox flow batteries for medium- to large-scale energy storage / M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, T. M. Lim – Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems. Cambridge, Woodhead Publishing Series in Energy, 2013. – P. 398-441.
6. Ontiveros L. J. A new control strategy to integrate flow batteries into AC micro-grids with high wind power penetration / L. J. Ontiveros, G. O. Suvire., P. E. Mercado –Redox. Principles and advanced applications. – Rijeka InTech, 2013. – P. 248-554.
7. Weber A. Z. Redox flow batteries: a review / Weber A. Z., Mench M. M., Meyers J. P., Ross P. N. et al. // J. Appl. Electrochem. – 2011. – V. 41 – P. 1137-1164.
8. Bartolozzi M. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. // J. Power Sources. – 1989. – V. 27. – P. 219-234.
9. Recent advances in all-vanadium redox flow batteries / M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim // Adv. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 3. – P. 1500309.

10. Cho K.T. A review of hydrogen/halogen flow cells / K. T. Cho, M. Tucker, A. Weber // *Energy Tech.* – 2016. – V. 4 – P. 398-441.
11. Chen Q. A quinone-bromide flow battery with 1 W/cm² power density / Q. Chen., M. R. Gerhardt, L. Hartle, M. J. Aziz // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 1 – P. A5010-A5013.
12. Lin K. Alkaline quinone flow battery / K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Tong et al. // *Science* – 2015. – V. 349 – P. 1529-1532.
13. Kraytsberg A. Review on li–air batteries – opportunities, limitations and perspective / A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli // *J. Power Sources* – 2011. – V. 196 – P. 886-893.
14. Li L. A stable vanadium redox-flow battery with high energy density for large-scale energy storage / L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V. 1. – P. 394-400.
15. ГОСТ 32144-2013 "Электрическая энергия. совместимость технических средств электромагнитная. Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения" М.: Стандартинформ, 2014. 400 ст.
16. Chen H. Progress in electrical energy storage system: critical review / H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan et al. // *Prog. Nat. Science* – 2009. – V. 19. – P. 291-312.
17. Parra D. An interdisciplinary review of energy storage for communities: challenges and perspectives / D. Parra, M. Swierczynski, D. I. Stroe, S. A. Norman et al. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2017. – V. 79. – P. 730-749.
18. Lachuriya A. Stationary electrical energy storage technology for global energy sustainability: a review / A. Lachuriya , R. D. Kulkarni // *Navi Mumbai, International Conference on Nascent Technologies in Engineering, 2017.* – P. 1-6.
19. Hussein I., Techno-economic analysis of different energy storage technologies / I. Hussein, A. Ilinka – *Energy Storage Technologies and Applications. Second edition.* ed. A.F. Zobaa, Rijeka InTech, 2016 – P. 1-40.

20. Izadi-Najafavadi A. High-power supercapacitor electrodes from single-walled carbon nanohorn/nanotube composite / A. Izadi-Najafavadi, T. Yamada, Don. N. Futaba, M. Yudasaka et al. // ACS Nano – 2011. – V. 5 – P. 811-819.
21. Clouthary N. High-performance one-body core/shell nanowire supercapacitor enabled by conformal growth of capacitive 2D WS₂ layers / N. Clouthary, C. Li, H-S. Chung, J. Moore et. al. // ACS Nano – 2016. – V. 10 – P. 726-735.
22. El-Kady M. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage / M. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J. Y. Hwang et. al. // PNAS – 2015. – P. 201420398.
23. R. Soman Preliminary investigation on economic aspects of superconducting magnetic energy storage (SMES) systems and high temperature superconducting (HTS) transformers / R. Soman, H. Ravindra, X. Huang, K. Schoder et al. // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 2018. – In press. – DOI 10.1109/TASC.2018.2817656.
24. Гравитационная энергетика. ООО «Энергозапас». [Электронный ресурс] URL: http://www.energsovet.ru/stat/skolkovo_914.pdf
25. Kougias I. Pumped hydroelectric storage utilization assessment: Forerunner of renewable energy integration or Trojan horse? / I. Kougias, S. Szabo // Energy – 2017. – V. 140. – P. 318-329.
26. Joseph A. A review of power electronic converters for variable speed pumped storage plants: configuration, operational challenges and future scopes / A. Joseph, T. R. Chelliah // IEEE Pow. Electro. – 2017. – In press. DOI 10.1109/JESTPE.2017.2707397.
27. Roncolato J. AA-CAES plant modelling and CFD analysis of the TES system / J. Roncolato, S. Zavattoni, V. Beccatini, G. Zanganeh et al. // SCCER HaE-Storage – Annual Activity Report. – 2018. – P. 8-9.
28. Houssainy S. Thermodynamic analysis of a high temperature hybrid compressed air energy storage (HTH-CAES) system / S. Houssainy, M. Janbozorgi, P. Ip, P. Kavehpour // Renew. Energy – 2018. – V. 115. – P. 1043-1054.

29. Arani A.A. Review of Flywheel Energy Storage Systems structures and applications in power systems and microgrids / A.A. Arani, H. Karami, G.B. Gharehpetian, M.S.A. Hejasi // *Renew. Sust. Energy Rev.* – 2017. – V. 69. – P. 9-18.
30. B. Hille *Histoire des techniques*. Gallimard, coll. «La Pléiade», 1978, P. 1680.
31. May G.J. Lead batteries for utility energy storage: A review / G.J. May, A. Davidson, B. Monahov // *J. Energy Storage* – 2018. – V. 15. – P. 145-157.
32. Moore T. Energy storage, big opportunities on a smaller scale / T. Moore, J. Douglas // *EPRI J.* – 2006. – P. 16-23.
33. Walker W. D. C. Nickel-cadmium rechargeable batteries // *Electron. Pow.* – 1977. – V.23 – P. 494-497.
34. Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions / Posada J. O. G. et al. // *Renew. Sust. En. Rev.* – 2017. – V.68 – P. 1174-1182.
35. Rahangdale D. Acrylamide grafted chitosan based ion imprinted polymer for the recovery of cadmium from nickel-cadmium battery waste / D. Rahangdale, A. Kumar // *J. Env. Chem. Eng.* – 2018. – V. 6 – P. 1828-1839.
36. Guo X. Flow evaluation of the leaching hazardous materials from spent nickel-cadmium batteries discarded in different water surroundings / X. Guo, Y. Song, J. Nan // *Env. Sci. Pol. Res.* – 2018. – V. 25 – P. 5514-5520.
37. Guo X. End-of-life batteries management and material flow analysis in South Korea / H. Kim, Y.-C. Jang, Y. Hwang, Y. Ko, H. Yun // *Front. Env. Sci. Eng.* – 2018. – V. 12 – P. 3-12.
38. Guiader O. Understanding of Ni(OH)₂ / NiOOH Irreversible Phase Transformations: Ni₂O₃H Impact on Alkaline Batteries / O. Guiader, P. Bernard // *J. Electrochem. Soc.*, – 2018. – V. 165 – P. A396-A406.
39. Suberu M. Y. Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency / M. Y. Suberu, M. W. Mustafa, N. Bashir // *Renew. Sust. En. Rev* – 2014. – V. 35 – P. 499-514.

40. Kopera J. J. C. Inside the nickel metal hydride battery // Cobasys, MI, USA
[Электронный ресурс]
URL: http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf
41. Hasegawa K. Nickel – Metal Hydride Battery / K. Hasegawa, M. Ohnishi, M. Oshitani, K. Takeshima, et al // Z. Physik. Chem.– 1994. – V. 183 – P. 325-331.
42. Ogawa H. Metal hydride electrode for high energy density sealed nickel-metal hydride battery / H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano, I. Matsumoto // J. Power Sources – 1988. – V. 12 – P. 393-409.
43. Ovshinsky S. R. A nickel metal hydride battery for electric vehicles / S. R. Ovshinsky, M. A. Fetcenko, H. J. Ross // J. Power Sources – 1993. – V. 260 – P. 176-181.
44. Gifford P. Development of advanced nickel/metal hydride batteries for electric and hybrid vehicles / P. Gifford, J. Adams, D. Corrigan, S. Venkatesan // J. Power Sources – 1999. – V. 80 – P. 157-163.
45. Ikeya T. Multi-step constant-current charging method for an electric vehicle nickel/metal hydride battery with high-energy efficiency and long cycle life / T. Ikeya, N. Sawada, J. Murakami, K. Koboyashi, et al // J. Power Sources – 2002. – V. 105 – P. 6-12.
46. Verbrugge M. Adaptive state of charge algorithm for nickel metal hydride batteries including hysteresis phenomena / M. Verbrugge, E. Tate // J. Power Sources – 2004. – V. 126 – P. 236-249.
47. Jung D.Y. Development of battery management system for nickel-metal hydride batteries in electric vehicle applications / D. Y. Jung, B. H. Lee, S. W. Kim // J. Power Sources – 2002. – V. 109 – P. 1-10.
48. Chang S. Reviews of european patents on nickel/metal hydride batteries / S. Chung, K.-H. Young, Y.-L. Lien // Batteries – 2017 – V. 3 – DOI:10.3390/batteries3030025.

49. Young K.H. Reviews on chinese patents regarding the nickel/metal hydride batteries / K.H. Young, X. Cai, S. Chang // *Batteries* – 2017 – V. 3 – DOI:10.3390/batteries3030024.
50. Морачевский А.Г. Натрий-серный аккумулятор: новые направления развития / А.Г. Морачевский, А.А. Попович, А.И. Демидов // *Науч.-тех. Вед. СПбГУ* – 2017. – V. 23 – P. 110-117.
51. Zheng S. Nano-copper-assisted immobilization of sulfur in high-surface-area mesoporous carbon cathodes for room temperature Na-S batteries / S. Zheng, P. Han, Z. Han, et al // *Adv. Energy Mater.* – 2014. – V. 14 – P. 1-7.
52. Manthiram A. Ambient temperature sodium–sulfur batteries / A. Manthiram, X. Yu // *Small* – 2015. – V. 11 – P. 2108-2114.
53. Fan X. High-Performance All-Solid-State Na-S Battery Enabled by Casting-Annealing Technology / X. Fan, J. Yue, F. Han, J. Chen, et al // *ACS nano.* – 2018. – V. 12 – P. 3360-3368.
54. Yu. X. Highly reversible roomtemperature sulfur/long-chain sodium polysulfide batteries / X. Yu, A. Manthiram // *Phys. Chem. Letters* – 2014. – V. 5 – P. 1943-1947.
55. Yu. X. Capacity enhancement and discharge mechanisms of room-temperature sodium–sulfur batteries / X. Yu, A. Manthiram // *ChemElectroChem* – 2014. – V. 1 – P. 1275-1280.
56. Delmas C. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research // *Adv. En. Mat.* – 2018. – P. 1703137.
57. Sudworth J. L. Zebra batteries // *J. Power Sources* – 1994. – V. 51 – P. 105-114.
58. Dustmann C. H. Advances in ZEBRA batteries // *J. Power Sources* – 2004. – V. 127 – P. 855-92.
59. Karpinski A. P. Silver–zinc: status of technology and applications / A. P. Karpinski, B. Makovetski, S. J. Russell, J. R. Serenyi et al // *J. Power Sources* – 1999. – V. 80 – P. 53-60.

60. Armand M. Intercalation electrodes in D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. H. Steele Materials for Advanced Batteries. NY: Plenum Press, 1980. 373 p.
61. Lazzari M. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes / M. Lazzari, B. Scrosati // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V. 127 – P. 773-774.
62. Tobishima S. A consideration of lithium cell safety / S. Tobishima, J. Yamaki // J. Power Sources – 1999. – V. 81-82 – P. 882-886.
63. Mizushima K. A new cathode material for batteries of high energy density / K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough // Mat. Res. Bull. – 1980. – V. 15 – P. 783-789.
64. Hunter J. C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂ // J. Solid State Chem. – 1981. – V. 39 – P. 142-147.
65. Yazami R. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators / R. Yazami, Ph. Touzain // J. Power Sources – 1983 – V. 9 – P. 365-371.
66. Basu S. Ambient temperature rechargeable battery U. S. Pat. 4,423,125, 1983.
67. Fong R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells / R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn // J. Electrochem. Soc. – 1990 – V. 137 – P. 2009-2013.
68. Peled E., Golodnitzky D., Penciner J. The anode electrolyte interface Chap. 16 in C. Daniel and J. O. Besenhard, Handbook of Battery Materials 2nd ed. NY: Wiley, 2012. 989 p.
69. Fong R. Effect of co-intercalated organic solvents in graphite on electrochemical Li intercalation / T. Abe, Y. Mizutani, N. Kawabata, M. Inaba, et al. // Syn. Met. – 2002 – V. 125 – P. 249-253.
70. Nitta N. Li-ion battery materials: present and future/ N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin // Mat. Today. – 2015 – V. 18 – P. 252-264.
71. Yoshino K. S., Nakajima T. Secondary battery U. S. Pat. 4,668,595, 1987.

72. Yazami R. New trends in intercalation compounds for energy storage and conversion: proceedings of the international symposium, The Electrochem. Soc. – 2003 – V. 2003 – P. 317.
73. Du Pasquier A. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications / A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci // J. Power Sources – 2002 – V. 115 – P. 171-178.
74. Arai H. Thermal behavior of Li NiO and the decomposition mechanism / H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki // Solid. State Ion. – 1998 – V. 109 – P. 295-302.
75. Rougier A. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structural, magnetic and electrochemical studies / A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas // J. Electrochem. Soc.. – 1996 – V. 143 – P. 1168-1175.
76. Chen C. H. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries / C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, et al // J. Power Sources – 2004 – V. 128 – P. 278-285.
77. Crawford A. J. Lifecycle comparison of selected Li-ion battery chemistries under grid and electric vehicle duty cycle combinations / A. J. Crawford, Q. Huang, M. Kintner-Meyer, J. G. Zhang , et al // J. Power Sources – 2018 – V. 380 – P. 185-193.
78. Tu J. Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method / J. Tu, X. B. Zhao, G. S. Cao, D. G. Zhuang, et al // Electrochim. Acta – 2006 – V. 51 – P. 6456-6462.
79. Gu M. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in li-ion batteries / M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, et al // ACS Nano – 2013 – V. 7 – P. 760-767.
80. Kang K. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries / K. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, et al // Science – 2006 – V. 311 – P. 977-980.

81. Yabuuchi N. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries / N. Yabuuchi, T. Ohzuku // *J. Power Sources* – 2003 – V. 119-121 – P. 171-174.
82. Shaju K. M. Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: a high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries / K. M. Shaju, P. G. Bruce // *Adv. Mater.* – 2006 – V. 18 – P. 2330-2334.
83. Thackeray M. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries / M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, et al // *J. Mater. Chem.* – 2007 – V. 17 – P. 3112-3125.
84. Thackeray M. Manganese oxides for lithium batteries // *Prog. Solid. St. Chem.* – 1997 – V. 25 – P. 1-71.
85. Nanjundaswamy K. S. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds / K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, et al // *Solid State Ion.* – 1996 – V. 92 – P. 1-10.
86. Yamada A. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes / A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma // *J. Electrochem. Soc.* – 2001 – V. 148 – P. A224-A229.
87. Kashi R. Effect of carbon precursor on electrochemical performance of LiFePO_4 -C nano composite synthesized by ultrasonic spray pyrolysis as cathode active material for Li ion battery / R. Kashi, M. Khosravi, M. Mollazadeh // *Mater. Chem. Phys.* – 2018 – V. 203 – P. 319-332.
88. Chen Y. LiFePO_4/C ultra-thin nano-flakes with ultra-high rate capability and ultra-long cycling life for lithium ion batteries / Y. Chen, K. Xiang, W. Zhou, Y. Zhu, et al // *J. Alloy Compd* – 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.265.
89. Jugovic D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders / D. Jugovic, D. Uskokovic // *J. Power Sources* – 2009 – V. 190 – P. 538-544.

90. Zaghbi K. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends / K. Zaghbi, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vijn, et al // *J. Power Sources* – 2013 – V. 232 – P. 357-369.
91. Li Y. A review of recent research on nonequilibrium solid solution behavior in Li_xFePO_4 // *Solid State Ion.* – 2018 – V. 323 – P. 142-150.
92. Huang H. Nanostructured composites: a high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries / H. Huang, S.-C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, et al // *Adv. Mater.* – 2002 – V. 14 – P. 1525-1528.
93. Ren M. Preparation and electrochemical studies of Fe-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries / M. Ren, Z. Zhou, Y. Li, X. P. Gao, et al // *J. Power Sources* – 2006 – V. 162 – P. 1357-1362.
94. Tan H. Nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes / H. Tan, L. Xu, H. Geng, X. Rui, et al // *Small* – 2018 – V. 14 – P. 1800567.
95. Tripathi R. Scalable synthesis of tavorite LiFeSO_4F and NaFeSO_4F cathode materials / R. Tripathi, T. N. Ramesh, B. L. Ellis, L. F. Nazar // *Angew. Chem.* – 2010 – V. 49 – P. 8738-8742.
96. Seo D.-H. Intrinsic nanodomains in triplite LiFeSO_4F and its implication in lithium-ion diffusion // *Adv. Energy Mater.* – 2017 – 1701408.
97. Zhang Y. Nearly monodispersed LiFePO_4F nanospheres as cathode material for lithium ion batteries / Y. Zhang, Q. Liang, C. Huang, P. Gao, et al // *J. Solid State Electrochem.* – 2018 – V. 22 – P. 1995-2002.
98. Wang F. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes / F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, et al // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010 – V. 133 – P. 18828-18836.
99. Cabana J. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions / J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. R. Palacin // *Adv. Mater.* – 2010 – V. 22 – P. E170-E192.
100. Wu Y. P. Carbon anode materials for lithium ion batteries / Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze // *J. Power Sources* – 2003 – V. 114 – P. 228-236.

