

На правах рукописи



Антипов Анатолий Евгеньевич

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

Специальность: 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный консультант: **Воротынец Михаил Алексеевич**
доктор физико-математических наук, доцент
старший научный сотрудник ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Официальные оппоненты: **Графов Борис Михайлович**
доктор химических наук, профессор, советник РАН
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Иванищев Александр Викторович
доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского»,
г. Саратов

Козадеров Олег Александрович
доктор химических наук, доцент, проректор по науке и инновациям ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Санкт-Петербургский государственный университет**», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «07» ноября 2019 г. в 13:00 на заседании Диссертационного совета Д 212.101.10 в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КубГУ и в сети Интернет по адресу <https://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «01» августа 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



С.А. Шкирская

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В настоящее время на территории Российской Федерации сформировались предпосылки для перехода к децентрализованной (распределенной) модели энергетики: постоянный рост потребления электроэнергии¹, необходимость реконструкции существующей энергетической инфраструктуры ввиду большого ее износа², 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 минимизировать необходимость 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 электроэнергии⁴. 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 атмосферу⁵.

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.energosoвет.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.

⁵ 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.

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, так и к разработке накопителей энергии, использующих новые перспективные реагенты или концепции на основе ПРБ⁵.

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 устройств⁶, однако проблема недостаточной плотности энергии в современных ПРБ до сих пор не решена^{5,7}. 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 необходим новый комплексный подход, позволяющий 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

⁶ 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

⁷ 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

оптимизацию такой системы на основании полученных фундаментальных знаний о ней.

Цель и задачи исследований

Цель настоящего исследования – разработка теоретических основ и создание комплексного подхода, сочетающего аналитические, численные и экспериментальные методы, для установления связи между процессами массопереноса реагентов и основными характеристиками катодного процесса восстановления перспективных многоэлектронных водных окислителей (на примере бромат-анионов) для нового класса гибридных проточных батарей.

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

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих задач:

1. Показать принципиальную возможность реализации нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма на примере процесса электровосстановления бромат-анионов для различных модельных систем (вращающийся дисковый электрод, сферический и дисковый микроэлектроды).

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.

4. Определить влияние условий проведения автокаталитического процесса электровосстановления бромат-анионов на его электрохимические характеристики.

5. Сопоставить полученные аналитические и численные решения уравнений массопереноса для основных реагентов с экспериментальными данными.

6. Разработать конструкцию проточной ячейки и провести в ней испытания катодного процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС^{''} электрохимическому механизму.

7. Выработать критерии оптимизации параметров процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС^{''} электрохимическому

механизму для получения наибольших пиковых значений плотности тока и мощности.

Научная новизна работы

В рамках работы впервые были:

1. разработан сочетающий аналитические, численные и экспериментальные методы комплексный подход для исследования нового медиаторного редокс-автокаталитического механизма, который позволяет определить основные энергетические характеристики для перспективных систем накопления энергии – водородно-броматных редокс-батарей;

2. для широкого ряда модельных систем (микроэлектродов различных радиусов, а также вращающегося дискового электрода с гладкой поверхностью) определён набор оптимальных условий для проведения восстановления концентрированных (порядка моль · л⁻¹) растворов бромат-анионов в присутствии следовых количеств редокс-медиатора молекулярного брома (порядка ммоль · л⁻¹), при которых плотность катодного тока достигает больших величин (порядка А · см⁻²), что открывает перспективы создания источников тока на основе данного процесса;

3. получены и экспериментально проверены аналитические и численные решения, описывающие указанный электрохимический процесс в рамках теории неподвижного слоя Нернста;

4. определено влияние условий проведения автокаталитического процесса электровосстановления бромат-анионов на его электрохимические характеристики, рассмотрены случаи избытка различных реагентов (бромат-аниона или кислоты), а также их сопоставимых количеств в присутствии фонового электролита;

5. с использованием предложенной обобщённой модели Нернста, учитывающей неопределённость в выборе коэффициента диффузии в формуле Левича для вращающегося дискового электрода (ВДЭ), в системе с несколькими реагентами аналитически рассчитаны профили концентраций реагентов и зависимость величины плотности катодного тока от интенсивности конвективного перемешивания раствора. Впервые показано, что предложенная модель позволяет количественно учесть эффект конвективного переноса в системе;

6. получено экспериментальное подтверждение наличия 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, и высокие пиковые

мощности ($0.9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) и отвечающие им нагрузочные токи ($1.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), соответственно. Сделан вывод о перспективности использования данного процесса в качестве катодного для проточной водородно-броматной редокс-батареи, функционирующей на основе предлагаемых в рамках исследования принципов.

Теоретическая значимость результатов работы

Существенный фундаментальный результат работы – впервые созданный новый комплексный подход, сочетающий аналитические, численные и экспериментальные методы исследования и позволяющий выявить закономерности массопереноса реагентов для процесса электровосстановления бромат-аниона и обеспечить возможность экспрессной аналитической оценки основных энергетических показателей основанного на данном процессе перспективного класса новых химических источников тока – водородно-броматных проточных редокс-батарей.

Практическая значимость результатов работы

Основной прикладной результат работы – впервые реально созданный лабораторный образец испытательной ячейки, в которой на основе предложенных в рамках исследования принципов организован катодный процесс, демонстрирующий 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 асимптотического анализа для решения дифференциальных уравнений массопереноса в условиях диффузионно-контролируемых реакций, подходы для постановки и решения аналитических транспортных задач, построения математических моделей, обладающих предсказательной силой при анализе целевого электрохимического процесса;

– методы численного интегрирования дифференциальных транспортных уравнений 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

– Механизм процесса электровосстановления бромат-анионов в кислой среде (концентрации бромат-аниона и кислоты порядка моль · л⁻¹) в присутствии следового по отношению к остальным реагентам количества молекулярного брома (порядка ммоль · л⁻¹) демонстрирует значительную величину удельной катодной плотности тока порядка А · см⁻², достижимую благодаря автокаталитическим эффектам внутри системы как для ряда модельных систем с контролируемой диффузионной доступностью поверхности, так и в изготовленном лабораторном прототипе водородно-броматной проточной редокс-батареи.

– Существование установленной 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, подтверждено как с помощью методов численного моделирования, так и экспериментальным путем.

– 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, показывает высокие электрохимические показатели по удельной плотности тока ($1.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) и мощности ($0.9 \text{ Вт} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Достоверность результатов:

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

(в) экспериментально полученных данных обеспечивается использованием комплекса независимых экспериментальных методов, а также статистической обработкой полученных данных.

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, 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 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (Соглашение № 14.574.21.0150).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика настоящей научной работы, обоснована актуальность темы, её теоретическая и практическая значимость, новизна полученных результатов, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** проведен обзор данных научной литературы по основным современным технологиям создания химических источников тока, а также их сравнительный анализ. Рассматривается и критически анализируется совокупность сведений по теме работы, опубликованных в различных научных изданиях, вплоть до 2018 года включительно. Показано, что активное и динамичное развитие данной тематики обусловлено все большей привлекательностью таких устройств в качестве прикладных решений задачи стационарного накопления и хранения электроэнергии для нужд распределенной энергетики: сделан вывод о том, что благодаря высоким темпам развития основных технологий накопления энергии в последующие пять лет можно ожидать перехода от централизованной к децентрализованной модели энергосбережения на основе широкого внедрения ряда технологий для химических накопителей энергии. При этом, продемонстрирована, обуславливающая актуальность данной работы, проблема неконкурентоспособности имеющихся на сегодня технологий для решения задач традиционной энергетики по совокупности таких параметров, как стоимость, технологичность и эффективность целевых энергопроцессов.

Во **второй главе** предложено решение проблемы путем перехода к гибриднему принципу конструирования источников тока и создания на основе концепций топливного элемента и проточной редокс-батареи принципиально нового гибридного электрохимического генератора на многоэлектронном водном окислителе – бромат-анионе.

Несмотря на то, что на всех изученных электродах, включая благородные металлы, реакция прямого электровосстановления бромат-анионов протекает с достаточной скоростью при столь высоких перенапряжениях, что ее использование на катоде для производства электрической энергии становится бессмысленным, впервые экспериментально подтверждено, что проблему недостаточной электрохимической активности бромат-анионов можно решить путем медиаторного редокс-медиаторного автокатализа (ЕС" механизм) за счет сочетания реакции восстановления брома:



которая проходит обратимо даже на электродах без дорогостоящих катализаторов, с процессом конпропорционирования внутри фазы раствора:



который, в свою очередь, проходит необратимо при достаточно высокой кислотности раствора.

Результаты проведенных в данной главе предварительных экспериментальных исследований подтвердили ряд чрезвычайно интересных и неожиданных эффектов – наличие аномальной зависимости для величины плотности тока как функции интенсивности конвективного перемешивания раствора, нехарактерной ни для одного другого из известных электрохимических механизмов в сочетании с резким ростом величины плотности тока и приближением ее к величине *формально определенного* предельного диффузионного тока по бромат-аниону (если бы, бромат был электроактивен на электроде), который достигает очень больших величин, $\sim \text{А} \cdot \text{см}^{-2}$, в растворах бромата молярного диапазона концентраций (см. рис. 1).

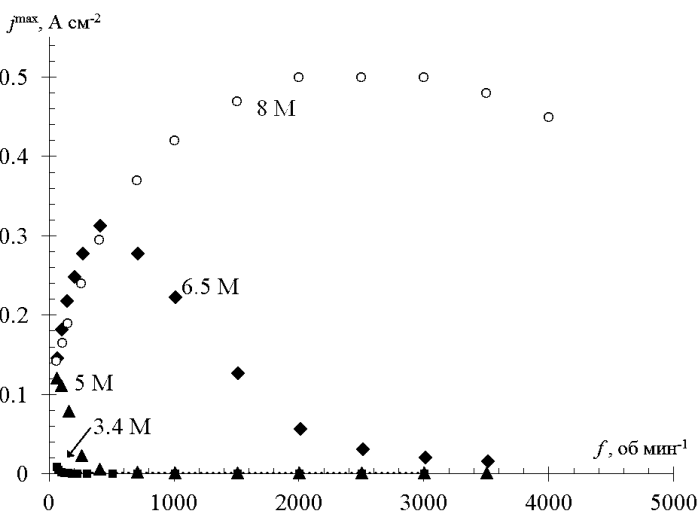


Рис. 1 – Экспериментальные данные зависимости плотности максимального тока j^{\max} от частоты вращения f вращающегося дискового электрода для процесса электровосстановления бромата натрия (концентрация $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3$) в четырех растворах фосфорной кислоты с концентрациями: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

Несмотря на то, что экспериментальные данные, полученные в данной главе, позволяют ожидать высоких плотностей тока разряда в каналах проточной батареи, работающей на основе исследуемого процесса, показано, что для создания полнофункционального источника тока и оптимизации условий его работы необходимо проведение систематического анализа процесса электровосстановления бромат-аниона в кислой среде аналитическими, численными и экспериментальными методами.

Методология и результаты такого исследования изложены в **третьей главе** настоящей диссертационной работы. В главе показано, что решение проблемы неэлектроактивности основного окислителя (бромат-аниона) путем внедрения гомогенного катализатора и использования известного ранее 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. При этом в отличие от ЕС' механизма, использование нового ЕС'' механизма медиаторного автокатализа позволяет не только решить проблему неэлектроактивности основного окислителя (бромат-аниона), но и вовсе отказаться от дополнительного гомогенного катализатора в системе в пользу проведения процесса электровосстановления броматов в кислых средах в присутствии лишь следовых количеств молекулярного брома. Отсутствие необходимости использования как дополнительных редокс-катализаторов, так и фонового электролита, роль которого выполняют либо избыток кислоты, либо бромат-анионы, резко упрощает систему, а следовательно, делает источники токи на ее основе более конкурентоспособными.

Для процесса электровосстановления бромат-аниона BrO_3^- (реагент А) до бромид-аниона Br^- (реагент В) в кислой среде (реагент Н отвечает протонам в форме ионов гидроксония) в присутствии следовых количеств молекулярного брома (реагент С) в рамках ЕС'' медиаторного автокаталитического механизма задача для ВДЭ в рамках приближения теории неподвижного слоя Нернста, используемого в данной главе, может быть сведена к задаче о пространственном распределении концентраций основных реагентов в системе (профили $A(z), B(z), C(z), H(z)$ для А, В, С и Н реагентов, соответственно), как одномерных функций единственной координаты z – удаленности от поверхности электрода⁸. Алгебраически в стационарном случае задача сводится к решению системы транспортных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$D_C \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} = NV(z), \quad (3)$$

где $C(z)$ отвечает пространственному профилю $A(z), B(z), C(z)$ или $H(z)$ реагента А, В, С и Н, соответственно; D_C - коэффициентам диффузии D_A, D_B, D_C, D_H соответствующего реагента; $V(z) = k_0 A(z) B(z) H^2(z)$ – скорости реакции конпропорционирования (2), пропорциональной (k_0 – константа скорости), как будет показано ниже, произведению локальных концентраций реагентов А и В и имеющей второй порядок по Н; N – обозначает стехиометрический коэффициент соответствующего реагента в реакции (2): $N = 1$ для реагента А, $N = 5$ для реагента В, $N = -3$ для реагента С и $N = 6$ для реагента Н.