101. Aurbach D. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries / D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, et al // *Electrochim. Acta* – 1999 – V. 45 – P. 67-86.
102. Dahn J. R. Mechanism for lithium insertion in carbonaceous materials / J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue // *Science* – 1995 – V. 270 – P. 590-593.
103. Kaskhedikar N. Lithium storage in carbon nanostructures / N. Kaskhedikar, J. Maier // *Adv. Mater.* – 2009 – V. 21 – P. 2664-2680.
104. Scharner S. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ spinel/ S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann // *J. Electrochem Soc.* – 1999 – V. 146 – P. 857-861.
105. Wagemaker M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, et al // *Adv. Mater.* – 2006 – V. 18 – P. 3169-3173.
106. Stauffer S. K. Computational study of chemical and electrochemical intercalation of Li into $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ spinel structures / S. K. Stauffer, L. Vilciauskas // *J. Phys. Chem.* – 2018 – in press – DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00873.
107. Yue J. The critical role of the crystallite size in nanostructured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for lithium ion batteries / J. Yue, F. M. Badaczewski, P. Voepel, T. Leichtweiss, et al // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018 – in press.
108. Zhang W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries / W.-J. Zhang // *J. Power Sources* – 2010 – V. 196 – P. 13-24.
109. Blomgren G. F. The development and future of lithium ion batteries // *J. ElectroChem. Soc.* – 2017 – V. 164 – P. A5019-5025.
110. Goodenough J. B. The Li-ion rechargeable battery: a perspective / J. B. Goodenough, K.-S. Park // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013 – V. 135 – P. 1167-1176.
111. Dicks A. L. Fuel cell systems explained / A. L. Dicks, D. A. J. Rand – UK: John Wiley & Sons Ltd, 2018 – 479 p.
112. O’Hayre R. Fuel cell fundamentals / R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz – UK: John Wiley & Sons Ltd, 2016 – 583 p.

113. Irvine J. Reversible fuel cell / J. Irvine, J. Nairn, P. Conner, J. Rennie, et al // U. S. Pat. 8,748,052, 2014.
114. Smith W. The role of fuel cells in energy storage // J. Power Sources – 2000 – V. 86 – P. 74-83.
115. Dunn W. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices / B. Dunn, H. Kamath, J-M. Tarascon // Science – 2011 – V. 334 – P. 928-934.
116. Chalk S. G. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems / S. G. Chalk, J. F. Miller // J. Power Sources – 2006 – V. 159 – P. 73-80.
117. Thomas C. E. Fuel cell and battery electric vehicles compared // Int. J. Hydrogen Energy – 2009 – V. 34 – P. 6005-6020.
118. Sorensen B. Hydrogen and fuel cells. Emerging technologies and applications / B. Sorensen, G. Spazzafumo // Elsevier, 2018 – 509 p.
119. Kandlikar J. Water management in a PEMFC: water transport mechanism and material degradation in gas diffusion layers / S. G. Kandlikar, M. L. Garofalo, Z. Lu // Fuel Cells – 2011 – V. 6 – P. 814-823.
120. Dujc J. Modelling the effects of using gas diffusion layers with patterned wettability for advanced water management in proton exchange membrane fuel cells / J. Dujc, A. Former-Cuenca, P. Marmet, M. Cochet, et al // J. Electrochem. Energy Conv. Stor. – 2018 – V. 15 – P. 021001.
121. Futter G. A. Physical modeling of polymer-electrolyte membrane fuel cells: Understanding water management and impedance spectra / G. A. Futter, P. Gazdzicki, K. A. Friedrich, A. Latz, et al // J. Power Sources – 2018 – V. 391 – P. 148-161.
122. Kim H. High energy density direct methanol fuel cells. Diss. Georgia Institute of Technology, 2010.
123. Czelej K. Catalytic activity of NiO cathode in molten carbonate fuel cells / K. Czelej, K. Cwieka, J. C. Colmenares, K. J. Kurzydowski // App. Catalys. B: Env. – 2018 – V. 222 – P. 73-75.

124. Donado R. A. Corrosion of the wet-seal area in molten carbonate fuel cells. I. Analysis / R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru, J. R. Selman // *J. Electrochem. Soc.* – 1984 – V. 131 – P. 2535-2540.
125. Biedenkopf P. Corrosion phenomena of alloys and electrode materials in molten carbonate fuel cells / P. Biedenkopf, M. M. Bischoff, T. Wochner // *Mater. Corr.* – 2000 – V. 51 – P. 287-302.
126. Encinas-Sanchez V. Corrosion resistance of Cr/Ni alloy to a molten carbonate salt at various temperatures for the next generation high-temperature CSP plants / V. Encinas-Sanchez, M. T. de Miguel, G. Garcia-Martin, M. I. Lasanta, et al. // *Solar Energy* – 2018 – V. 171 – P. 286-292.
127. Kim M. Corrosion-resistant coating for cathode current collector and wet-seal area of molten carbonate fuel cells / M. Kim, J. Youn, J. Lim, K. Eom, et al // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2018 – V. 43 – P. 11363-11371.
128. Perez-Trujillo J. P. A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode / J. P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della-Pietra, S. J. McPhail et al // *Appl. Energy* – 2018 – V. 226 – P. 1037-1055.
129. Mehrpooya M. Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine / M. Mehrpooya, S. Sayyad, M. J. Zonouz // *J. Clean. Prod.* – 2017 – V. 148 – P. 283-294.
130. Zhang X. Performance evaluation and parametric optimum design of a syngas molten carbonate fuel cell and gas turbine hybrid system / X. Zhang, H. Liu, M. Ni, J. Chen // *Renew. Energy* – 1984 – V. 80 – P. 407-414.
131. Badwal S. Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells / S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Kulkarni // *J. Australian Ceram. Soc.* – 2014 – V. 50 – P. 23-37.
132. Longo S. Life cycle assessment of solid oxide fuel cells and polymer electrolyte membrane fuel cells: a review / S. Longo, M. Cellura, F. Guarino,

M. Ferrano, et al // Ch. 6. in Hydrogen economy. Supply chain, lifecycle analysis, energy transition for sustainability. Elsevier, 2017. — P. 139-169.

133. Mahato N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, et al // Progress in Mater. Sci. – 2015 – V. 72 – P. 141-337.

134. Lei L. A highly active hybrid catalyst modified $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for proton conducting solid oxide fuel cells / L. Lei, Z. Tao, T. Hong, X. Wang, et al // J. Power Sources. – 2018. – V. 389. – P. 1-7.

135. Bi L. Solid oxide fuel cells with proton-conducting $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ electrolyte / L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa // Electrochim. Acta – 2018. – V. 260. – P. 748-754.

136. Ceramic fuel cells achieves world-best 60% efficiency for its electricity generator units / Ceramic Fuel Cells Limited Company Announcement. 2009. [Электронный ресурс]. URL: http://www.cfcl.com.au/Assets/Files/20090219_CFC_L_Announcement_60_percent_Efficiency.pdf

137. Blackburn B. Final technical report: affordable, high-performance, intermediate temperature solid oxide fuel cells / B. Blackburn, S. Bishop, C. Gore, L. Wang, et al // U. S. Department of Energy, office of scientific and technical information, 2018. DOI:10.2172/1420977

138. Soloweichik G. L. Flow batteries: current status and trends // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – P. 11533-11558.

139. Alotto P. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review / P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro // Renew. Sust. Energy Rev. – 2014. – V. 29. – P. 325-335.

140. Pan F. Redox species of redox flow batteries: a review / F. Pan, Q. Wang // Molecules – 2015. – V. 20. – P. 20499-20517.

141. Leung P. Recent developments in organic redox flow batteries: a critical review / P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, et al // J. Power Sources – 2017. – V. 360. – P. 243-283.

142. Antipov A.E. Modern power sources for distributed energy grids. Yelm, WA, USA, Science Book Publishing House, 2019. 256 стр. ISBN: 978-1-62174-120-6 (в печати)

143. Kim K. J. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries / K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, et al // J. Mater. Chem. A – 2015. – V. 33 – P. 16913-16933.

144. Cunha A. Vanadium redox flow batteries: a technology review / A. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F. P. Brito // Int. J. Energy Res. – 2014. – V. 39 – P. 889-918.

145. Gandomi Y. A. Critical review—experimental diagnostics and material characterization techniques used on redox flow batteries / Y. A. Gandomi, D. S. Aaron, J. R. Houser, M. C. Daugherty, et al // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165 – P. A970-1010.

146. Won S. Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries / S. Won, K. Oh, H. Ju // Electrochim. Acta – 2015. – V. 117 – P. 310-320.

147. Xi J. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries / J. Xi, Z. Wu, X. Teng Y. Zhao, et al. // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18– P. 1232-1238.

148. Pugach M. Zero dimensional dynamic model of vanadium redox flow battery cell incorporating all modes of vanadium ions crossover / M. Pugach, M. Kondratenko, S. Briola, A. Bischi // Appl. Energy – 2018. – V. 226 – P. 560-569.

149. Gandomi Y. A. Mitigating ionic and water transport through polymeric membranes in all-vanadium redox flow batteries via design, engineering, and prototyping novel asymmetric cell topologies / Y. A. Gandomi, D. Aaron, M. M. Mench // Meeting Abstracts –Electrochem. Soc. – 2018. – P. 13.

150. DOE global energy storage database [Электронный ресурс]. URL: http://www.energystorageexchange.org/projects/global_search?q=vanadium+redox+flow

151. World's largest battery: 200MW/800MWh vanadium flow battery – site work ongoing [Электронный ресурс]. URL: <https://electrek.co/2017/12/21/worlds-largest-battery-200mw-800mwh-vanadium-flow-battery-rongke-power/>
152. Skyllas-Kazacos M. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries / M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema // *Int. J. Energy Res.* – 2010. – V. 34 – P. 182-189.
153. Nozaki T. Redox flow battery / T. Nozaki, T. Ozawa, H. Kaneko and A. Kidoguchi // *Jpn. Pat.* 6124 172, 1986.
154. Thaller L. H. Electrically rechargeable redox flow cells. NASA Technical Memorandum X-71540, 1974. – 8 p.
155. Thaller L. H. Redox flow cell energy storage systems. NASA Technical Memorandum 79143, 1979. – 14 p.
156. Lopez-Atalaya M. Optimization studies on a Fe/Cr redox flow battery / M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J. R. Perez, J. L. Vazquez // *J. Power Sources* – 1992 – V. 39 – P. 147-154.
157. Zeng Y. K. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage / Y. K. Zeng, T. S. Zhao, L. An, X. L. Zhou, et al // *J. Power Sources* – 2015 – V. 300 – P. 438-443.
158. Hruska L. W. Investigation of factors affecting performance of the iron-redox battery / L. W. Hruska, R. F. Savinell // *J. Electrochem. Soc.* – 1981 – V. 128 – P. 18-25.
159. Manohar A. K. A high efficiency iron-chloride redox flow battery for large-scale energy storage / A. K. Manohar, K. M. Kim, E. Plichta, M. Hendrickson // *J. Electrochem. Soc.* – 2016 – V. 163 – P. A5118-A5125.
160. Zeng Y. K. A high-performance flow-field structured iron-chromium redox flow battery / Y.K. Zeng, X.L. Zhou, L. An, L. Wei, et al // *J. Power Sources* – 2016 – V. 324 – P. 738-744.
161. Zhang H. Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage // Ch. 9. in *Advances in batteries for medium and large-scale*

energy storage types and applications, ed. C.Menictas, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim. Woodhead Publishing, 2014. — 634 p.

162. Ge S. H. Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell / S. H. Ge, B. L. Yi, H. M. Zhang // J. Appl. Electrochem. – 2004 – V. 34 – P. 181-185.

163. Ragone, D. Review of battery systems for electrically powered vehicles, SAE Technical Paper 680453, 1968. – 8 p.

164. Zhang Y. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, et al // Int. J. Hydrogen Energy – 2009 – V. 34 – P. 4889-4899.

165. Guan C. Iron oxide-decorated carbon for supercapacitor anodes with ultrahigh energy density and outstanding cycling stability / C. Guan, J. Liu, Y. Wang, Lu. Mao, et al // ACS nano – 2015 – V. 9 – P. 5198-5207.

166. Tixador P. Superconducting magnetic energy storage: status and perspective // IEEE/CSC&ESAS European superconductivity news forum, 2008. – 14 p.

167. The gravity battery concept [Электронный pecып]. URL: <http://www.gravitybattery.info/>

168. Ibrahim H. Energy storage systems – characteristics and comparisons / H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron // Renew. Sust. Energy Rev. – 2008 – V. 12 – P. 1221-1250.

169. Sabihuddin S. A numerical and graphical review of energy storage technologies / S. Sabihuddin, A. E. Kiprakis, M. Mueller // Energies – 2015 – V. 8 – P. 172-216.

170. Hadjipaschalis I. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications / I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, V. Efthimiou // Renew. Sust. Energy Rev. – 2009 – V. 13 – P. 1513-1522.

171. Ghoniem A. I. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies // Progress Energy Combust. Sci. – 2011 – V. 37 – P. 15-51.
172. Powersonic rechargeable sealed lead acid battery technical specifications [Электронный ресурс]. URL: http://www.power-sonic.com/ps_psg_series.php
173. SUBAT: An assessment of sustainable battery technology / P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, et al // J. Power Sources – 2006 – V. 162 – P. 913-919.
174. Etacheri V. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review / V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, et al // Energy Environ. Sci. – 2011 – V. 4 – P. 3243-3262.
175. Lu Y.-C. Lithium–oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance / Y.-C. Lu, B. M. Galant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, et al // Energy Environ. Sci. – 2013 – V. 6 – P. 750-768.
176. Mendez A. Current state of technology of fuel cell power systems for autonomous underwater vehicles / A. Mendez, T. J. Leo, M. A. Herreros // Energies – 2014 – V. 7 – P. 4676-4693.
177. Narayan S. R. High-energy portable fuel cell power sources / S. R. Narayan, T. I. Valdez // Electrochem. Soc. Interface – 2008 – V. 17 – P. 40-45.
178. A review of fuel cell systems for maritime applications / L. van Biert, M. Godjevac, K. Visser, P. V. Aravind // J. Power Sources – 2016 – V. 327 – P. 345-364.
179. Scamman D. P. Numerical modelling of a bromide–polysulphide redox flow battery. Part 1: Modelling approach and validation for a pilot-scale system / D. P. Scamman, G. W. Reade, E. P. L. Roberts // J. Power Sources – 2009 – V. 189 – P. 1220-1230.
180. Scamman D. P. Numerical modelling of a bromide–polysulphide redox flow battery. Part 2: Evaluation of a utility-scale system / D. P. Scamman, G. W. Reade, E. P. L. Roberts // J. Power Sources – 2009 – V. 189 – P. 1231-1239.

181. Wang Y. Y. A study of the discharge performance redox flow system / Y. Y. Wang, M. R. Lin, C. C. Wan // J. Power Sources – 1984 – V. 13 – P. 65-74.

182. Savinell R. F. Discharge characteristics of a soluble iron-titanium battery system / R. F. Savinell, C. C. Liu, R. T. Galasco, S. H. Chiang, et al. // J. Electrochem. Soc. – 1979 – V. 126 – P. 357-360.

182. Tesla completes installation of world's largest lithium ion battery, beats 100-day deadline [Электронный ресурс]. URL: <https://www.cnbc.com/2017/11/23/tesla-completes-installation-of-worlds-largest-lithium-ion-battery.html>

183. Taylor P. Pathways for energy storage in the UK / P. Taylor, R. Bolton, D. Stone, X.-P. Zhang, et al // Report for the centre for low carbon futures, 2012. – 56 p.

184. Wu J. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies / J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, et al // J. Power Sources – 2008 – V. 184 – P. 104-119.

185. Cheng X. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation / X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, et al. // J. Power Sources – 2007 – V. 165 – P. 739-756.

186. Borup R. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation / R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Yu. S. Kim, et al // Chem. Rev. – 2007 – V. 107 – P. 3904-3951.

187. Freni S. Lifetime-limiting factors for a molten carbonate fuel cell / S. Freni, S. Cavallaro, M. Aquino, D. Ravidia, et al // Int. J. Hydrogen Energy – 1994 – V. 19 – P. 337-341.

188. McPhail S. J., Leto L., Boigues-Munoz C. The yellow pages of SOFC technology // International Status of SOFC Deployment. ENEA National Agency for New Technologies, Rome, Italy, 2013 – 51 p.

189. EnerVault Turlock megawatt-hour scale energy storage [Электронный ресурс]. URL: <http://enervault.com/turlock/>

190. Lotspeich C. A comparative assessment of flow battery technologies // Proceedings of the electrical energy storage systems applications and technologies international conference, 2002 – 6 p.
191. Leung P. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage / P. Leung, X. Li, C. Ponce de Leon, L. Berlouis, et al // RSC Advances – 2012 – V. 2 – P. 10125-10156.
193. Weber A. Z. Workshop Summary Report // Flow cell workshop, Washington DC, 2012 – 39 p.
194. Bradbury K. Energy storage technology review // Duke University, 2010 – 34 p.
195. Lazard's levelized cost of storage analysis. Version 3.0 // Lazard, 2018 – 49 p.
196. Hart. D. M. Energy Storage for the Grid: Policy Options for Sustaining Innovation / D. M. Hart, W. B. Bonvillian, N. Austin // MIT Energy Initiative, 2018 – 33 p.
197. Ralon P. Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030 / P. Ralon, M. Taylor, A. Ilas, H. Diaz-Bone, et al // International Renewable Energy Agency, 2017 – 132 p.
198. Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications // Batelle Memorial Institute, 2016 – 289 p.
199. James B. D. Mass production cost estimation of direct H₂ PEM fuel cell systems for transportation applications: 2017 update / B. D. James, J. M. Huyakouadio, C. Houchins, et al // Technical Report, 2017 – 283 p.
200. 1000 mile battery [Электронный ресурс]. URL: <http://www.epc-corporation.com>
201. Ding J. Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium / J. Ding, W. Hu, E. Paek, D. Mitlin // Chem. Rev. – 2018. – in press – DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116.