В работе один из основных реагентов (А или Н) практически во всех рассмотренных случаях предполагается находящимся в избытке, выполняя роль фонового электролита, благодаря чему миграционные вклады в потоки остальных компонентов существенно ослабляются, для их концентраций

⁸ 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.

снимается условие локальной электронной нейтральности и соответствующими миграционными членами в транспортных уравнениях можно пренебречь.

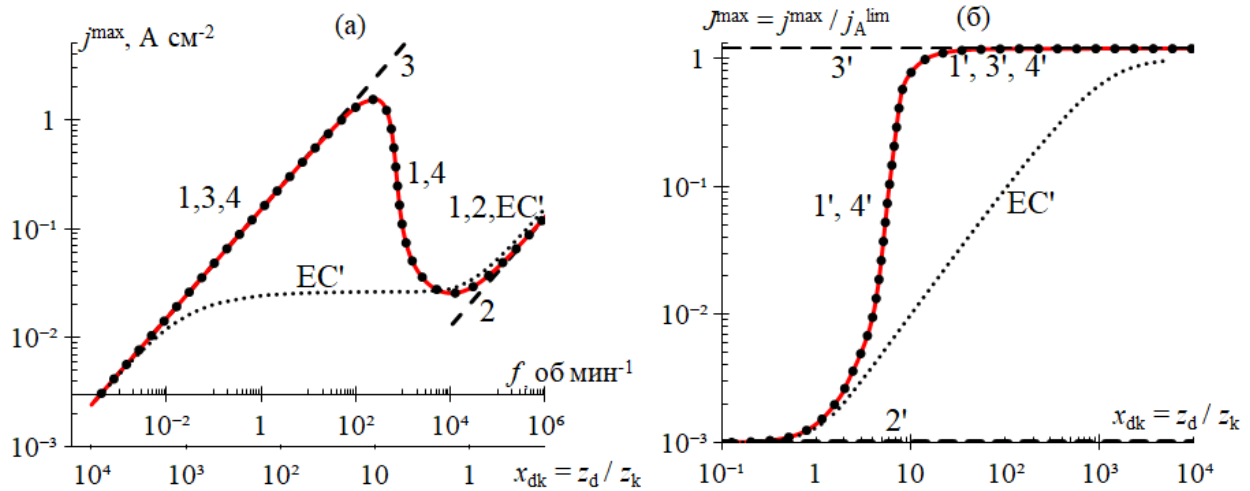


Рис. 2 – Зависимость максимальной плотности тока электровосстановления бромат-аниона в кислой среде (случай избытка кислоты) от интенсивности конвективного перемешивания раствора в билогарифмических координатах: (а) аналитически предсказанная зависимость j^{\max} от частоты вращения дискового электрода f и соответствующего значения параметра x_{dk} (по вспомогательной оси абсцисс), отношения толщин диффузионного и кинетического слоев, кривая 1; (б) аналитически предсказанная зависимость максимальной плотности тока j^{\max} , отнесенная к величине предельного диффузионного тока по А компоненту, $J^{\max} = j^{\max}/j_A^{\text{lim}}$, как функция параметра x_{dk} , кривая 1'. Штриховые прямые: асимптотическое поведение кривых 1 и 1' в различных пределах: $j^{\max} = j_C^{\text{lim}}$ (кривые 2 и 2'), $j^{\max} = 1.2j_A^{\text{lim}} + j_C^{\text{lim}}$ (кривые 3 и 3'). Пунктирные кривые EC' (соответствуют кривым 1 и 1' на рис.) отвечают предсказаниям для EC' механизма. Совокупности точек 4 и 4' отвечают решению соответствующих транспортных уравнений, полученным с помощью численных методов

Система уравнений (3) дополнена соответствующими граничными условиями:

(а) за пределами диффузионного слоя толщины z_d согласно модели Нернста концентрации принимают свои объемные значения C^0 :

$$C(z) = C^0 \text{ при } z \geq z_d, \quad (4)$$

где $C^0 = A^0$ для реагента А, $C^0 = 0$ для реагента В, $C^0 = C^0$ для реагента С, $C^0 = H^0$ для реагента Н, при этом $C^0 \ll A^0$ и $C^0 \ll H^0$.

(б) на поверхности электрода ($z = 0$) выполняются балансовые соотношения между основными реагентами, накладывая следующие условия на потоки N_C для реагентов и плотность катодного тока j , протекающего в системе:

$$N_C(0) \equiv -D_C \frac{\partial C(0)}{\partial z} = s_C \frac{j}{2F} \text{ при } z = 0, \text{ где} \quad (5)$$

s_c – стехиометрический коэффициент, равный нулю для всех реагентов, не участвующих в электрохимической реакции (1), и принимающий значения 2 и -1 для В и С реагентов, соответственно.

Аналитическая теория, разработанная в рамках работы для обоих (ЕС' и ЕС'') медиаторных механизмов, позволяет получить решение для поставленной задачи и 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 (см. рис. 2).

Таким образом, 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).

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 \cdot л $^{-1}$ благодаря автокаталитическому эффекту кинетика протекающих процессов столь быстра, что плотность тока в системе становится ограниченной предельными диффузионными токами для протонов или бромат-анионов (а в случае избытка кислоты может превышать последнюю величину), то есть становится порядка нескольких А \cdot см $^{-2}$, в то время как ожидаемая плотность мощности составляет несколько Вт \cdot см $^{-2}$.

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 (например, см. рис. 2, для случая избытка кислоты).

Кроме того, в данной главе 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.

Показано, что теоретическая модель, основанная на литературных данных для разбавленных растворов, не может обеспечить количественную интерпретацию полученных экспериментальных результатов. Был предложен усовершенствованный вариант аналитической теории, учитывающий зависимость основных параметров системы от состава раствора, прежде всего от влияния концентрации кислоты. Сравнение предсказаний усовершенствованной модели позволило получить их количественное согласие с полученными экспериментальными данными – явное доказательство справедливости как основных принципов предложенной аналитической теории для этого процесса, так и прогнозов, полученных с ее помощью (см. рис. 3) а именно, подтвердить:

- высокую обратимость электрохимической стадии (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 (2) ЕС" механизма;
- первый порядок реакции конпропорционирования (2) по анионам бромата и бромида, второй порядок – по активности протонов;
- шестиэлектронный характер электрохимического процесса (атом Вг 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.

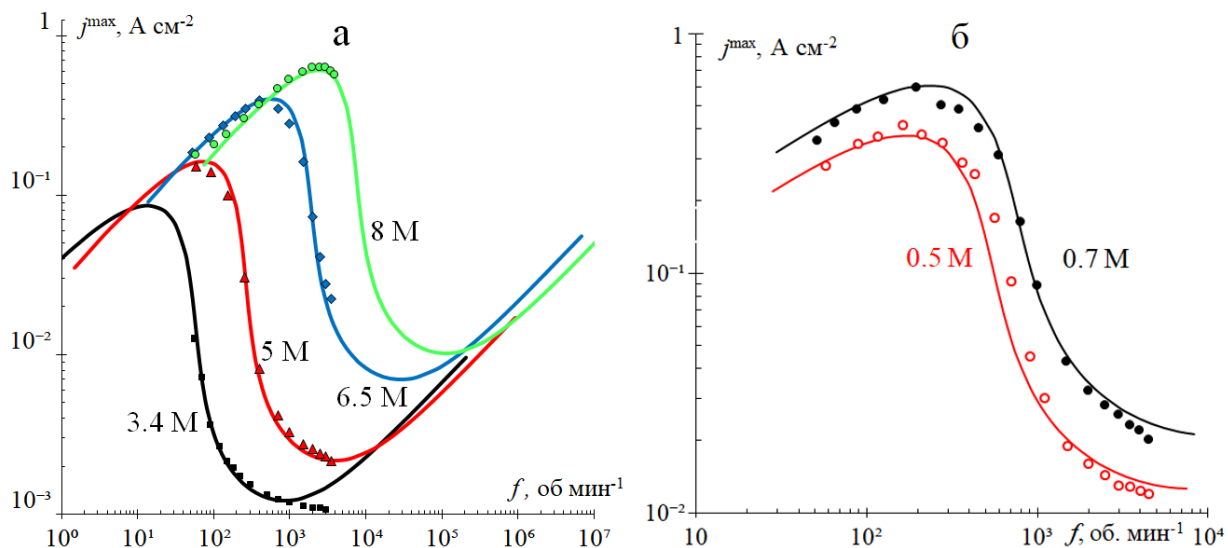


Рис. 3 – Зависимости плотности максимального тока, j^{\max} , как функции частоты вращения дискового электрода, f : сравнение экспериментальных данных и аналитических предсказаний теории, учитывающей зависимость коэффициентов диффузии реагентов от состава раствора (а) для растворов $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $x = 3.4, 5, 6.5, 8$ и (б) для растворов $x \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBrO}_3 + 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $x = 0.5$ или 0.7 . Полученные в результате фитирования значения параметров: динамическая вязкость $\eta \cong 2.0 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, константа скорости реакции в случае избытка протонов (2) $k \equiv k_0(H^0)^2 \cong 32 (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})^{-1} \text{ с}^{-1}$

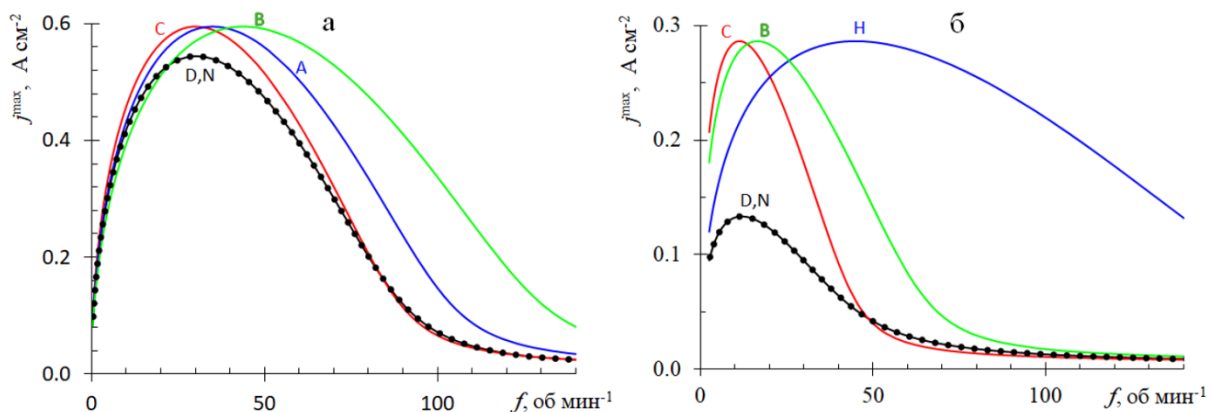


Рис. 4 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от частоты вращения f дискового электрода в линейных координатах для случая избытка (а) кислоты и (б) бромат-аниона. На обоих графиках зависимость D рассчитана согласно обобщенной модели Нернста, где $D_H = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_B = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_C = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $\rho = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Кривые Н, В и С рассчитаны в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы, а именно: $D \equiv D_H = D_B = D_C = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая Н); $D \equiv D_B = D_H = D_C = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая В); $D \equiv D_C = D_H = D_B = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая С). Совокупности точек N отвечают решению соответствующих транспортных уравнений, полученным с помощью численных методов

Четвертая глава посвящена изучению конвективно-диффузионного транспорта для процесса электровосстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде. Показано, что классический подход к решению транспортных задач для вращающегося дискового электрода в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста (см. постановку граничных условий (4)), где толщина диффузионного слоя z_d определяется при заданном значении кинематической вязкости ν по формуле Левича через частоту вращения электрода Ω (в рад с^{-1}) или f (в об мин^{-1})

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

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.

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. Таким образом в постановке задачи (3),(4),(5) формулировка граничных условий (4) становится другой:

$$C(z) = C^0 \text{ при } z \geq z_{di}, \quad (7)$$

где z_{di} – индивидуальная для каждого реагента толщина диффузионного слоя, определяемая подстановкой соответствующего коэффициента диффузии (D_A , D_B , D_C , D_H) в выражение (6). В остальном постановка задачи не претерпевает изменений.