202. Ahmadi S. Improving fuel economy and performance of a fuel-cell hybrid electric vehicle (fuel-cell, battery, and ultra-capacitor) using optimized energy management strategy/ S. Ahmadi, S. M. T. Bathae, A. H. Hosseinpour // *Energy Conv. Manag.* – 2018. – V. 160 – P. 74-84.
203. Ceron M. R. All-carbon supercapacitor, fullerene-grafted 3D graphene as electrical energy storage material / M. R. Ceron, V. Vedharathinam, P. G. Campbell, et al // *Meeting Abstracts – The Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 5 – P. 622.
204. Sun S. Boosted crystalline/amorphous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta$ core/shell heterostructure for flexible solid-state pseudocapacitors in large scale / S. Sun, T. Zhai, C. Liang, S. V. Saviolov, et al // *Nano Energy* – 2018. – V. 45 – P. 390-397.
205. Zang X. Titanium disulfide coated carbon nanotube hybrid electrodes enable high energy density symmetric pseudocapacitors / X. Zang, C. Shen, E. Kao, R. Warren, et al // *Adv. Mater.* – 2017. – P. 1704754.
206. Wang H. Hybrid device employing three-dimensional arrays of MnO in carbon nanosheets bridges battery–supercapacitor divide / H. Wang, Z. Xu, Z. Li, K. Cui, et al // *Nano Lett.* – 2014 – V. 14 – P. 1987-1994.
207. Aurbach D. Introduction to the focus issue on lithium-sulfur batteries: materials, mechanisms, modeling, and applications // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165 – in press.
208. Pan H. Addressing passivation in lithium–sulfur battery under lean electrolyte condition / H. Pan, K. S. Han, M. H. Engelhard, R. Cao, et al // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – P. 1707234.
209. Nazar L. F. Lithium–sulfur batteries / L. F. Nazar, M. Cuisinier, Q. Pang // *Mrs. Bulletin* – 2014. – V. 39 – P. 436-442.
210. Zhang S. S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions // *J. Power Sources* – 2013. – V. 231 – P. 153-162.
211. Evers S. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes / S. Evers, L. F. Nazar // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 46 – P. 1135-1143.

212. Stable cycling of lithium-sulfur battery enabled by a reliable gel polymer electrolyte rich in ester groups / H. Du, S. Li, H. Qu, B. Lu, et al // *J. Membrane Sci.* – 2018. – V. 550 – P. 399-406.
213. Carbone L. A simple approach for making a viable, safe, and high-performances lithium-sulfur battery / L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, et al // *J. Power Sources* – 2018. – V. 377 – P. 26-35.
214. Xu J. Promoting lithium polysulfide/sulfide redox kinetics by the catalyzing of zinc sulfide for high performance lithium-sulfur battery / J. Xu, W. Zhang, H. Fan, F. Cheng, et al // *Nano Energy* – 2018. – V. 51 – P. 73-82.
215. Asadi M. A lithium–oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere / M. Asadi, B. Sayahpour, P. Abbasi, A. T. Ngo, et al // *Nature* – 2018 – V. 555 – P. 502-507.
216. Torres A. E. Exploring the LiOH formation reaction mechanism in lithium–air batteries / A. E. Torres, P. B. Balbuena // *Chem. Mater.* – 2018 – V. 30 – P. 708-717.
217. Pan J. A lithium–air battery stably working at high temperature with high rate performance / J. Pan, H. Li, H. Sun, Y. Zhang, et al // *Small* – 2017 – V. 30 – P. 1703454.
218. Zhao Z. Achilles' heel of Li-air batteries: Li_2CO_3 / Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng // *Ang. Chem.* – 2018 – V. 57 – P. 3874-3886.
219. Wu F. Toward true lithium-air batteries / F. Wu, Y. Yu // *Joule* – 2018 – V. 2 – P. 815-817.
220. Xu S. Textile inspired lithium–oxygen battery cathode with decoupled oxygen and electrolyte pathways / S. Xu, Y. Yao, Y. Guo, X. Zeng // *Adv. Mater.* – 2017 – V. 30 – P. 1704907.
221. Lin Y. Lithium-oxygen batteries with ultrahigh areal capacities: critical roles of air cathode architecture / Y. Lin, J.-W. Kim, J. W. Connell // *Meeting Abstracts – The Electrochem. Soc.* – 2018 – V. 3 – P. 583.

222. Liu Q. Flexible metal–air batteries: progress, challenges, and perspectives / Q. Liu, Z. Chang, Z. Li, X. Zhang // *Small Methods* – 2018 – V. 2 – P. 1700231.
223. Guo Z. A long-life lithium–air battery in ambient air with a polymer electrolyte containing a redox mediator / Z. Guo, C. Li, J. Liu, Y. Wang, et al // *Angew. Chem.* – 2017 – V. 56 – P. 1-6.
224. Aurbach D. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries / D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce // *Nature Energy* – 2016 – V. 1 – P. 16128.
225. Han X. Engineering catalytic active sites on cobalt oxide surface for enhanced oxygen electrocatalysis / X. Han, G. He, Y. He, J. Zhang // *Adv. Energy Mater.* – 2017 – V. 8 – P. 1702222.
226. Wang Z.-L. Oxygen electrocatalysts in metal–air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes/ Z.-L. Wang, D. Xu, J.-J. Xu, X.-B. Zhang // *Chem. Soc. Rev.* – 2014 – V. 43 – P. 7746-7786.
227. Zhao Z. Design principles for heteroatom-doped carbon nanomaterials as highly efficient catalysts for fuel cells and metal–air batteries / Z. Zhao, M. Li, L. Zhang, L. Dai, Z. Xia // *Adv. Mater.* – 2015 – V. 27 – P. 6834-6840.
228. Cui Z. Ni₃FeN-supported Fe₃Pt intermetallic nanoalloy as a high-performance bifunctional catalyst for metal–air battery / Z. Cui, G. Fu, Y. Li, J. B. Goodenough // *Angew. Chem.* – 2017 – V. 129 – P. 10033-10037.
229. Liu G. Soft, highly elastic, and discharge-current-controllable eutectic gallium–indium liquid metal–air battery operated at room temperature/ G. Liu, J. Y. Kim, M. Wang, J.-Y. Woo, et al // *Adv. Energy Mater.* – 2018 – V. 129 – P. 1703652.
230. Wu X. Metal-organic framework-derived, Zn-doped porous carbon polyhedra with enhanced activity as bifunctional catalysts for rechargeable zinc-air batteries / X. Wu, G. Meng, W. Liu, T. Li, et al // *Nano Research* – 2018 – V. 11 – P. 163-173.

231. Hardwick L. J. Rechargeable multi-valent metal-air batteries / L. J. Hardwick, C. Ponce de Leon // Johnson Matthey Technol. Rev. – 2018 – V. 62 – P. 134-149.
232. Li X. Three-dimensional graphene network supported ultrathin CeO₂ nanoflakes for oxygen reduction reaction and rechargeable metal-air batteries / X. Li, Z. Liu, L. Song, D. Wang // Electrochim. Acta – 2018 – V. 263 – P. 561-569.
233. Wang Y.-L. A review of carbon-composited materials as air-electrode bifunctional electrocatalysts for metal-air batteries / Y.-L. Wang, B. Fang, D. Zhang, A. Li, et al // Electrochem. Energy Rev. – 2018 – V. 1 – P. 1-34.
234. Lee D.-U. Hierarchical core-shell nickel cobaltite chestnut-like structures as bifunctional electrocatalyst for rechargeable metal-air batteries / D.-U. Lee, M. G. Park, Z. P. Cano, W. Ahn, et al // ChemSusChem – 2018 – V. 11 – P. 406-414.
235. Singh P. Zinc-bromine battery for energy storage / P. Singh, B. Jonshagen // J. Power Sources – 1991 – V. 35 – P. 405-410.
236. Lin H. The research progress of zinc bromine flow battery / H. Lin, T. Jiang, Q. Sun, G. Zhao, et al // J. New Mater. Electrochem. Sys. – 2018 – V. 21 – P. 063-131.
237. Jiang H. R. Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries / H. R. Jiang, M. C. Wu, Y. X. Ren, W. Shyy, et al // Appl. Energy – 2018 – V. 213 – P. 366-374.
238. Wu M. C. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries / M. C. Wu, T. S. Zhao, L. Wei, H. R. Jiang, et al // J. Power Sources – 2018 – V. 384 – P. 232-239.
239. Wu M. A zinc-bromine flow battery with improved design of cell structure and electrodes / M. Wu, T. Zhao, R. Zhang, H. Jiang, et al // Energy Tech. – 2017 – V. 6 – P. 333-339.
240. Jiang T. Recent progress of electrode materials for zinc bromide flow battery / T. Jiang, H. Lin, Q. Sun, G. Zhao, et al // Int. J. Electrochem. Sci. – 2018 – V. 13 – P. 5603-5611.

241. Biswas S. Minimal architecture zinc–bromine battery for low cost electrochemical energy storage / S. Biswas, A. Senju, R. Mohr, T. Hodson, et al // Energy Environ. Sci. – 2017 – V. 10 – P. 114-120.

242. Wu M. C. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode / M. C. Wu, T. S. Zhao, H. R. Jiang, Y. K. Zeng et al // J. Power Sources – 2017 – V. 355 – P. 62-68.

243. Kim R. Ultrathin Nafion-filled porous membrane for zinc/bromine redox flow batteries / R. Kim, H. G. Kim, G. Doo, C. Choi, et al // Sci. Reports – 2017 – V. 7 – P. 10503.

244. Jorn J. The zinc-chlorine battery: half-cell overpotential measurements / J. Jorn, J. T. Kim, D. Kralik // J. Appl. Electrochem. – 1979 – V. 9 – P. 573-579.

245. Leung P. K. An undivided zinc–cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K) / P. K. Leung, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh // Electrochem. Comm. – 2011 – V. 13 – P. 770-773.

246. Cho K. T. Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage / K. T. Cho, P. Albertus, V. Battaglia, A. Kojic, et al // Energy Tech. – 2013. – V. 1 – P. 596-608.

247. Yang Z. Electrochemical energy storage for green grid / Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Li, et al // Chem. Rev. – 2011 – V. 111 – P. 3577-3613.

248. Толмачев Ю. В. Топливные элементы с химически регенеративными редокс-катодами (обзор) / Ю.В. Толмачев, М.А. Воротынцев // Электрохимия – 2014 – Т. 50 – С. 451-461 [Tolmachev Yu. Fuel cells with chemically regenerative redox cathodes (review) / Yu. V. Tolmachev, M. A. Vorotyntsev // Russ. J. Electrochem. – 2014 – V. 50 – P. 403-411].

249. Barna G. G. Oxidation of H₂ at gas diffusion electrodes in H₂SO₄ and HBr / G. G. Barna, S. N. Frank, T. H. Teherani // J. Electrochem. Soc. – 1982 – V. 129 – P. 2464-2468.

250. Livshits V. High-power H₂/Br₂ fuel cell / V. Livshits, A. Ulus, E. Peled // *Electrochem. Comm.* – 2006 – V. 8 – P. 1358-1362.
251. Yeo R. S. An electrochemically regenerative hydrogen-chlorine energy storage system: electrode kinetics and cell performance / R. S. Yeo, J. McBreen, A. C. C. Tseung // *J. Appl. Electrochem.* – 1980 – V. 10 – P. 393-404.
252. Yeo R. S. A hydrogen-bromine cell for energy storage applications / R. S. Yeo, D.-T. Chin // *J. Electrochem Soc.* – 1980 – V. 127 – P. 549-555.
253. Hsueh K. L. Optimization of an electrochemical hydrogen - chlorine energy storage system / K. L. Hsueh, D.-T. Chin, J. McBreen, S. Srinivasan // *J. Appl. Electrochem.* – 1981 – V. 11 – P. 503-515.
254. Sivasubramanian P. Electrochemical hydrogen production from thermochemical cycles using a proton exchange membrane electrolyzer / P. Sivasubramanian, R. P. Ramasamy, F. J. Freire, C. E. Holland, et al // *Int. J. Hydro. Energy* – 2007 – V. 32 – P. 463-468.
255. Park J. S. Electrolysis of HBr using molten, alkali-bromide electrolytes / J. S. Park, C. Chen, N. L. Wieder, J. M. Vohs, et al // *Electrochim. Acta* – 2011 – V. 56 – P. 1581-1584.
256. Lin G. Advanced hydrogen-bromine flow batteries with improved efficiency, durability and cost / G. Lin, P. Y. Chong, V. Yarlagadda, T. V. Nguyen, et al // *J. Electrochem. Soc.* – 2016 – V. 163 – P. A5049-A5056.
257. Cho K. T. Cyclic performance analysis of hydrogen/bromine flow batteries for grid-scale energy storage / K. T. Cho, M. C. Tucker, M. Ding, P. Ridgway et al // *ChemPlusChem* – 2015 – V. 80 – P. 402-411.
258. Singh N. Levelized cost of energy and sensitivity analysis for the hydrogen-bromine flow battery / N. Singh, E. W. McFarland et al // *J. Power Sources* – 2015 – V. 288 – P. 187-198.
259. Oh K. Effect of flow-field structure on discharging and charging behavior of hydrogen/bromine redox flow batteries / K. Oh, T. J. Kang, S. Park, M. C. Tucker, et al // *Electrochim. Acta* – 2017 – V. 230 – P. 160-173.

260. Dowd Jr. R. P. Effect of Br₂ complexation on a hydrogen-bromine flow battery performance / R. P. Dowd Jr., M. Zeets, T. V. Nguyen // ECS Meeting Abstracts. The Electrochem. Soc. – 2015 – V. 47 – P. 8.

261. Cho K. T. High performance hydrogen/bromine redox flow battery for grid-scale energy storage / K. T. Cho, P. Ridgway, A. Z. Weber, S. Haussener, et al // J. Electrochem. Soc. – 2012 – V. 159 – P. A1806-1815.

262. Davies T. J. High-performance vanadium redox flow batteries with graphite felt electrodes / T. J. Davies, J. J. Tummino // J. Carb. Research – 2018 – V. 4 – P. 1886.

263. Roe S. A high energy density vanadium redox flow battery with 3 M vanadium electrolyte / S. Roe, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos // J. Electrochem. Soc. – 2016 – V. 163 – P. A5023-A5028.

264. Williams M. The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 15th edition / ed. M. J. Neil // Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013 – 2708 p.

265. Толмачев Ю. В. Водород-галогенные электрохимические ячейки: обзор применений и технологий (обзор) // Электрохимия – 2014 – Т. 50 – С. 339-356 [Tolmachev Yu. V. Hydrogen-halogen electrochemical cells: a review of applications and technologies // Russ. J. Electrochem. – 2014 – V. 50 – P. 301-316].

266. Tolmachev Y. V. Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion / Y. V. Tolmachev, A. Piatkivskyi, V. V. Ryzhov, D. V. Konev, et al // J. Solid State Electrochem. – 2015 – V. 19 – P. 2711-2722.

267. Антипов А. Е. Устройство спектрофотометрической проточной кюветы / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев, А.Т. Глазков, Д. В. Конев, М. М. Петров, Р. Д. Пичугов, И.О. Царьков // патент РФ 186501, 2019.

268. Vorotyntsev M. A. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC” mechanism. Theory for stationary 1D

regime / M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. V. Tolmachev // *Electrochim. Acta* – 2015 – V. 173 – P. 779-795.

269. Nernst W. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen // *Z. Phys. Chem.* – 1904 – V. 47 – P. 52-55.

270. Nernst W. Zur Theorie des Reststroms. (Nach Versuchen von Herrn Merriam) / W. Nernst, E. S. Merriam // *Z. Phys. Chem.* – 1905 – V. 53 – P. 235-244.

271. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика // М.: Физматгиз, 1959 – 700 стр.

272. Cortes C. E. S. Revisiting the kinetics and mechanism of bromate-bromide reaction / C. E. S. Cortes, R. B. Faria // *J. Brazil Chem. Soc.* – 2001 – V. 12 – P. 775-779.

273. Cortes C. E. S. Kinetics and mechanism of bromate–bromide reaction catalyzed by acetate / C. E. S. Cortes, R. B. Faria // *Inorg. Chem.* – 2004 – V. 43 – P. 1395-1402.

274. Schmitz G. Kinetics of the bromate–bromide reaction at high bromide concentrations // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2007 – V. 39 – P. 17-21.

275. Pugh W. The stability of bromic acid and its use for the determination of bromide in bromates and in chlorides // *Trans. R. Soc. S. Afr.* – 1932 – V. 20 – P. 327-332.

276. Simmons J. P. The system lithium bromate-water // *J. Am. Chem. Soc.* – 1931 – V. 53 – P. 1725-1727.

277. Kishimoto N. Rapid removal of bromate ion from water streams with an electrolytic flow cell / N. Kishimoto, A. Kishimoto, A. Nakayama // *J. Water Supply: Res. Tech. – aqua* – 2012 – V. 61 – P. 103-110.

278. Zhao X. Bromate removal by electrochemical reduction at boron-doped diamond electrode / X. Zhao, H. Liu, A. Li, Y. Shen, et al // *Electrochim. Acta* – 2012 – V. 62 – P. 181-184.

279. Modestov A. D. Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: Experimental study / A. D. Modestov, D. V. Konev, A. E.

Antipov, M. M. Petrov, R. D. Pichugov, M. A. Vorotyntsev // *Electrochim. Acta* – 2018 – V. 259 – P. 655-663.

280. Bard A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* / A. J. Bard, L. R. Faulkner // NY: Wiley & Sons, 2001 – 482 p.

281. Savinell R. F. Theoretical performance of a hydrogen-bromine rechargeable SPE fuel cell / R. F. Savinell, S. D. Fritts // *J. Power Sources* – 1988 – V. 22 – P. 423-440.

282. Haynes W. M. *CRC handbook of chemistry and physics*. 95 ed. // CRC Press, 2014 – 2666 p.

283. Fleischmann M. The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions. Part 1. EC' and CE reactions / M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan // *J. Electroanal. Chem.* – 1984 – V. 177 – P. 97-114.

284. Mirčeski V. Surface catalytic mechanism in square-wave voltammetry / V. Mirčeski, R. Gulaboski // *Electroanalysis* – 2001 – V. 13 – P. 1326-1334.

285. Molina A. Analytical solution corresponding to the i/t response to a multipotential step for a catalytic mechanism // *J. Electroanal. Chem.* – 1998 – V. 443 – P. 163-167.

286. Denuault G. Development of the theory for the interpretation of steady state limiting currents at a microelectrode: EC' processes: first and second order reactions / G. Denuault, M. Fleischmann, D. Pletcher, O. R. Tutty // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1990 – V. 280 – P. 243-254.

287. Denuault G. Improvement to the equation for the steady state limiting currents at a microelectrode: EC' processes (1st and 2nd order reactions) / G. Denuault, D. Pletcher // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1990 – V. 280 – P. 243-254.

288. Ward K. R. Cyclic voltammetry of the EC' mechanism at hemispherical particles and their arrays: the split wave / K. R. Ward, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton // *J. Phys. Chem. C* – 2011 – V. 115 – P. 11204.

289. Lavagnini I. Digital simulation of steady state and non-steady state voltammetric responses for electrochemical reactions occurring at an inlaid microdisk electrode: Application to EC_{irr} , EC' and CE first-order reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1993 – V. 358 – P. 193-201.
290. Molina A. Square wave voltammetry for a pseudo-first-order catalytic process at spherical electrodes / A. Molina, C. Serna, F. Martinez-Ortiz // *J. Electroanal. Chem.* – 2000 – V. 486 – P. 9-15.
291. Molina A. Analytical theory of the catalytic mechanism in square wave voltammetry at disc electrodes / A. Molina, J. Gonzalez, E. Laborda, Y. Wang, et al // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011 – V. 13 – P. 16748-16755.
292. Tutty O. R. Second-order kinetics for steady state EC' reactions at a disc microelectrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1994 – V. 377 – P. 39-51.
293. Galceran J. Steady-state currents at inlaid and recessed microdisc electrodes for first-order EC' reactions // *J. Electroanal. Chem.* – 1999 – V. 476 – P. 132-147.
294. Cussler E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems // NY: Cambridge University Press , 2009 – 655 p.
295. Vorotyntsev M. A. Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC'') mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities / Vorotyntsev M. A., Antipov A. E., Konev D. V. // *Pure Appl. Chem.* – 2017 – V. 89 – P. 1429-1448.
296. Антипов А. Е. Электровосстановление бромат-аниона на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное исследование процессов ионного транспорта и реакции сопропорционирования / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев // *Электрохимия* – 2016 – Т. 52 – С. 1039-1047 [Antipov A. E. Electroreduction of bromate anion on inactive RDE under steady-state conditions: Numerical study of ion transport processes and comproportionation reaction / A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev // *Russ. J. Electrochem.* – 2016 – V. 52 – P. 925-932].

297. Воротынцев М. А. Медиаторное восстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях при больших плотностях тока / М. А. Воротынцев, А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев // Электрохимия – 2017 – Т. 53 – С. 1032-1045 [Vorotyntsev M. A. Mediator reduction of bromate anion at rotating disk electrode under steady-state conditions for high current densities / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // Russ. J. Electrochem. – 2017 – V. 53 – P. 919-931].

298. Антипов А. Е. Максимальная плотность тока при восстановлении бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде: асимптотическое поведение при больших толщинах диффузионного слоя / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев // Электрохимия – 2018 – Т. 54 – С. 214-223 [Antipov A. E. Maximum current density in the reduction of the bromate anion on a rotating disk electrode: asymptotic behavior at large thicknesses of the diffusion layer / A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev // Russ. J. Electrochem. – 2018 – V. 54 – P. 186-194].

299. Novel procedure towards approximate analytical description of bromate-anion reduction at rotating disk electrode under steady-state transport conditions / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // Electrochim. Acta – 2018 – V. 289 – P. 272-282.

300. Miyamoto H. Alkali metal halates, ammonium iodate and iodic acid // In Solubility data series, 30, A.S. Kertes (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1987 – p. 188.

301. Дамаскин Б. Б. Основы теоретической электрохимии / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий // М.: Высшая школа, 1978 – 239 стр.

302. Воротынцев М. А. Электровосстановление бромат-аниона в кислых растворах на неактивном вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях. Численное моделирование процесса в условиях избытка бромат-анионов по сравнению с протонами / М. А. Воротынцев, А. Е. Антипов, Ю. В. Толмачев, Е. М. Антипов, С. М. Алдошин // Доклады Академии Наук – 2016 – V. 468 – P. 37-43 [Vorotyntsev M. A. Electroreduction of bromate anion in acidic solutions on inactive rotating disc electrode under steady-state conditions: numerical modelling of the process with bromate-anions being in excess compared to

protons / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, Y. V. Tolmachev, E. M. Antipov, S. M. Aldoshin // *Doklady Chem.* – 2016 – V. 468 – P. 141-147].

303. Vorotyntsev M. A. Bromate electroreduction via autocatalytic redox mediation: EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime. Current limitation by proton transport / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // *Electrochim. Acta* – 2016 – V. 210 – P. 950-962.

304. Newman J. *Electrochemical systems* / J. Newman, K. E. Thomas-Alyea // NJ: John Wiley & Sons, 2004 – 669 p.

305. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California / D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, C. J. Ptacek, D. W. Blowes // *Env. Sci. Tech.* – 2000 – V. 34 – P. 254-258.

306. Konev D. V. Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC'') reaction mechanism / D. V. Konev, A. E. Antipov, M. M. Petrov, M. A. Shamraeva et al // *Electrochem. Comm.* – 2018 – V. 86 – P. 76-79.

307. Alves W. A. Dissociation and rate of proton transfer of HXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy / W. A. Alves, C. A. Tellez, S. O. Sala, P. S. Santos, et al // *J. Raman Spectrosc.* – 2001 – V. 32 – P. 1032-1036.

308. Bray W. C. The autocatalytic reduction of bromate by hydrogen peroxide in acid solution / W. C. Bray, P. R. Davis // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930 – V. 52 – P. 1427-1435.

309. Jencks W. P. General acid-base catalysis of complex reactions in water // *Chem. Rev.* – 1972 – V. 72 – P. 705-718.

310. Elmore K. L. Dissociation of phosphoric acid solutions at 25 °C / K. L. Elmore, J. D. Hatfield, R. L. Dunn, A. D. Johnes // *J. Phys. Chem.* – 1965 – V. 69 – P. 3520-3525.

311. Дамаскин Б. Б. *Электрохимия* / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина // М.: «КолосС», 2006 – 337 стр.

312. Vorotyntsev M. A. Reduction of bromate anion via autocatalytic redox-mediation by Br_2/Br^- redox couple. Theory for stationary 1D regime. Effect of different Nernst layer thicknesses for reactants / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // J. Electroanal. Chem. – 2016 – V. 779 – P. 146-155.

313. Vorotyntsev M. A. Generalized Nernst layer model: application to bromate anion electroreduction and theory for the stationary 1D regime of proton transport limitations / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // ChemElectroChem – 2016 – V. 3 – P. 2227-2242.

314. Антипов А. Е. Обобщенная модель слоя Нернста для конвективно-диффузионного транспорта. Численное решение для электровосстановления бромат-аниона на неактивном вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев // Электрохимия – 2017 – Т. 53 – С. 1239-1247 [Antipov A. E. Generalized Nernst layer model for convective-diffusion transport. Numerical solution for bromide ion electroreduction on inactive rotating disk electrode under steady state conditions / A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev // Russ. J. Electrochem. – 2017 – V. 53 – P. 1100-1108].

315. Антипов А. Е. Обобщение модели слоя Нернста для учета различных коэффициентов диффузии компонентов системы при восстановлении бромата при стационарном одномерном режиме. Лимитирование тока транспортом протонов / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев, Ю. В. Толмачев, Е. М. Антипов, С. М. Алдошин // Доклады Академии Наук – 2016 – V. 471 – P. 312-316 [Antipov A. E. Generalization of the Nernst layer model to take into account the difference in diffusivity between the components of the system in bromate reduction in steady-state one-dimensional mode: Current limiting by proton transport / A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev, Y. V. Tolmachev, E. M. Antipov, S. M. Aldoshin // Doklady Phys. Chem. – 2016 – V. 471 – P. 185-189].

316. Vorotyntsev M. A. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theory of steady-state convective-diffusion transport /

M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // *Electrochim. Acta* – 2017 – V. 246 – P. 1217-1229.

317. Антипов А. Е. Восстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях при избытке протонов: численное решение уравнений конвективной диффузии при одинаковых коэффициентах диффузии компонентов / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев // *Электрохимия* – 2018 – Т. 54 – С. 73-817 [Antipov A. E. Bromate anion reduction at rotating disk electrode in steady state under excess of protons: numerical solution of the convective diffusion equations at equal diffusion coefficients of components / A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev // *Russ. J. Electrochem.* – 2018 – V. 54 – P. 62-69].

318. Vorotyntsev M. A. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-diffusion transport for excess of bromate ions compared to protons / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // *Electrochim. Acta* – 2018 – V. 261 – P. 113-126.

319. Komorsky-Lovric S. Square-wave voltammetry at spherical and disk microelectrodes as a function of electrode radius and frequency / S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, A. M. Bond // *Electroanalysis* – 1993 – V. 5 – P. 29-40.

320. Amatore C. Equivalence between microelectrodes of different shapes: Between myth and reality / C. Amatore, B. Fosset // *Anal. Chem.* – 1996 – V. 68 – P. 4377-4388.

321. Oldham K. B. Comparison of voltammetric steady states at hemispherical and disc microelectrodes / K. B. Oldham, C. G. Zoski // *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.* – 1988 – V. 256 – P. 11-19.

322. Vorotyntsev M. A. Bromate electroreduction from acidic solution at spherical microelectrode under steady-state conditions: Theory for the redox-mediator autocatalytic (EC^{''}) mechanism / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov // *Electrochim. Acta* – 2017 – V. 258 – P. 544-553.

323. Mussini T. Standard potentials in aqueous solutions / T. Mussini, P. Longhi // NY: IUPAC, Marcel Dekker, 1985 – 5 p.

324. Nonobe Y. Development of the fuel cell vehicle Mirai // *EEJ T. Electr. Electr.* – 2017 – V. 12 – P. 5-9.
325. Vorotyntsev M. A. One-dimensional model of steady-state discharge process in hydrogen-bromate flow battery / M. A. Vorotyntsev, A. E. Antipov, Y. V. Tolmachev // *Electrochim. Acta* – 2016 – V. 222 – P. 1555-1561.
326. Modestov A. D. A hydrogen–bromate flow battery for air-deficient environments / A. D. Modestov, D. V. Konev , A. E. Antipov, O. V. Tripachev et al // *Energy. Tech.* – 2017 – V. 6 – P. 242-245.
327. Антипов А. Е. Устройство испытательной ячейки / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев, Д. В. Конев, М. М. Петров, Р. Д. Пичугов // патент РФ 181456, 2018.
328. Barton K. Gas diffusion backing for fuel cells / K. Barton, S. Banerjee // *U. S. Pat.* 6,733,915, 2004.
329. Goor-Dar M. Study of hydrogen redox reactions on platinum nanoparticles in concentrated HBr solutions / M. Goor-Dar, N. Travitsky, E. Peled // *J. Power Sources* – 2012 – V. 197 – P. 111-115.
330. Will F. G. Bromine diffusion through Nafion® perfluorinated ion exchange membranes // *J. Electrochem Soc.* – 1979 – V. 126 – P. 36-43.
331. Tucker M. C. Optimization of electrode characteristics for the Br₂ / H₂ redox flow cell / M. C. Tucker, K. T. Cho, A. Z. Weber, G. Lin, et al // *J. Appl. Electrochem.* – 2015 – V. 45 – P. 11-19.
332. Bard A. J. Standard potentials in aqueous solution // NY: Routledge, 2017 – p. 848.
333. Воротынцев М. А. Броматная реакция на вращающемся дисковом электроде: новый метод получения приближенных аналитических решений при стационарном режиме / М. А. Воротынцев, А. Е. Антипов, М. М. Петров, Р. Д. Пичугов и др. // Доклады Академии Наук – 2018 – Т. 483 – С. 48-52 [Vorotyntsev M. A. Bromate reaction at rotating disc electrode: new method to obtain approximate analytical solution at steady-state conditions / M. A. Vorotyntsev,

A. E. Antipov, M. M. Petrov, R. D. Pichugov et al // Doklady Phys. Chem. – 2018 – V. 483 – P. 256-260].

334. Петров М. М. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе сернокислого раствора бромида натрия / М. М. Петров, П. А. Локтионов, Д. В. Конев, А. Е. Антипов и др. // Электрохимия – 2019 – Т. 55 – С. 95-105 [Petrov M. M. Evolution of the anolyte composition during electrolysis of a sodium bromide sulphate solution / M. M. Petrov, P. A. Loktionov, D. V. Konev, A. E. Antipov et al // Russ. J. Electrochem. – 2018 – V. 54 – P. 1233-1242]

335. Petrov M. M. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition / M. M. Petrov, D. V. Konev, V. V. Kuznetsov et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2019. — Vol. 836. — P. 125–133.

БЛАГОДАРНОСТИ

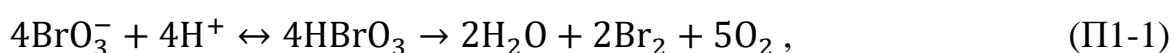
Автор выражает глубокую признательность доктору физико-математических наук, профессору Михаилу Алексеевичу Воротынцеву, доктору химических наук, профессору Виталию Владимировичу Кузнецову, кандидату химических наук Юрию Вячеславовичу Толмачеву, кандидату химических наук Александру Давидовичу Модестову и кандидату химических наук Дмитрию Владимировичу Коневу за помощь в работе и ценные идеи.

С великой благодарностью данная работа посвящается моему отцу Евгению Михайловичу Антипову.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Исследование стабильности бромат-ионов в сильноокислых растворах

Перспективы использования броматной системы в сильноокислых растворах критически зависят от ее стабильности по отношению к химическому разложению бромат-аниона. Так как при таких рН анионы промежуточных валентностей (BrO^- , BrO_2) неустойчивы, а бромид-анион быстро подвергается реакции конпропорционирования, окончательными продуктами разложения являются бром и кислород:



Исследование скорости этого процесса в зависимости от состава раствора, прежде всего от его рН, представляет интерес на трех принципиально различающихся масштабах времени:

- 1) стабильность растворов бромата на интервале в недели/месяцы/годы важна для практических применений системы в плане ее долговременного хранения в резервуаре;
- 2) стабильность на масштабе нескольких часов/дней важна для планирования экспериментальных исследований этой системы, в частности, в рамках данной работы;
- 3) стабильность на протяжении секунд/минут является существенной для оценки временного интервала, в течение которого образованный смешанный раствор бромата и кислоты должен прореагировать внутри разрядной ячейки.

Основное внимание в работе уделено временным масштабам 2 и 3, поскольку разложение бромата на продолжительных периодах времени заведомо может быть предотвращено при использовании нейтрального рН раствора, что также подтверждается термодинамическими расчетами [332-334].

Концентрация брома в растворе часто определяется электрохимически, например, по предельному току его восстановления. Однако такой метод

невозможен в присутствии высоких концентраций бромата, так как восстановление брома также сопровождается восстановлением бромата.

Поэтому в качестве основного метода контроля концентрации брома в растворе использовалась спектроскопия в УФ-видимом диапазоне [267], поскольку это вещество в водном растворе обладает характерной полосой поглощения с максимумом в районе 400 нм.

В серии калибровочных экспериментов приготавливались смешением водные растворы, содержащие $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + x \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBr}$, где количество добавляемого бромида изменялось от $x = 5$ до $x = 20$. Ввиду быстрой реакции конпропорционирования и избытка бромата образовывались растворы с концентрациями брома от 3 до 12 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$.

На рис. П1-1а показаны экспериментальные результаты при добавлении $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBr}$ в смешанный раствор, что отвечает $6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Br}_2$ после протекания реакции, а также данные для растворов отдельных компонентов в тех же концентрациях. Серная кислота и бромид не поглощают заметно в интервале длин волн выше 250 нм, тогда как в спектре бромата имеется быстро возрастающая ветвь в области ниже 320 нм, которая делает невозможным измерения в таком растворе в интервале ниже 260 нм.

Таким образом, в области длин волн более 320 нм не поглощает ни одно из этих веществ, так что наблюдаемая полоса с максимумом при 392 нм относится к бромю.