Продемонстрировано, что исследуемый эффект от разницы между значениями коэффициентов диффузии реагентов в многокомпонентном водном растворе в ряде случаев может значительно влиять на основные электрохимические характеристики целевых процессов (см. рис. 4, *а* и *б*), например, в случае лимитирующей стадии транспорта протонов для исследуемой броматной системы приводит к падению величины максимальной плотности тока в системе более, чем в 2 раза (см. рис. 4, *б*), по сравнению с предсказаниями в рамках традиционной теории Нернста.

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).

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). Разработанная теория конвективно-диффузионного транспорта позволяет в явном виде учесть конвективный вклад в массоперенос основных реагентов в системе, соответственным образом добавляя слагаемые, отвечающие конвективному массопереносу, в транспортные уравнения (3):

$$D_C \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} = v_z(z) \frac{dC(z)}{dz} + NV(z), \quad (8)$$

где нормальная составляющая скорости $v_z(z)$ определяется согласно приближению Левича $v_z(z) \cong -\alpha z^2$, $\alpha \cong 0.51\Omega^{1.5}/\nu^{0.5}$, а величины Ω и ν определены согласно (6).

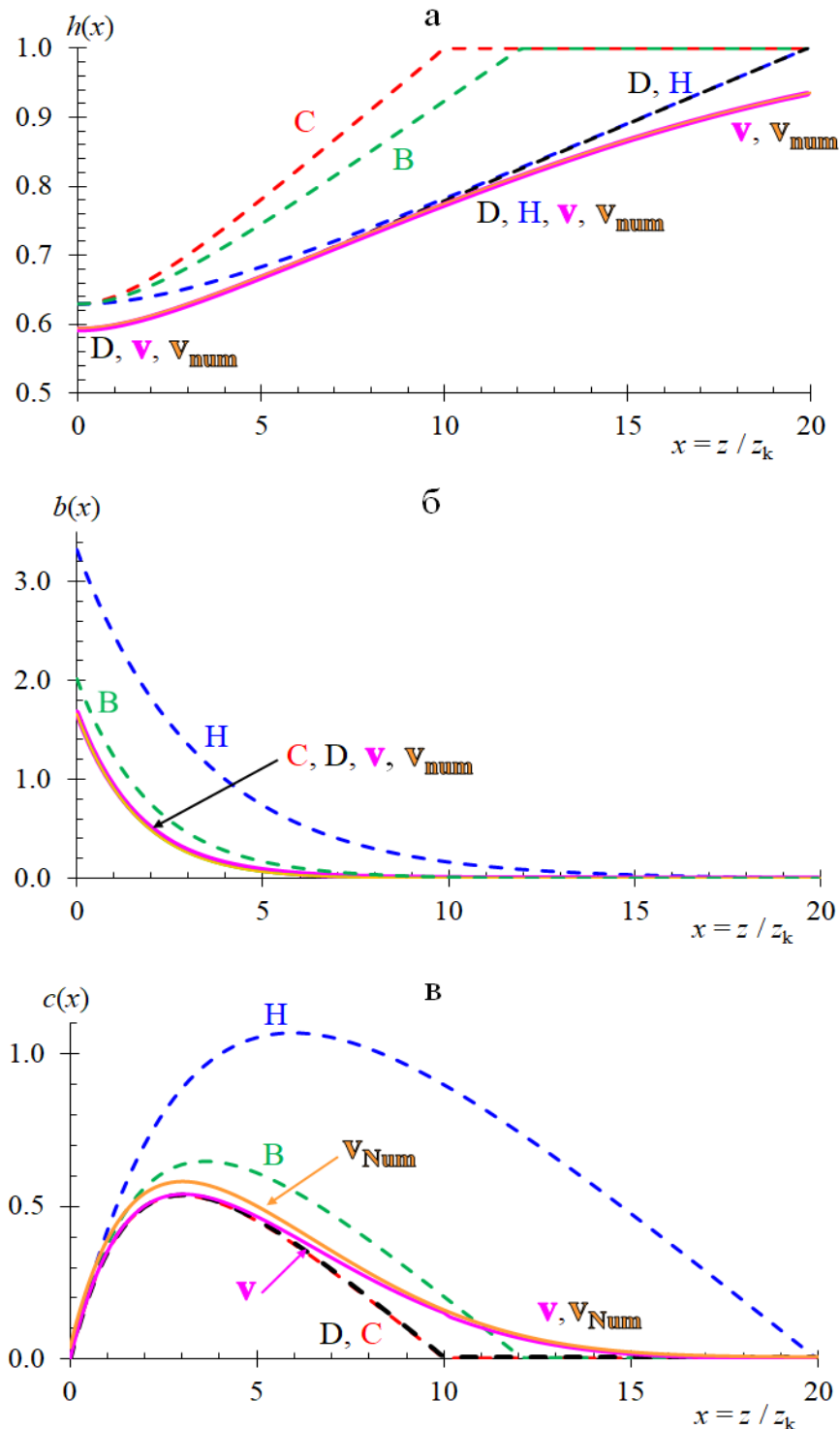
В рамках модели выход профилей концентрации для реагентов на объемные значения C^0 происходит на асимптотически далеком расстоянии от поверхности электрода, что отвечает граничным условиям:

$$C(z) = C^0 \text{ при } z \rightarrow \infty, \quad (9)$$

тогда как балансовые соотношения на поверхности электрода остаются прежними, вида (5).

Для избытка бромат-анионов, а также для избытка кислоты, поставленные как в рамках обобщенной модели Нернста, так и 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. Можно сделать выводы как об адекватности предложенных теоретических подходов, так и о корректности использованных численных алгоритмов (см. рис. 4 и 5).

Рис. 5 – безразмерные профили концентрации (а) $h(x)$ (протоны H^+ , Н реагент), (б) $b(x)$ Br^- (бромид-анион, В реагент) и (в) $c(x)$ Br_2 (бром, С реагент) для случая избытка бромат-аниона при отношении толщин диффузионного и кинетического слоев для С реагента $x_{dkc} = 10$ и максимальной плотности тока в системе (отвечающей обращению в нуль поверхностной концентрации брома $c(0) = 0$). Зависимость v отвечает аналитическим расчетам, проведенным в рамках конвективно-диффузионной модели, кривая v_{num} – численному решению соответствующих транспортных уравнений, полученному с помощью численных методов, кривая D рассчитана аналитически в рамках ОМН, кривые А, В и С – в рамках традиционной модели неподвижного слоя Нернста в предположении о равенстве всех коэффициентов диффузии для реагентов системы



Впервые показано, что для механизма медиаторного автокатализа (EC^m 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 (см. рис. 5). Таким образом ОМН, предполагающая гораздо более простую аналитическую процедуру, нежели конвективно-диффузионная теория, представляет собой крайне полезный инструмент для анализа подобных транспортных задач.