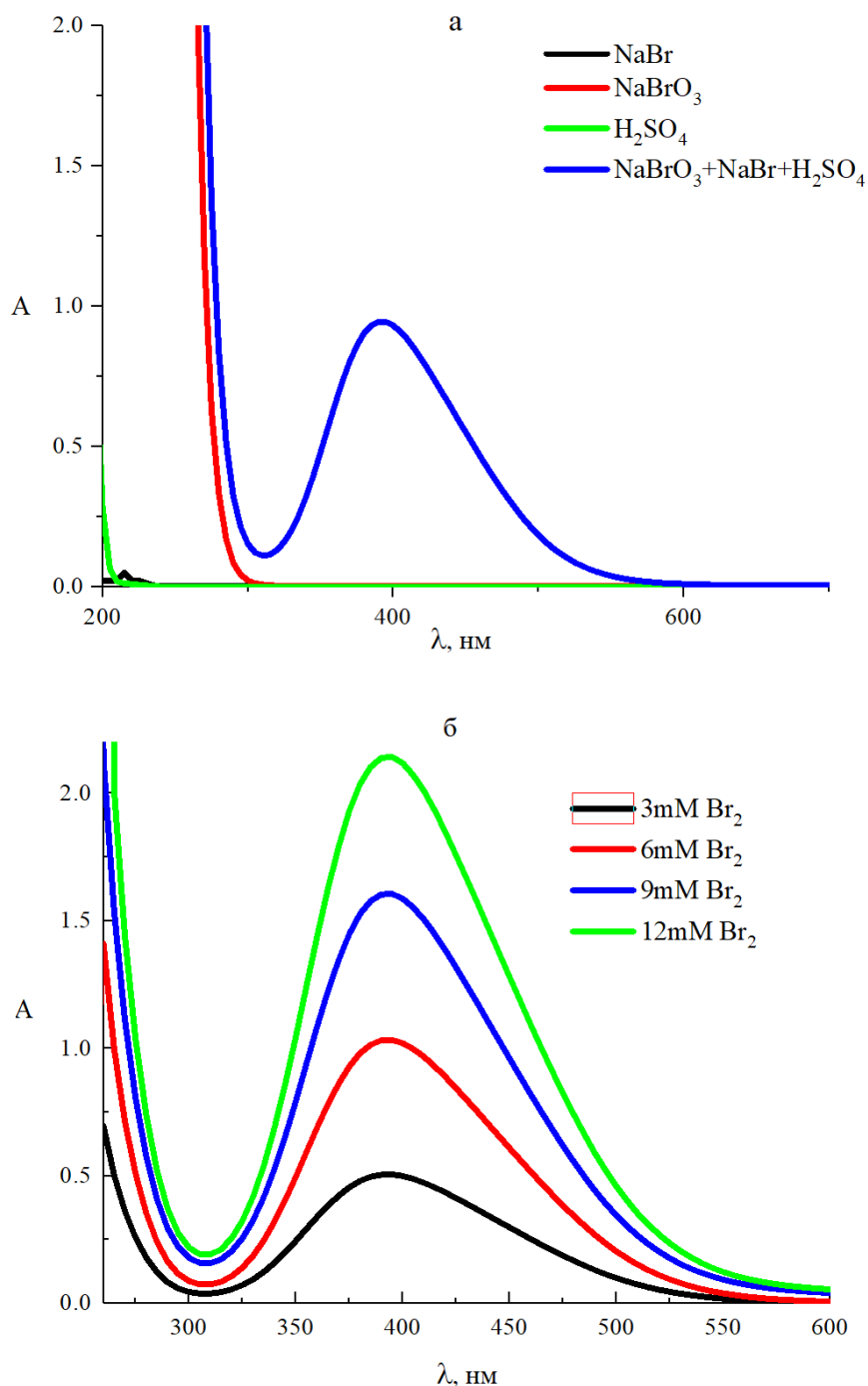


Рис. П1-1 – (а) Спектр поглощения водного раствора (синяя линия), образующегося смешением растворов бромата, серной кислоты и бромида (конечные концентрации: соответственно, 1 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 1 моль · л⁻¹ H₂SO₄ + 10 ммоль · л⁻¹ NaBr). Даны также спектры чистых растворов указанных веществ в тех же концентрациях. (б) Спектры смешанных растворов в интервале 260 – 600 нм для серии смешанных растворов с концентрациями брома от 3 до 12 ммоль · л⁻¹. Длина оптического пути – 1 см.

Приложение 1

Указанное отнесение полосы к спектру брома согласуется с ее зависимостью от концентрации этого реагента в растворе (рис. П1-1б), причем, как видно из рис. П1-2а, максимальное поглощение (при 394 нм) пропорционально этой концентрации. Вывод об отсутствии других поглощающих компонентов раствора следует из анализа нормированных спектров, представленных на рис. П1-2б, которые совпадают между собой в пределах разброса данных (обусловленным погрешностью процедуры приготовления растворов заданных концентраций) во широком интервале от 270 до 600 нм, который включает не только саму полосу, но и быстро возрастающую ветвь при длинах волн короче 310 нм.

Величина экстинкции при 394 нм (около $170 \text{ (ммоль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{ см}^{-1}$) согласуется с литературными данными. Поглощению на уровне 0.01 отвечает концентрация брома порядка $0.06 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, таким образом, данный метод контроля параметра является достаточно чувствительным.

Для исследования устойчивости бромат-аниона в серной кислоте (где при высоких концентрациях кислоты неизбежно образуется и некоторое количество недиссоциированной бромноватой кислоты HBrO_3 , см. реакцию (П1-1) выше) измерялись спектры смешанных растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ бромата натрия и серной кислоты (для ее различных концентраций) как сразу после смешения, так и после выдержки (через каждые 10 минут). Так как для всего изученного интервала концентраций кислоты не наблюдалось быстрого образования значительных количеств брома, выбор конкретной процедуры смешения растворов (какой из растворов приливать и с какой скоростью, чтобы минимизировать контакт с броматом значительно более концентрированной кислоты, чем изучаемая в эксперименте) не играл существенной роли.

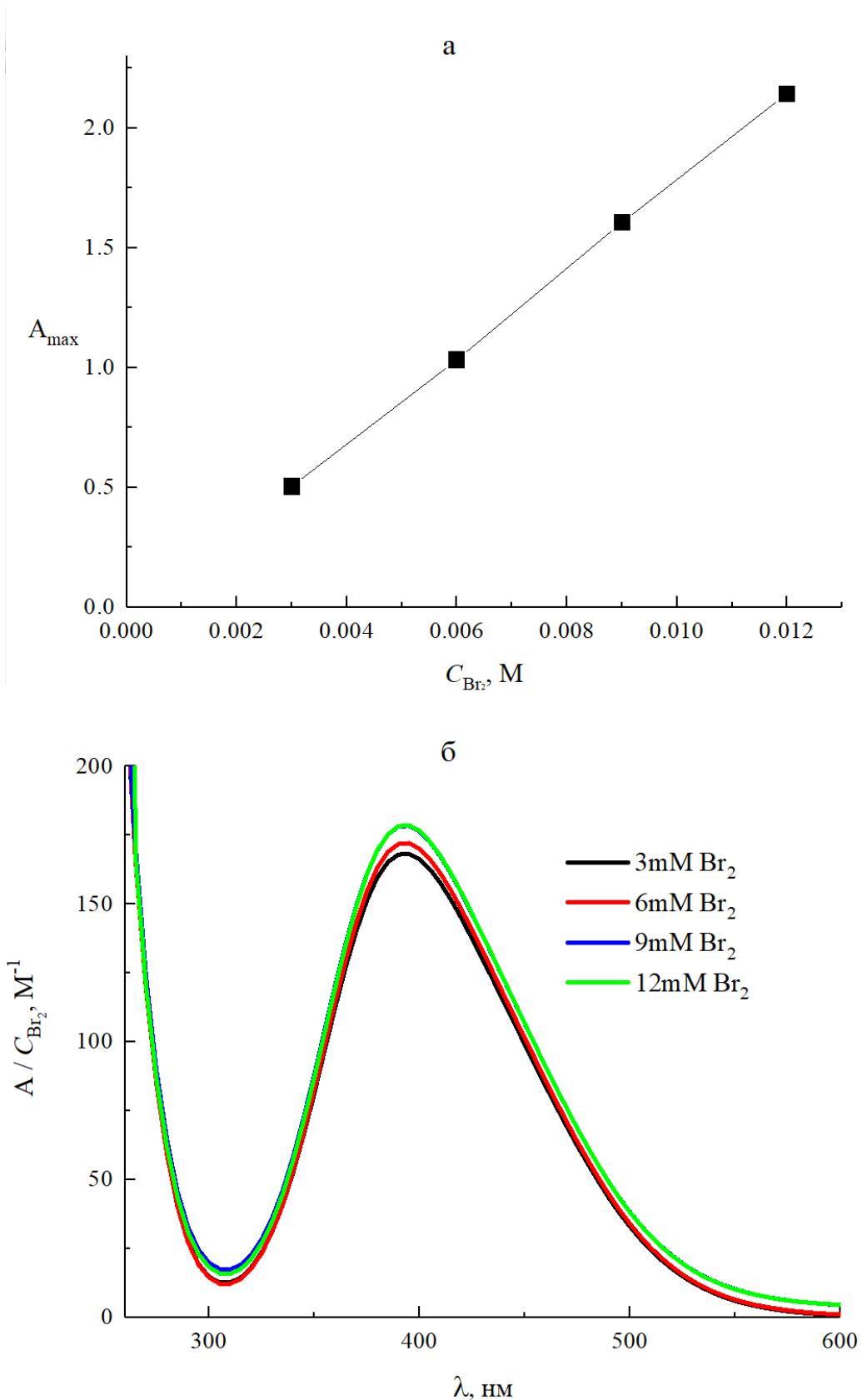


Рис. П1-2 – (а) Зависимость поглощения в максимуме полосы (394 нм) от концентрации брома, (б) Нормированные спектры поглощения: поглощение при каждой длине волны нормировано на концентрацию брома.

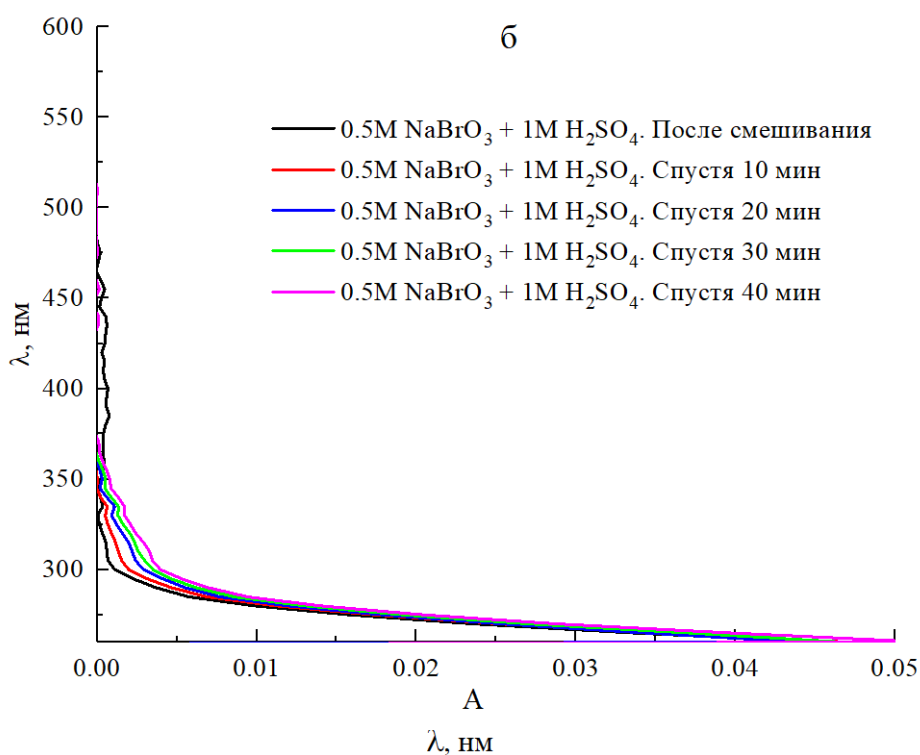
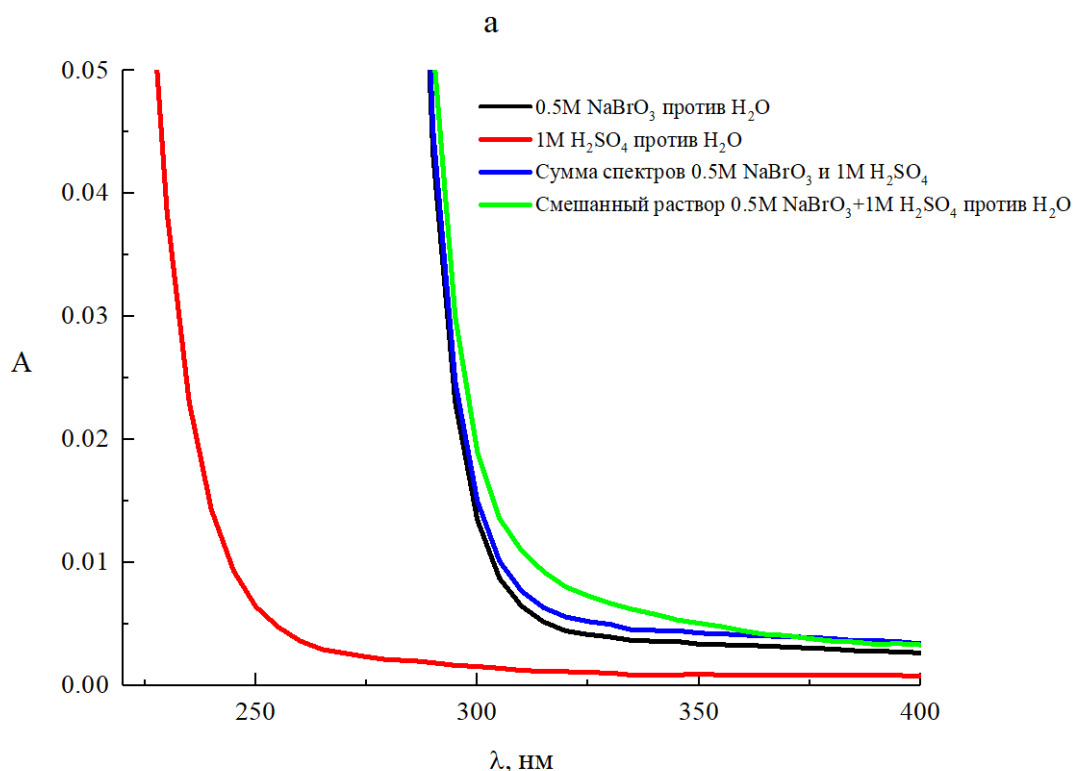


Рис. П1-3 – (а) Спектры водных растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3$, $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, суммы их спектров, а также спектр смешанного раствора сразу после смешивания, а также арифметической суммы спектров бромата и кислоты. (б) Спектр смешанного раствора в различные моменты времени: сразу после смешивания, далее через каждые 10 минут.

На рис. П1-3а показаны спектры "чистых" растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ бромата и $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ кислоты, арифметической суммы этих спектров, а также спектр соответствующего смешанного раствора непосредственно после смешивания. Последний несколько отличается от суммы спектров компонентов (на уровне тысячных), причем это различие практически отсутствует в области поглощения брома. На рис. П1-3б показана эволюция спектра смешанного раствора во времени. Увеличение поглощения происходит в основном в области длин волн короче 350 нм и его интенсивность находится на уровне тысячных.

Поэтому можно сделать вывод, что разложение бромата в растворе $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ почти не происходит, по крайней мере на временном интервале порядка часа.

Как видно из данных на рис. П1-4а, тот же вывод можно сделать и для раствора $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Хотя ветвь интенсивного поглощения в области длин волн короче 300 нм заметно передвинулась вправо, отсутствует увеличение поглощения в области около 400 нм , отвечающей растворенному бром. Что касается сдвига коротковолновой ветви поглощения, то этот эффект может быть связан с существенным увеличением концентрации недиссоциированной кислоты HBrO_3 из-за сдвига pH в отрицательную сторону.

Изменение спектра смешанного раствора с увеличением концентрации серной кислоты становится еще сильнее для $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора, в котором полоса поглощения небольшой интенсивности наблюдается в течение часа после смешения растворов, а после выдержки в течение суток концентрация брома возросла примерно до $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ концентрации (рис. П1-4б).