В пятой главе впервые для ЕС" 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.

Поставленная выше транспортная задача (3),(4),(5) о пространственном распределении концентраций основных реагентов в системе переписана в сферических координатах для случая сферического или полусферического микроэлектрода:

$$D_{\mathbb{C}} \Delta \mathbb{C}(r) = N V(r), \quad (10)$$

где $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$ – оператор Лапласа в сферических координатах, $\mathbb{C}(r)$ отвечает профилям $A(r), B(r), C(r), H(r)$ для А, В, С и Н реагентов, которые являются одномерными функциями единственной координаты r – удаленности от поверхности электрода, а остальные обозначения соответствуют системе уравнений (3).

Система уравнений (10) дополнена соответствующими граничными условиями, аналогичными (9), на асимптотически далеком удалении от поверхности электрода:

$$\mathbb{C}(r) = \mathbb{C}^0 \text{ при } z \rightarrow \infty; \quad (11)$$

и на поверхности микроэлектрода ($r = r_0$), где выполняются балансовые соотношения между основными реагентами, аналогично (5):

$$N_{\mathbb{C}}(r_0) \equiv -D_{\mathbb{C}} \frac{\partial \mathbb{C}(0)}{\partial r} = s_{\mathbb{C}} \frac{j}{2F} \text{ при } r = r_0. \quad (12)$$

Остальные обозначения в выражении (12) тождественны выражению (5).

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. Критическое значение радиуса микроэлектрода ($r_{кр}$) зависит от состава раствора (объемных концентраций бромат-анионов и протонов): увеличение этих концентраций приводит к уменьшению критического размера $r_{кр}$.

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, наличие бромат-анионов (BrO_3^-) в объеме раствора не оказывает значительного влияния на процесс, так что плотность тока в системе остается очень низкой (см. рис.б).

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 в ходе реакции конпропорционирования, 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).

Впервые процесс электровосстановления бромат-анионов в кислой среде в присутствии следовых количеств брома в стационарных условиях был изучен экспериментально на дисковых микроэлектродах различных радиусов.

Следует отметить множество общих черт в поведении зависимостей $j^{max}(r_0)$ для микроэлектрода на рис. 7, б и $j^{max}(f)$ для ВДЭ на рис. 2, а. В обоих случаях можно проследить пять характерных интервалов, помеченных на рис. 7, б индексами от 1 до 5: интервал очень слабых токов (1), минимум тока (2), аномальный интервал (3), максимум тока (4), диапазон очень больших токов (5).

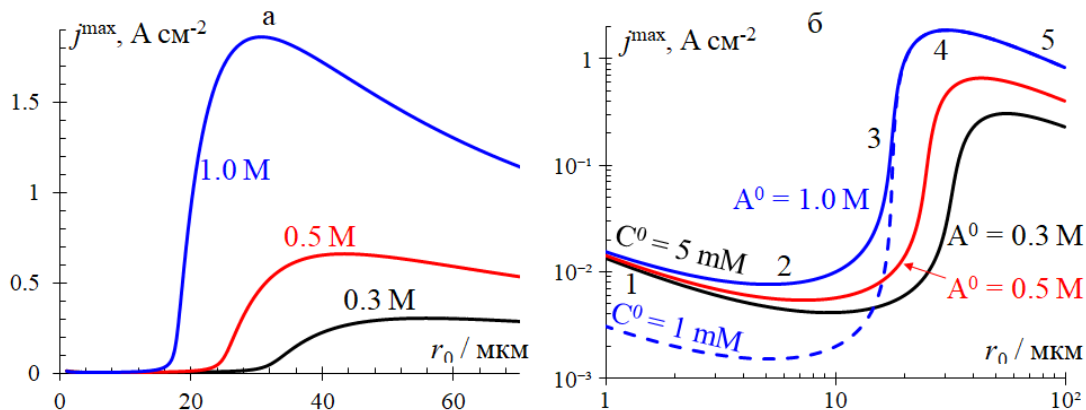


Рис. 6 – Зависимость максимальной плотности тока j^{max} от радиуса электрода, r_0 , в (а) линейных и (б) билгарифмических координатах для набора значений объемной концентрации бромат-аниона, A^0 , (ее значение в моль \cdot л $^{-1}$ указано около каждой кривой, равно как и C^0 для брома), и величины константы скорости реакции $k = 33$ (моль \cdot л $^{-1}$) $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ (отвечающей концентрации 2 моль \cdot л $^{-1}$ для H_2SO_4)

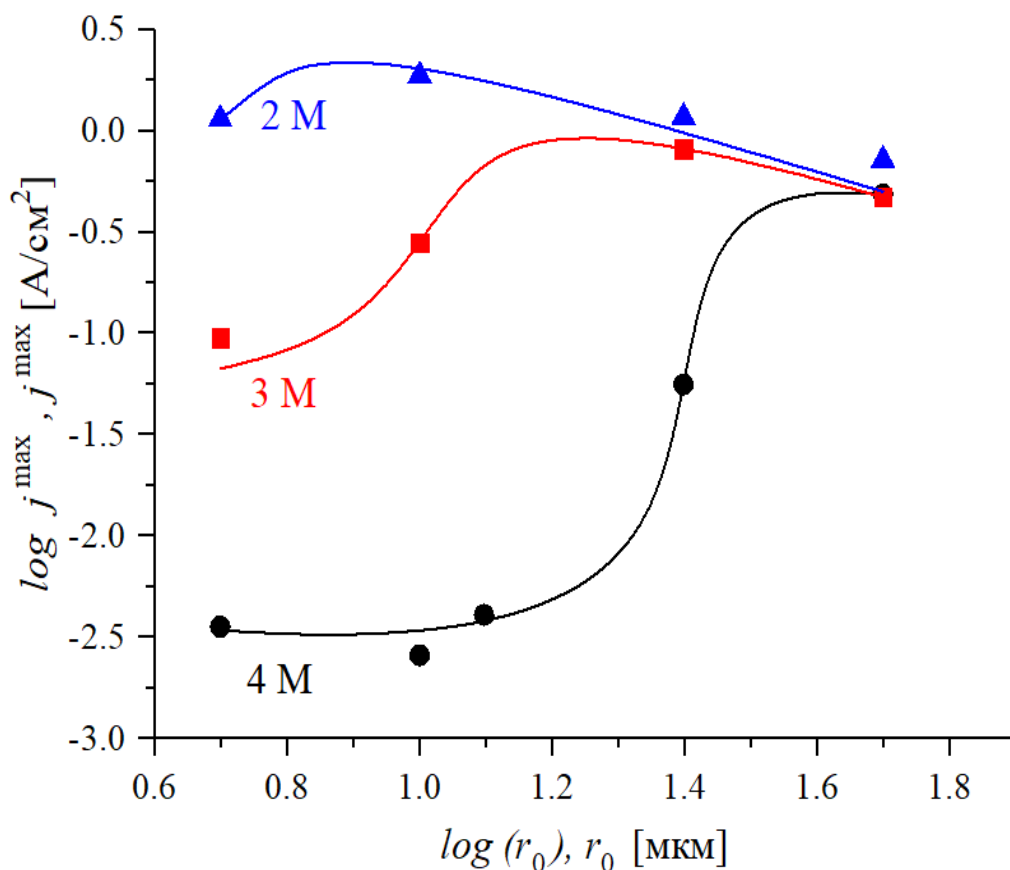


Рис. 7 – Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от величины радиуса микроэлектрода r_0 в билогарифмических координатах. Совокупности точек – экспериментальные данные, сплошные линии – предсказания аналитической теории для трех концентраций кислоты с использованием найденных в результате процедуры фитирования параметров (см. таб. 1). Состав раствора: концентрация бромата $A^0 = 0.5$ моль \cdot л⁻¹, концентрация серной кислоты, $H^0 = t$ моль \cdot л⁻¹, где величина t указана около каждой из кривых

В результате сравнительного анализа аналитических предсказаний и полученных экспериментальных данных (см. таб. 1 и рис. 7) 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 бромид, второй порядок – по активности протонов, позволяют не только качественно, но и полуколичественно для случая микроэлектродов описывать электровосстановление броматов в кислых средах. Таким образом, 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.

Таблица 1 – Транспортные и кинетические параметры для электровосстановления бромат-аниона, найденные путем решения обратной кинетической задачи при сопоставлении аналитических предсказаний с экспериментальными данными при различных концентрациях серной кислоты

Концентрация серной кислоты, моль·л ⁻¹	Коэффициент диффузии BrO ₃ ⁻ в кислой среде $D_{\text{BrO}_3^-}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10^{-5}$, см ² ·с ⁻¹	Константа скорости реакции (2) k , (моль·л ⁻¹) ⁻¹ ·с ⁻¹	Расчетное значение pH раствора серной кислоты	Константа скорости реакции (2) k^0 , (моль·л ⁻¹) ⁻³ ·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

Заключительная **шестая глава** посвящена созданию лабораторного образца испытательной ячейки, демонстрирующей реализацию процесса электровосстановления бромат-аниона по ЕС" электрохимическому механизму с достижением высоких пиковых мощностей и отвечающих им нагрузочных токов. На основании проведенных в работе исследований, представленных в предыдущих главах, выработана и воплощена функциональная концепция для конструирования и оптимизации проточной испытательной ячейки для указанного процесса, перспективного в качестве катодного процесса в электрохимических источниках тока, функционирующих по принципу ПРБ – пройден путь от модельных систем с контролируемой и упрощенной гидродинамикой (ВДЭ и микроэлектродов) к лабораторному образцу испытательной ячейки для указанного катодного процесса с рабочей площадью 50 см², демонстрирующий высокие пиковые мощности и отвечающие им нагрузочные токи – на уровне 0.9 Вт·см⁻² и 1.5 А·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 диссертационной работы).

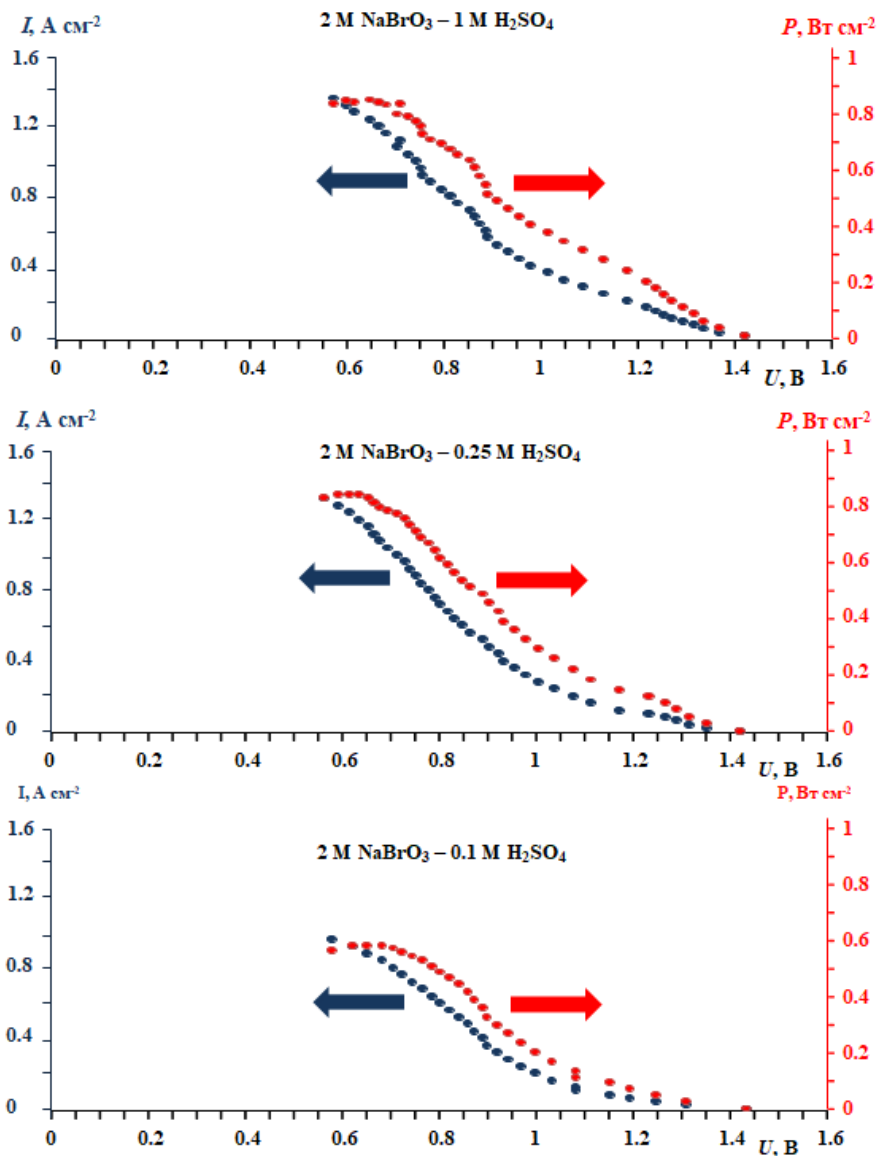


Рис. 8 – Зависимость плотности тока и удельной мощности от напряжения на лабораторном образце испытательной ячейки с площадью активной поверхности 50 см². Измерения при 70°C, при скорости подачи электролита 10 мл · мин⁻¹, атмосферном давлении водорода. В катодном канале ячейки (10 см * 5 см) находились 2 пластины Тогау TGP-H-120, модифицированные обработкой в 35% HNO₃ при 80°C, в течение 1 часа, стехиометрическая плотность тока 3.8 А · см⁻², мембрана Нафлон толщиной 50 мкм