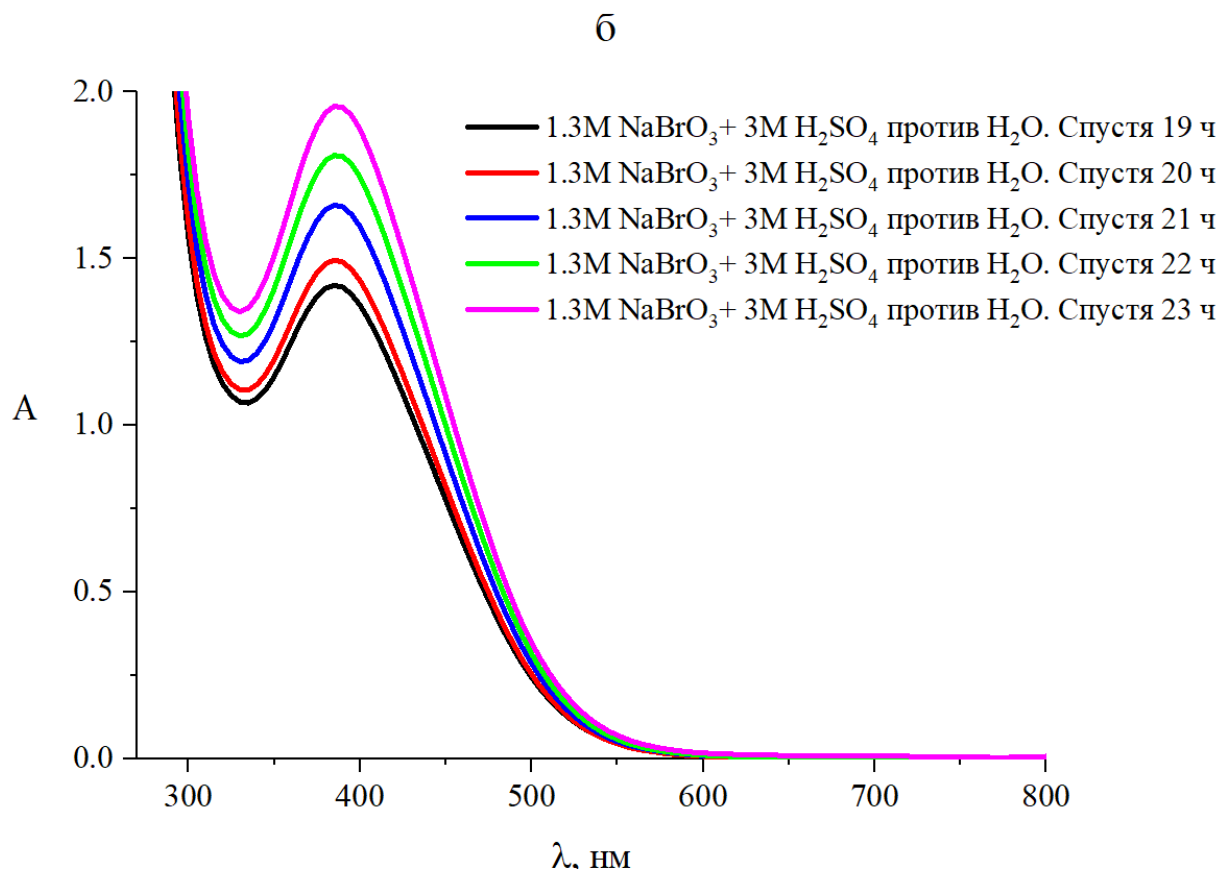
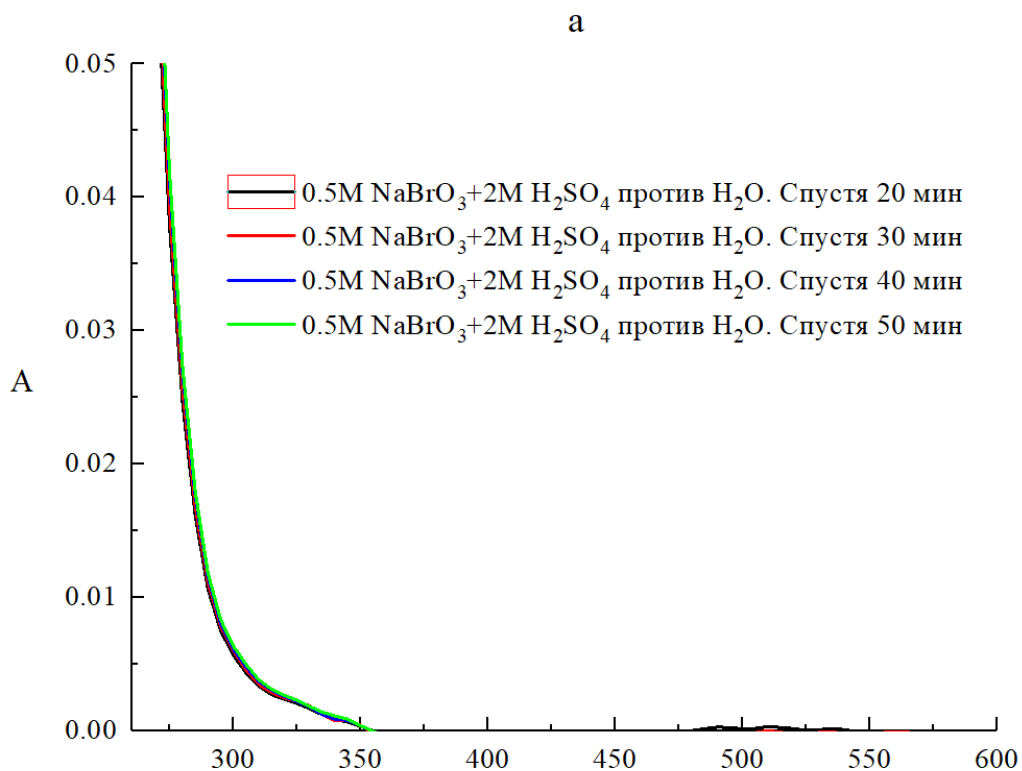


Рис. П1-4 – (а) Эволюция спектра смешанного водного раствора 0.5 моль · л⁻¹ NaBrO₃ + 2 моль · л⁻¹ H₂SO₄ в различные моменты времени (через каждые 10

минут); (б) спектры смешанного водного раствора $1.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ после выдержки в течение 19 – 23 часов после смешения.

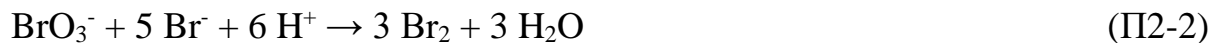
Из совокупности представленных данных был сделан вывод, что эксперименты по исследованию восстановления бромат-аниона в кислой среде на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) и на микроэлектродах при стационарных условиях (требующие длительных измерений) следует проводить в растворах серной кислоты концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и ниже, тогда как для реальных проточных систем в качестве верхнего предела по кислоте можно выбрать величину $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Максимальная плотность тока при восстановлении бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде асимптотическое поведение при больших толщинах диффузионного слоя

Несмотря на то, что прямая реакция электровосстановления аниона BrO_3^- без существенного перенапряжения на углеродном электроде не идет, его превращение может быть реализовано путем медиаторного окислительно-восстановительного катализа, основанного на обратимой паре Br_2/Br^- , в сочетании с реакцией конпропорционирования между BrO_3^- и Br^- внутри раствора, дающей вновь Br_2 . Таким образом реализуется следующий каталитический цикл, состоящий из обратимой гетерогенной реакции окисления-восстановления, протекающей на электроде



и необратимой (при достаточной кислотности раствора) гомогенной реакции конпропорционирования в пределах кинетического слоя у поверхности электрода



За каждую итерацию цикла реакций (П2-1) и (П2-2) количество компонентов медиаторной пары Br_2/Br^- увеличивается в 6/5 раз вблизи электрода, что и делает механизм автокаталитическим при определенных условиях.

Для выявления этих условий была предложена аналитическая теория (см. главу 3), которая основывается на модели неподвижного диффузионного слоя Нернста толщины z_d , расположенного вблизи поверхности электрода, внутри которого перенос вещества происходит только за счет диффузионного транспорта. За пределами диффузионного слоя концентрации реагентов

постоянны и равны объемным значениям, причем бром в объеме раствора содержится в следовых количествах по сравнению с другими реагентами. Также в рамках теории предполагается, что гомогенная реакция (П2-2) протекает как внутри диффузионного слоя, так и вне его, т.е. в объеме раствора, если этот слой относительно тонок и бромид-анионы могут покинуть диффузионный слой, если скорость химической реакции недостаточно велика. При условии, что в объеме раствора бромат находится в избытке по сравнению с бромид-анионом, а проходящий через систему ток невелик, можно пренебречь изменением концентрации бромата внутри диффузионного слоя и рассчитать "толщину кинетического слоя (для слабых токов)" z_k , внутри которого образовавшийся на электроде бромид-анион успевает прореагировать с бромат-анионом по реакции (П2-2). При сильных токах это приближение постоянства концентрации бромат-аниона перестает быть справедливым, и толщина кинетического слоя при прохождении тока плотности j (z_{kj}) может значительно превышать z_k в зависимости от величины тока j , протекающего в системе.

Образовавшийся в результате реакции (П2-2) Br_2 частично диффундирует обратно к электроду, где согласно реакции (П2-1) восстанавливается до Br^- , частично – в объем раствора, то есть перестает участвовать в цикле реакций (П2-1) и (П2-2). Соотношение между этими потоками определяется отношением $\chi_{dk} \equiv z_d / z_k$ для толщин диффузионного и кинетического слоев, которое представляет собой основной параметр системы.

Если кинетический слой достаточно тонкий по сравнению с диффузионным ($z_k \ll 1/6 z_d$), то ступенчатое наложение тока j после релаксации системы при нулевом токе, приводит сначала к превращению имевшегося в системе брома на электроде в Br^- , диффузии Br^- от поверхности

электрода и его реакции с BrO_3^- в пределах кинетического слоя толщины z_k с образованием увеличенного в $6/5 = 1.2$ раза количества Br_2 , который снова вступает в медиаторный цикл реакций (П2-1) и (П2-2). Такое накопление компонентов Br_2 и Br^- внутри кинетического слоя происходит до тех пор, пока диффузионный поток брома через диффузионный слой в объем раствора не достигнет $1/5$ от потока брома к поверхности электрода. Достигнутые в результате этого процесса стационарные количества Br_2 и Br^- внутри кинетического слоя зависят от пропускаемого тока j , а также параметров системы.

Для краткости бромат-анион BrO_3^- , бромид-анион Br^- и бром Br_2 обозначим как А, В и С. При выполнении указанного выше условия для толщин диффузионного и кинетического слоев ($z_k \ll 1/6 z_d$) система способна пропускать в стационарных условиях очень большие токи – сопоставимые с предельным диффузионным током бромата j_A^{lim} (т.е. на уровне нескольких $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$) - за счет накопления в кинетическом слое высоких концентраций С и В реагентов. При таких сильных токах концентрация бромат-анионов внутри кинетического слоя может очень сильно уменьшаться из-за его транспортных ограничений, что приводит к соответствующему увеличению толщины кинетического слоя от z_k (при слабых токах) до существенно большей толщины z_{kj} , зависящей от плотности тока j .

Согласно аналитической оценке (см. главу 3), в пределе тонкого кинетического слоя наиболее интересная с прикладной точки зрения величина – максимально достижимый в системе катодный ток j^{max} – в 1.2 раз *превышает* предельный диффузионный ток бромата через диффузионный слой $j_A^{\text{lim}} = 5 F D_A A^0 / z_d$ (где A^0 - объемная концентрация бромат-аниона, D_A - его коэффициент диффузии), т.е. дается формулой $6 F D_A A^0 / z_d$, что *формально* совпадает с величиной предельного диффузионного тока при переходе

бромат-аниона А в бромид-анион В, если бы такая реакция была бы возможна. Однако указанное увеличение максимального тока j^{\max} вовсе не связано с получением В на этой стадии процесса в качестве *окончательного* продукта: при наличии избытка А в объеме раствора конечным продуктом превращения может быть только бром С, так что брутто-процесс является 5-электронным на один А. Дополнительный множитель $6/5 = 1.2$ в формуле для максимального тока j^{\max} появляется за счет знаменателя - из-за уменьшения толщины области перепада концентрации бромат-аниона до $z_d - z_{kj}$ по сравнению с z_d , так как бромат-анион вступает в реакцию (П2-2) не на поверхности электрода, а внутри кинетического слоя толщины z_{kj} . При выборе координаты $z = z_{kj}$ в качестве точечного источника брома по реакции (П2-2) и его низкой концентрации в объеме раствора по сравнению с его концентрацией внутри кинетического слоя отношение толщин z_d и $z_d - z_{kj}$ как раз дает фактор увеличения максимального тока 1.2.

Однако такая интерпретация позволяет получить лишь *качественное* объяснение эффекта увеличения максимального тока, поскольку бромат-анионы могут потребляться во всех точках кинетического слоя, что приводит к неопределенности этого численного множителя. Поэтому в данном разделе поставлена цель выяснить, к какой численной величине стремится отношение j^{\max} / j_A^{\lim} для больших величин параметра $x_{dk} \equiv z_d / z_k$. Заметим, что эта область значений x_{dk} отвечает как предельно большим толщинам диффузионного слоя z_d (при фиксированной толщине z_k), так и предельно большим значениям константы скорости реакции (П2-2) (при фиксированной толщине слоя z_d).

Для нахождения указанного фактора нами ранее был предложен численный алгоритм [294], выполненный на языке FORTRAN и позволяющий провести оценку максимального катодного тока j^{\max} на основе итерационной процедуры подбора этой величины. В рамках алгоритма ток j выступал в

качестве заданного параметра, постепенно увеличивая который, на каждой итерации оценивалась величина концентрации брома на электроде у поверхности электрода ($z = 0$). Как только она обращалась в нуль, полученная величина j считалась равной j^{\max} . Однако для предельного случая тонкого кинетического слоя ($z_k \ll z_d$) этот алгоритм продемонстрировал нестабильное поведение уже для случая $x_{dk} \equiv z_d / z_k > 40$, когда отношение токов j^{\max} / j_A^{\lim} еще не выходит на постоянное предельное значение. Можно однозначно сделать вывод, что величина этого отношения становится более 1.0 (что подтверждает указанный выше эффект "более тонкого диффузионного слоя для бромата"), но остается неясным, приближается ли она точно к 1.20 или к другому значению.

Поэтому было проведено численное решение той же проблемы, сформулированной в главе 3, с использованием пакета COMSOL Multiphysics [295]. Было установлено, что с его помощью можно проводить расчеты как для профилей концентраций в гальваностатическом режиме (т.е. при заданной величине плотности тока j), так и непосредственно для максимального тока j^{\max} при заданных значениях параметров системы, в частности, основного параметра x_{dk} . Проведенный анализ позволил не только вычислить поведение величины отношения токов j^{\max} / j_A^{\lim} для очень больших значений параметра x_{dk} , но и продемонстрировать закономерности для профилей концентрации основных реагентов системы в очень широком интервале значений этого параметра. Постановка задачи и процедура обезразмеривания совпадают с главой 3 (раздел 3.2.1), поэтому здесь опущены.

Поставленная задача была решена с помощью пакета COMSOL Multiphysics. Данный комплекс программ представляет собой среду моделирования, имеющую мощный инструментарий для численного анализа физико-химических процессов, описываемых математическими моделями.

Для решения поставленной задачи был использован прямой метод из семейства мультифронтальных решателей MUMPS, имеющегося в составе программного пакета. Этот метод позволяет эффективно решить поставленную задачу для профилей концентрации основных реагентов системы при условии задания начальных приближений указанных профилей. В качестве таких приближений для каждого из профилей концентрации были использованы аналитические выражения для профилей концентрации, найденные в главе 3 для случая малых токов, а также режима тонкого кинетического слоя.

В результате численного анализа была проведена оценка величины максимально возможного в системе катодного тока $j = j^{\max}$ ($J = J^{\max}$) в зависимости от $x_{dk} \equiv z_d / z_k$, в том числе и для не исследованного ранее предела очень больших величин параметра x_{dk} (см. рис. П2-1).

Если толщина кинетического слоя превышает или сопоставима с толщиной диффузионного слоя ($x_{dk} < 1$), то получаемые в результате гетерогенной реакции (П2-1) на электроде бромид-анионы диффундируют в объем раствора, практически не участвуя в реакции (П2-2). В системе не возникает автокаталитического эффекта накопления компонентов редокс-пары, а электрохимический процесс в стационарном режиме лимитируется только диффузионным транспортом брома из объема к электроду. Как следствие, максимальный ток j^{\max} не превышает предельного диффузионного тока для процесса перехода бромида в бром (без участия бромат-анионов), что для безразмерного максимального тока J^{\max} означает ограничение величиной J_{CA} , определяемой отношением объемных концентраций брома и бромата.

С увеличением толщины диффузионного слоя по сравнению с толщиной кинетического слоя ($1 < x_{dk} < 6$) происходит перераспределение равновесных диффузионных потоков реагентов, и все меньшая доля брома, образующегося

в результате реакции (П2-2), уходит в объем раствора, а все больше брома возвращается к электроду и участвует в реакции (П2-1), приводящей к накоплению в приэлектродной области компонентов редокс-пары по автокаталитическому механизму. Тем не менее вплоть до величины $x_{dk} \approx 6$ автокаталитический эффект проявляется не очень сильно, и величина максимального тока остается пропорциональной J_{CA} , что означает уменьшение максимального тока j^{\max} вместе с объемной концентрацией брома C^0 при его малых добавках.

Лишь в области $x_{dk} \geq 6$ автокаталитический эффект становится определяющим фактором для величины протекающего в системе максимального тока j^{\max} (J^{\max} в безразмерной форме), который постепенно приближается к своему предельному значению, слегка превышающему $1.2 j_A^{\lim}$ (т.е. к значению 1.2 для J^{\max}). В этой области максимальный ток J^{\max} слабо зависит от малого параметра J_{CA} (при остальных фиксированных параметрах), т.е. от объемной концентрации брома C^0 . Вставка на рис. П2-1 показывает поведение безразмерной плотности тока J^{\max} при его приближении к предельному значению для двух различных значений параметра J_{CA} .

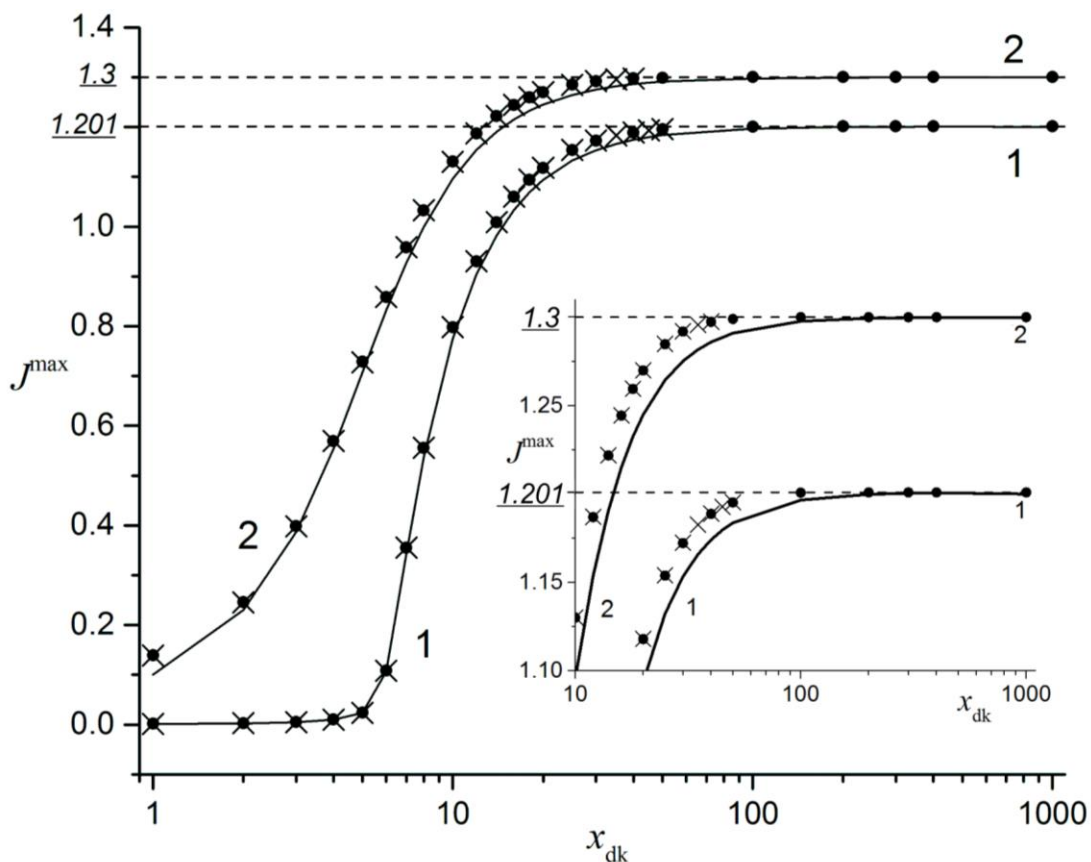


Рис. П2-1 – Зависимость плотности безразмерного максимального тока J^{\max} от отношения толщин диффузионного и кинетического (при малых токах) слоев x_{dk} . Сплошные кривые отвечают аналитическому расчету (см главу 3) для $J_{CA} = 10^{-3}$ (кривая 1) и 10^{-1} (кривая 2), символами представлены численные результаты, полученные с помощью Fortran алгоритма (крестики) и с помощью пакета COMSOL (точки) для соответствующего значения J_{CA} . На основном графике представлен общий вид полученных зависимостей, на вставке – предел очень больших значений параметра x_{dk} , где горизонтальными штриховыми линиями показаны ожидаемые предельные величины для J^{\max} .

Рис. П2-1 дает также сопоставление результатов расчета по трем различным методам. Результаты двух численных методов демонстрируют совпадение результатов для всей области значений параметра x_{dk} , где такие

расчеты удалось провести для обоих методов, что доказывает корректность обоих использованных алгоритмов. Более неожиданным является очень хорошее согласие между численными (точки на рис. П2-1) и приближенными аналитическими (сплошные кривые на рис. П2-1) расчетами. Если для области малых значений безразмерного максимального тока J^{\max} такая близость может быть обоснована аналитически, то в области сильных токов уже было обнаружено существенное расхождение профилей концентрации при приближенных аналитических и численных расчетах (см. также ниже). Тем не менее приближенные кривые для максимального тока (Рис. П2-1) отличаются от численных расчетов не более, чем на 2% даже в этой области сильных токов, причем различие предсказаний практически исчезает после выхода максимального тока на предельное значение. Причина таких адекватных предсказаний теории, основанной на приближении "тонкого кинетического слоя", подробно описана в главе 3.

Для каждого значения x_{dk} и соответствующего ему значения максимального тока J^{\max} новым методом численного расчета были получены профили концентраций основных реагентов системы внутри диффузионного слоя Нернста. Ниже показано, как меняется форма безразмерных профилей концентрации $b_a(y)$ для бромид-аниона Br^- , $a(y)$ для бромат-аниона BrO_3^- и брома Br_2 при увеличении параметра x_{dk} . Во всех этих расчетах использовался безразмерный параметр $J_{CA} = 10^{-3}$, что отвечает условию малости объемной концентрации брома C° , по отношению к объемной концентрации бромат-аниона A° примерно на 3 порядка величины: $C^\circ \ll A^\circ$.

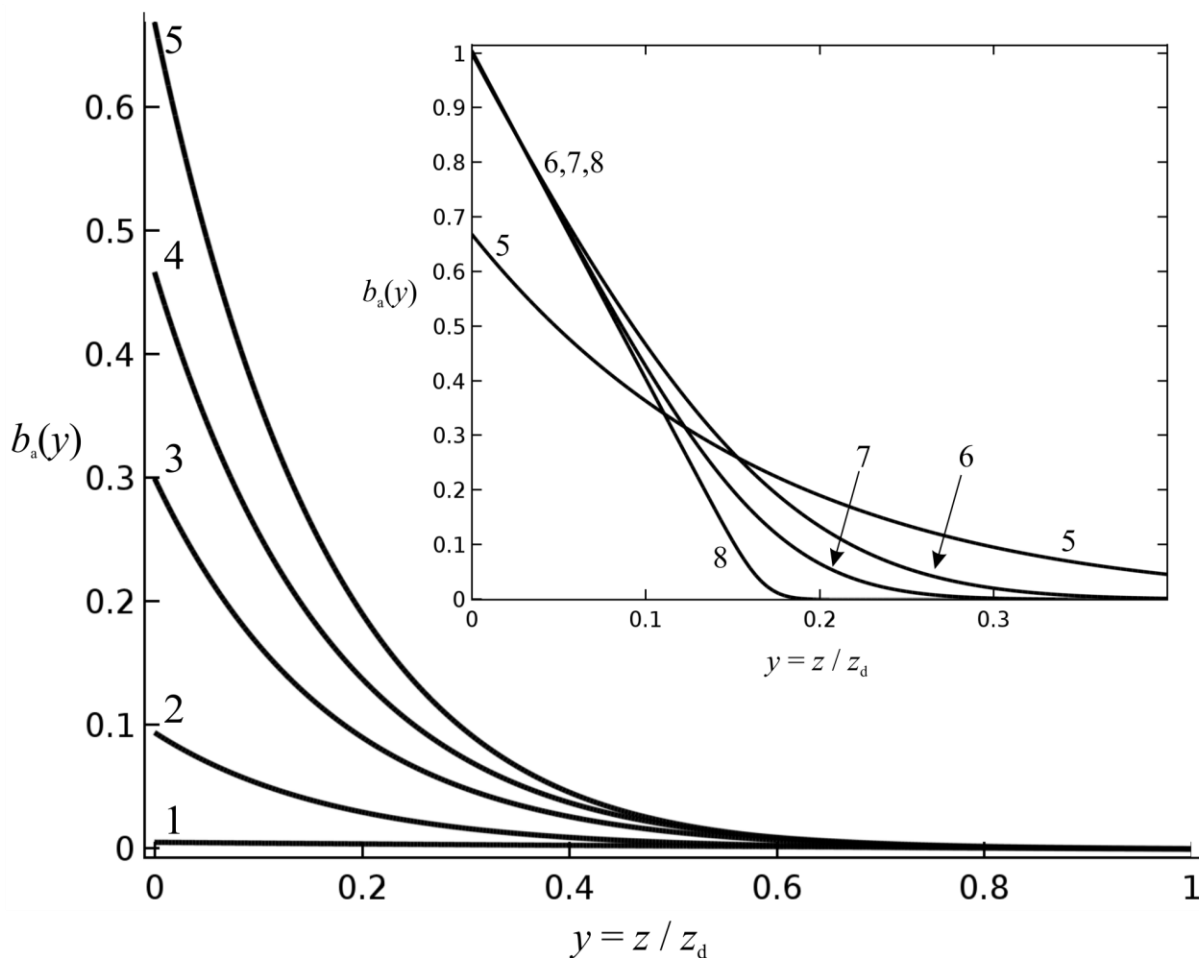


Рис. П2-2 – Безразмерные профили концентрации $b_a(y)$ для бромида Br^- при различных значениях параметра x_{dk} для соответствующих значений безразмерного максимального тока J^{\max} . Численные расчеты проведены при $J_{CA} = 10^{-3}$ и $x_{dk} = 1$ (кривая 1), 6 (кривая 2), 7 (кривая 3), 8 (кривая 4), 10 (кривая 5), 50 (кривая 6), 100 (кривая 7), 1000 (кривая 8). На основном графике представлены кривые 1-5 для $x_{dk} \leq 10$, на вставке – кривые 5-8, иллюстрирующие изменение профиля концентрации при больших значениях x_{dk} .

Как видно из профилей концентрации $b_a(y)$ (индекс a здесь и далее обозначает обезразмеривание профилей на величину объемной концентрации

А реагента) для бромид-аниона Br^- (рис. П2-2), она во всех случаях монотонно спадает при удалении от электрода. При малых и умеренных значениях параметра x_{dk} (примерно до $x_{\text{dk}} = 10$, кривая 5) распределение концентрации $b_a(y)$ напоминает экспоненциальную зависимость, предсказанную аналитической теорией для "режима тонкого кинетического слоя". Концентрация бромид-аниона у поверхности электрода очень быстро растет с увеличением параметра x_{dk} , например, более чем в 3 раза при переходе от $x_{\text{dk}} = 6$ (кривая 2) к $x_{\text{dk}} = 7$ (кривая 3), что обусловлено главным образом увеличением безразмерного максимального тока J^{max} в соответствии с рис. П2-1.

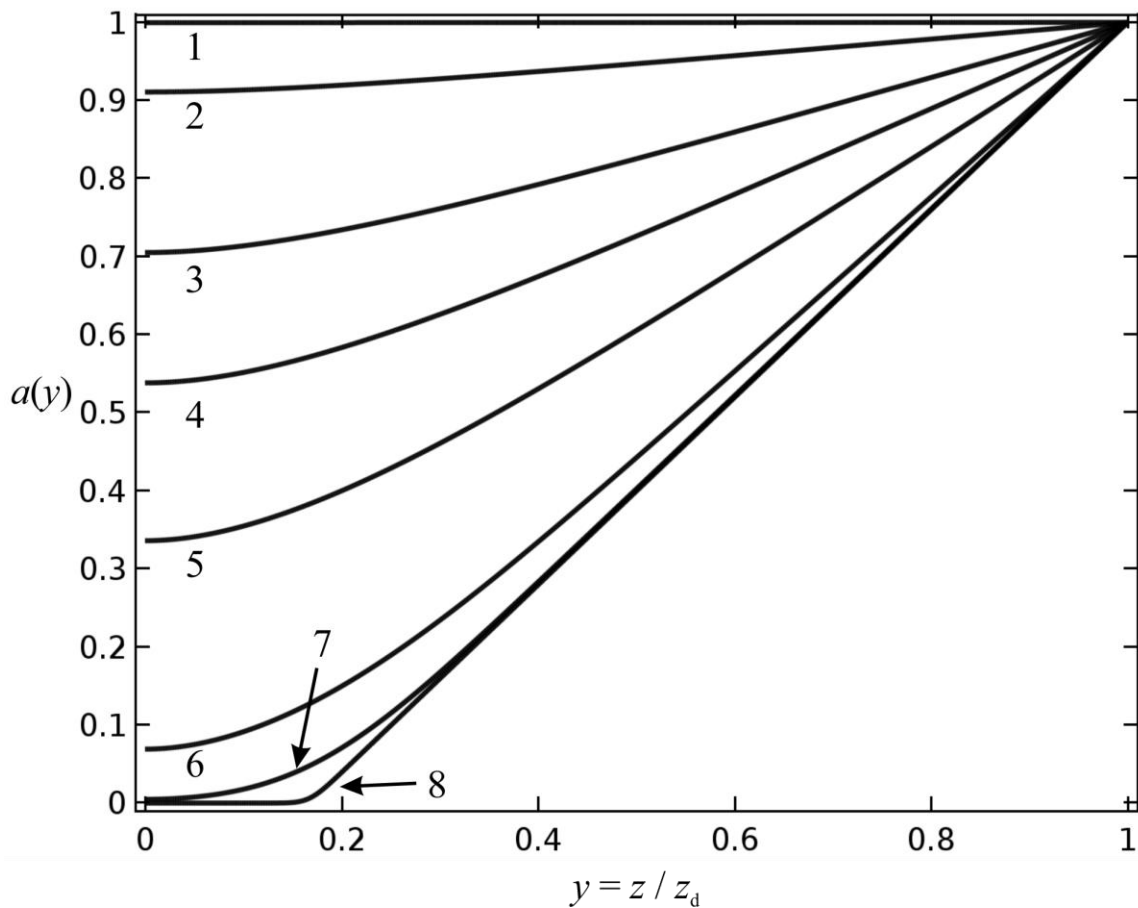


Рис. П2-3 – Безразмерные профили концентрации $a(y)$ для бромат-аниона BrO_3^- при различных значениях параметра x_{dk} для соответствующих значений безразмерного максимального тока J^{max} . Численные расчеты проведены при $J_{\text{CA}} = 10^{-3}$ и $x_{\text{dk}} = 3$ (кривая 1), 6 (кривая 2), 7 (кривая 3), 8 (кривая 4), 10 (кривая 5), 50 (кривая 6), 100 (кривая 7) и 1000 (кривая 8).

При более высоких значениях этого параметра (кривые 5-8 на вставке рис. П2-2) можно заметить качественное изменение формы профиля - с постепенным приближением к линейной зависимости (кривая 8). Напротив, амплитуда изменения, т.е. величина концентрации у поверхности электрода остается практически постоянной для кривых 5-8, равной 1, в частности, потому, что максимальный ток J^{max} перестает расти, см. рис. П2-1.

Согласно рассчитанным профилям концентрации $a(y)$ для бромат-аниона BrO_3^- (рис. П2-3), она во всех случаях монотонно спадает при приближении к электроду. Вне кинетического слоя изменение концентрации происходит по линейному закону, что свидетельствует об отсутствии химической реакции в этой области раствора. Вблизи поверхности электрода происходит выполаживание профилей, что связано с нулевой величиной потока бромат-аниона у поверхности. В области значений параметра x_{dk} от 6 до 10 (кривые 2-5 на рис. П2-3) как наклон распределения концентрации $a(y)$ внутри внешней части диффузионного слоя, так и величина концентрации у поверхности электрода очень быстро падают - как для бромид-аниона (рис. П2-2) этот эффект обусловлен очень быстрым нарастанием максимального тока J^{max} . Прекращение роста максимального тока при более высоких значениях параметра x_{dk} (кривые 5-8) обусловлено приближением концентрации BrO_3^- у поверхности электрода к 0, а при еще больших

значениях x_{dk} около поверхности электрода даже образуется слой с очень низкой концентрацией бромата.

Анализируя поведение произведения концентраций бромат- и бромид-анионов $a(y)b_a(y)$, которое определяет зависимость скорости химической реакции (П2-2) от пространственной координаты (для удобства на рис. П2-4 эта величина нормирована на величину собственного максимума), можно выделить три режима, соответствующих различным интервалам параметра x_{dk} . *Режим малых токов* (эквивалентный быстрому вращению ВДЭ) соответствует интервалу $x_{dk} \leq 6$, когда внутри диффузионного слоя концентрация $a(y)$ остается примерно постоянной (кривая 1 на рис. П2-3), и поведение функции $a(y)b_a(y)$ определяется поведением $b_a(y)$ (кривая 1 на рис. П2-2), которая монотонно убывает при удалении от поверхности электрода (рис. 4, кривая 1).

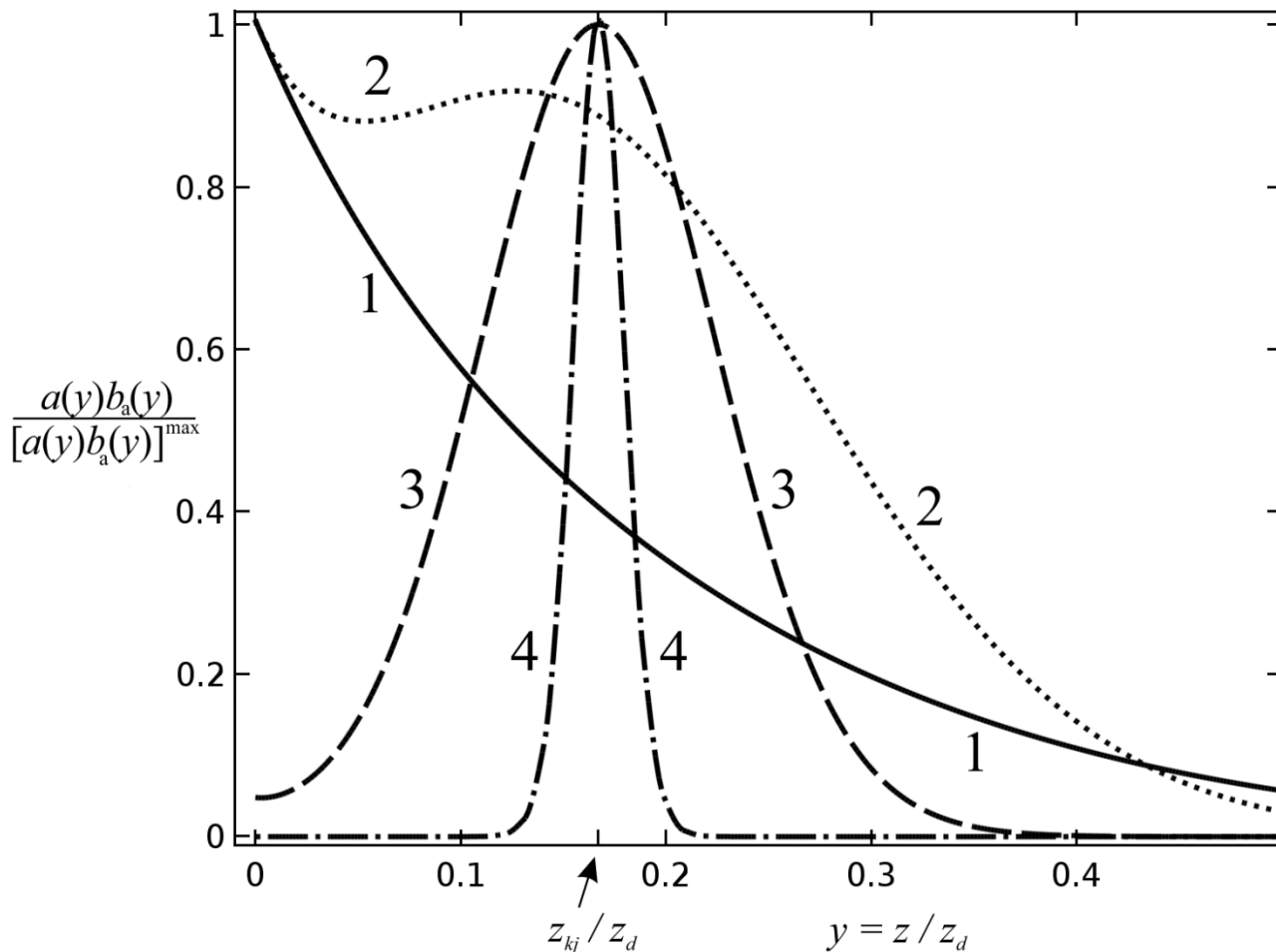


Рис. П2-4 – Профиль произведения концентраций $a(y)$ для бромат-аниона BrO_3^- и $b_a(y)$ для брома Br_2 , нормированного на значение собственного максимума данной функции, при различных значениях параметра x_{dk} для соответствующих значений безразмерного максимального тока J^{max} . Численные расчеты проведены при $J_{\text{CA}} = 10^{-3}$ и $x_{\text{dk}} = 10$ (кривая 1), 30 (кривая 2), 100 (кривая 3), 1000 (кривая 4).

В режиме умеренных токов, соответствующем интервалу $6 \leq x_{\text{dk}} \leq 30$ (эквивалентному вращению ВДЭ с умеренной скоростью), величина $a(0)$ начинает заметно отклоняться от объемного значения, и функция $a(y)b_a(y)$ ведет себя немонотонно внутри кинетического слоя, тогда как вне его быстро спадает (рис. П2-4, кривая 2). Наконец, в области очень больших значений

параметра $x_{dk} > 30$ (эквивалентном очень медленному вращению ВДЭ), отвечающей режиму очень быстрой химической реакции и относительно толстому диффузионному слою, величина $b_a(y)$ быстро спадает при приближении к внешней границе кинетического слоя до нуля, тогда как величина $a(y)$, наоборот, обращается в нуль внутри кинетического слоя. В результате функция $a(y)b_a(y)$ обращается в нуль везде, кроме окрестности внешней границы кинетического слоя $y = y_{kj}$ ($y_{kj} = z_{kj} / z_d$) (рис. П2-4, кривые 3-4).

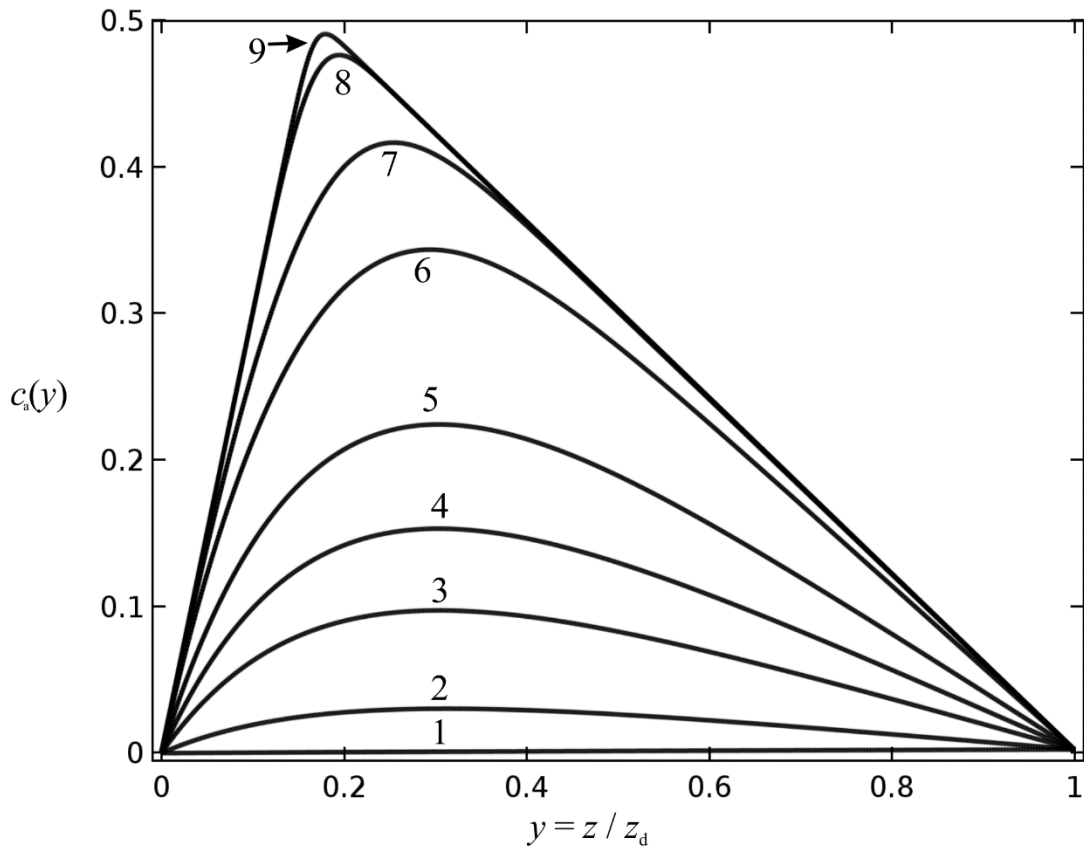


Рис. 5. Безразмерные профили концентрации $c_a(y)$ для брома Br_2 при различных значениях параметра x_{dk} для соответствующих значений безразмерного максимального тока J^{max} . Численные расчеты проведены при $J_{CA} = 10^{-3}$ и $x_{dk} = 1$ (кривая 1), 6 (кривая 2), 7 (кривая 3), 8 (кривая 4), 10 (кривая 5), 50 (кривая 6), 100 (кривая 7), 200 (кривая 8) и 1000 (кривая 9).

Рис. П2-5 демонстрирует, как профиль концентрации $c_a(y)$ брома Br_2 ведет себя при изменении параметра x_{dk} . При малых x_{dk} монотонное возрастание $c_a(y)$ при удалении от электрода подтверждает отсутствие влияния реакции (П2-2) на величину протекающего в системе тока, обусловленного диффузионным транспортом брома к электроду и бромида – в обратную сторону (рис. П2-5, кривая 1). Начиная с $x_{dk} \approx 2$, эффект автокаталитического накопления брома внутри диффузионного слоя проявляется все больше, что подтверждается немонотонным поведением величины $c_a(y)$ с максимумом внутри диффузионного слоя (рис. П2-5, кривые 2-5). При дальнейшем росте параметра x_{dk} реализуется режим очень толстого диффузионного слоя, при котором образование брома может идти только во внешней части кинетического слоя $y = y_{kj}$ ($y_{kj} = z_{kj} / z_d$), куда и смещается положение максимума для $c_a(y)$.

Таким образом в рамках выполненного численного анализа процесса восстановления бромат-аниона на равнодоступной поверхности вращающегося дискового электрода в приближении модели неподвижного слоя Нернста были подробно исследованы закономерности, определяющие вид профилей концентрации основных реагентов системы, в том числе и в недоступном ранее для анализа пределе очень толстого диффузионного слоя $z_k \ll z_d$. Полученные численно решения этой задачи позволили проанализировать изменение профилей концентраций всех компонентов, а также локальной скорости реакции конпропорционирования в зависимости от значений параметра $x_{dk} = z_d / z_k$. При очень высоких значениях этого параметра была обнаружена тенденция к локализации химической стадии процесса в наружной части кинетического слоя, как это следует из распределения локальной скорости этой реакции в зависимости от нормальной координаты

(рис. П2-4). Было также изучено поведение безразмерной максимальной плотности тока J^{\max} при очень больших значениях параметра x_{dk} , в частности, обнаружена зависимость предельной величины J^{\max} от параметра J_{CA} , т.е. от отношения объемных концентраций бромид- и бромат-анионов.

Результаты, полученные в рамках данной работы, продемонстрировали перспективность использования пакета COMSOL Multiphysics для численного анализа электрохимических систем, подобных представленной в работе.

Экспертное заключение

о проведении испытаний испытательной ячейки
для катодного процесса электровосстановления бромат-аниона

«11» июня 2019 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

председатель	Зав. лаб. ИФХЭ РАН	Андреев В.Н.
зам. председателя	ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН	Модестов А.Д.
и члены комиссии:	главный научный сотрудник ИФХЭ РАН	Емец В.В.
	старший научный сотрудник ИФХЭ РАН	Долгополов С.В.

составила настоящее заключение о нижеследующем:

1. Объект испытания: испытательная ячейка для катодного процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" редокс-медиаторному автокаталитическому механизму. Ячейка изготовлена и представлена для проведения настоящих испытаний научным коллективом в составе: Антипов А.Е., Конев Д.В. и Воротынцев М.А.

2. Цель испытания: Проверка осуществимости электровосстановления бромат-аниона в кислой среде по ЕС" механизму с достижением высоких пиковых мощностей ($\sim \text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) и отвечающих им нагрузочных токов ($\sim \text{А} \cdot \text{см}^{-2}$) при использовании высоких концентраций основных реагентов ($\sim \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в целях подтверждения теоретических предсказаний относительно перспектив использования указанного процесса на положительном электроде нового химического источника тока – проточной водородно-броматной батареи, предложенных коллективом авторов и освещенных в научной периодике (см., например, работу «Bromate anion reduction: novel autocatalytic (ЕС") mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities» / Vorotyntsev M. A., Antipov A. E., Konev D. V. // Pure Appl. Chem. – 2017 – V. 89 – P. 1429-1448 и другие работы авторов),

3. Дата начала испытания: 20.05.2019

4. Дата окончания испытания: 22.05.2019

5. Место проведения испытания: Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН

6. Конструкция испытательной ячейки:

Для испытаний была собрана проточная испытательная ячейка площадью 7.5 см^2 с пористым катодом из углеродной бумаги, перфторированной сульфокатионной мембраной и газодиффузионным анодом для окисления водорода

Электроды проточной испытательной ячейки разделяли мембраной Nafion NR-212 (DuPont, США). Газодиффузионный анод (ГДА) подготовили путем нанесения аэрозольного покрытия методом распыления каталитических Pt-содержащих чернил (40% масс. Pt на основе углерода XC-72 (ETEK, США), 10% дисперсии Nafion (DuPont, США) и смеси изопропанол- H_2O) на углеродную подложку Sigracet 25BC (SGL, Германия).

Загрузка Pt на аноде составляла $1 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$. ГДА был прикреплен к мембране горячим прессованием при $130 \text{ }^\circ\text{C}$, усилия в $70 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 3 минут. В качестве пористого катода использовалась углеродная бумага TGP-H-120. Углеродную бумагу предварительно активировали путем обработки в 35% азотной кислоте при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Листовой материал на основе терморасширенного графита «Графлекс» (ГК «УНИХИМТЕК», Россия) толщиной 1,0 мм – разрезали с помощью иттербиевого лазера с длиной волны 1 мкм мощностью 20 Вт на листы, формировавшие проточные поля и каналы для распределения жидкости и газа в испытательную ячейку. После резки листы были уплотнены с помощью пресса Carver с приложением кратковременного (30 секунд) усилия в $200 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Листы, формирующие проточные поля, мембрана, прокладки из изолирующих материалов Viton® и Teflon®, а также электроды были зажаты концевыми пластинами из алюминиевого сплава. Электролит в системе перекачивали через трубки сечением 1/8 дюйма, изготовленные из перфторалкоксииалканов (ПФА) с использованием Luer-фитингов, прикрепленных к испытательной ячейке.

Мембранно-электродный блок ячейки площадью 7.5 см^2 представлял собой две пластины углеродной бумаги Toray TGP-H-120, которые были плотно помещены друг на друга в канал между мембраной Nafion и листом из углеродной фольги «Графлекс». Расстояние между мембраной и листом углеродной фольги (высота канала) составляло 0,55 мм. Общая длина области, по которой прокачивали электролит составила 1,5 см, ширина канала – 5 см.

7. Средства проведения испытания:

Потенциостаты P-45X и P-200X («Элинс», Россия), электронная нагрузка RBL488 50-400-2000 (Dynamload, США) использовались для контроля параметров электрохимической испытательной ячейки. Шприцевой и перистальтические насосы LSP04-1A и BT300-2J (Longerpump, PRC) использовались для подачи электролита в испытательную ячейку. Стенд Hydrogenics FCATS G-50 использовался для обеспечения потока водорода и для контроля температуры испытательной ячейки.

Использовали химические реагенты NaBrO_3 , H_2SO_4 квалификации х.ч., растворы готовили на деионизированной воде.

8. Условия проведения испытания:

Проводили экспериментальное исследование процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде в присутствии следовых количеств брома (условия реализации редокс-медиаторного автокатализа – EC^{''} механизма) в проточной испытательной ячейке.

Вольтамперные кривые регистрировали при скоростях развертки потенциала 2 или 5 мВ с^{-1} , при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости прокачки электролита 2 мл/мин при атмосферном давлении водорода. В случаях, когда была задействована электронная нагрузка, напряжение изменяли ступенчато. После завершения переходных процессов, снимаемые показания усредняли в течение 3 минут. В ходе измерений наблюдали стабильную величину снимаемого тока с незначительными случайными флуктуациями вокруг среднего значения.

9. Результаты испытания:

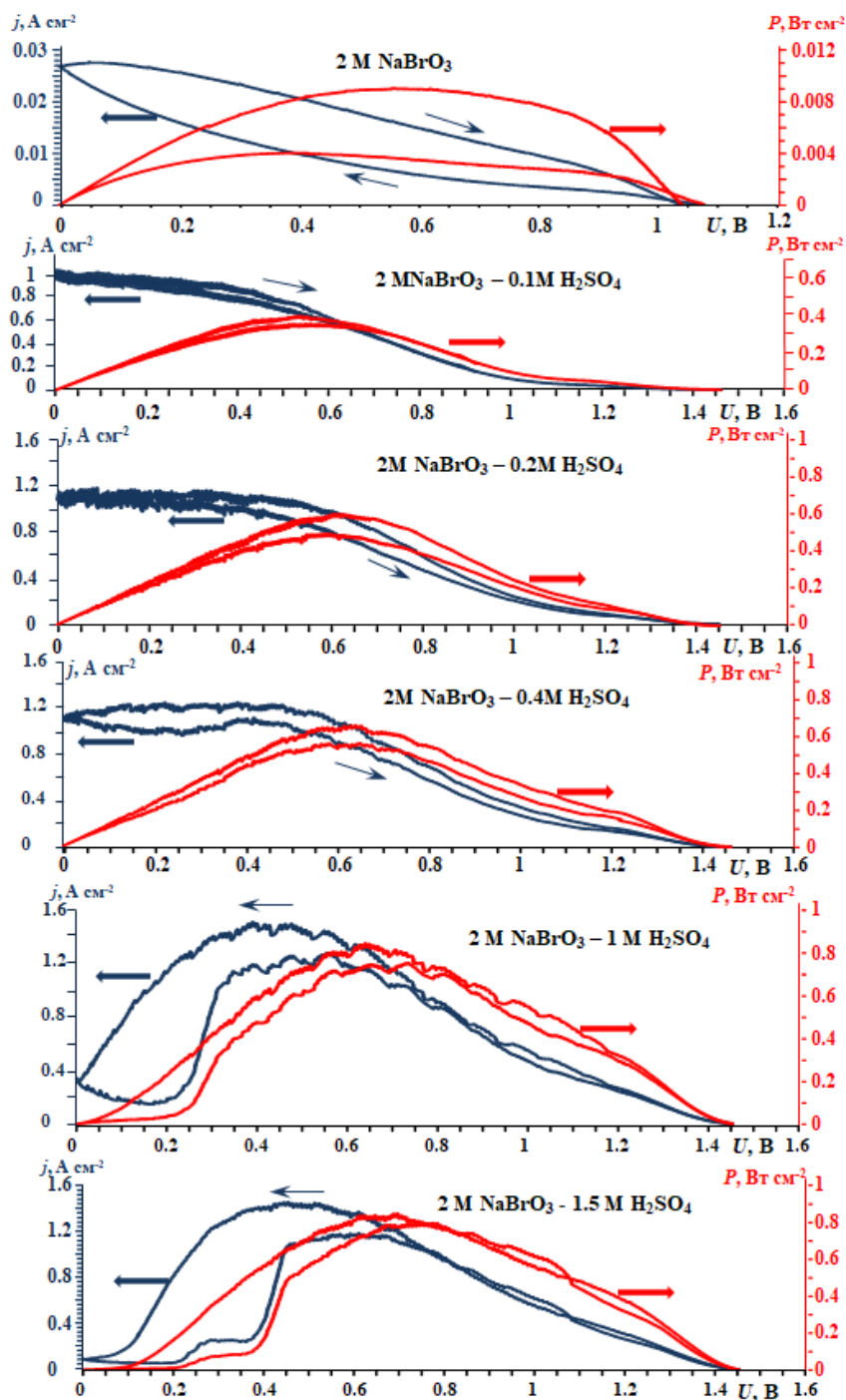


Рис. 1. Нагрузочные характеристики испытательной ячейки при температуре 70 °С, полученные при подаче на катод раствора электролита различного состава (указан на графиках) со скоростью 2 мл/мин.

В ходе испытаний водного раствора NaBrO_3 концентрации 2 моль · л⁻¹, подкисленного H_2SO_4 в различных концентрациях до 1,5 моль · л⁻¹, были получены стационарные зависимости плотности тока j , а также удельной мощности разряда P , от накладываемого напряжения ячейки U (рис. 1). Представленные результаты свидетельствуют о росте максимальной разрядной мощности ячейки с увеличением

содержания серной кислоты в подаваемом на катод электролите, что подтверждает сделанный на основании модельных расчетов прогноз поведения ячейки: рост кислотности среды увеличивает скорость реакции конпропорционирования с участием бромат- и бромид-анионов, повышая тем самым содержание редокс-медиатора (молекулярного брома) на катоде и рост генерируемого ячейкой тока при постоянстве содержания бромат-аниона в подаваемом на катод электролите.

10. Заключение

Показана осуществимость электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму на катоде в предоставленной на испытания проточной ячейке с достижением высоких удельных характеристик (пиковых мощностей – до $0,9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и отвечающих им нагрузочных токов – до $1,5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), что подтверждает предсказания, сделанные коллективом авторов на основании модельных расчетов.

Председатель

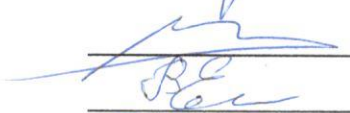
комиссии

Зам. председателя

Члены комиссии



В.Н. Андреев



А.Д. Модестов



В.В. Емец

С.В. Долгополов

Подписи членов комиссии заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН



11.06.2019

И.Е. Варшавская