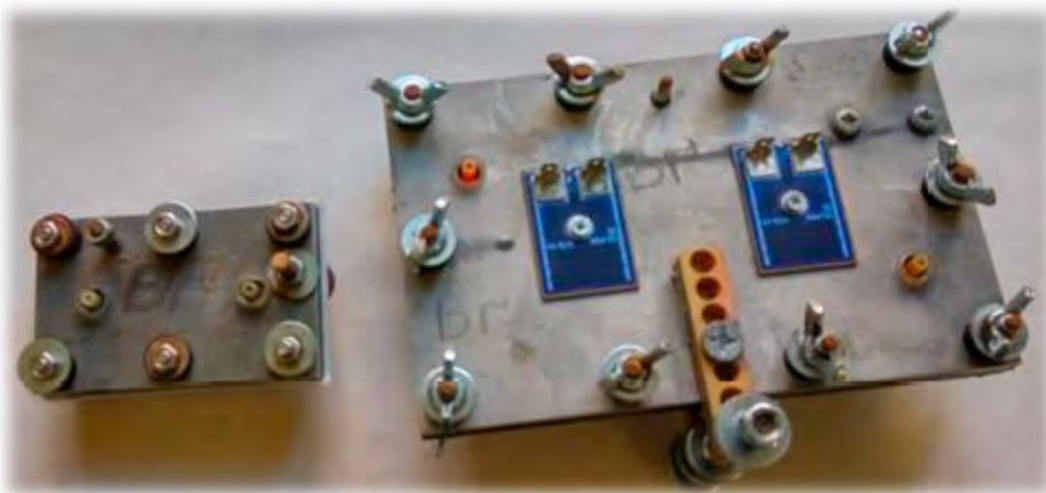


Рис. 9 – Внешний вид испытательных проточных ячеек рабочей площадью 7,5 и 50 см².

По результатам проведенного анализа сформулирован ряд основополагающих принципов, позволяющих сконструировать испытательную ячейку для катодного процесса, 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 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, 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.

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.

В результате проведенных испытаний:

- показан *аномальный ход зависимости* плотности тока восстановления бромат-аниона от скорости прокачки в МЭБ, 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;

- подтверждено наличие резкого увеличения величины максимальной плотности тока с увеличением концентраций как кислоты, так и основного окислителя (бромат-аниона);

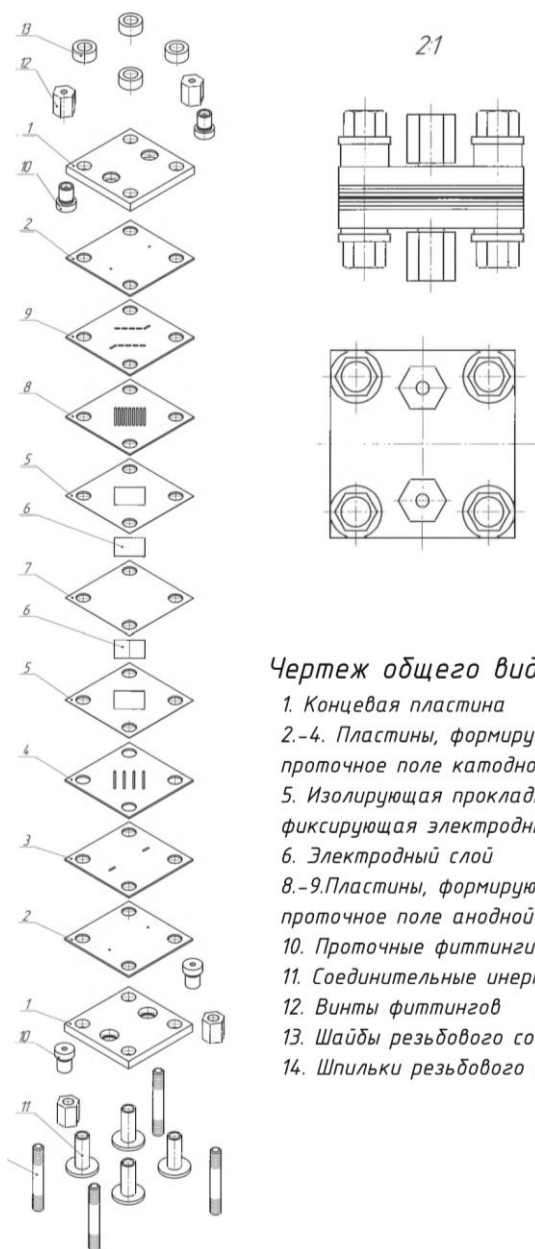
- продемонстрирована возможность достижения больших плотностей тока в системе при предварительной обработке материала катода – углеродной бумаги – в азотной кислоте даже по сравнению с углеродной бумагой модифицированной платиной, в качестве катализирующего слоя;

- установлено, что увеличение температуры ячейки позволяет существенно увеличить плотность тока в системе;

- доказана возможность достижения степени конверсии бромат-аниона в бромид-анион, близкой к 100%, при низких скоростях прокачки раствора сквозь ячейку.

В качестве подтверждения несомненной перспективности исследуемого электрохимического броматного процесса в реальных приложениях электрохимической энергетики создан лабораторный образец испытательной проточной ячейки 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 (см. рис. 8 и 9).

Представлена совокупность универсальных технологических решений и материалов, воплощенных в конкретной испытательной ячейке – инструменте для удобного и эффективного анализа целевых электрохимических процессов, протекающих внутри нее, с помощью широкого круга электрохимических методов. Соответствующее «Устройство испытательной ячейки», запатентовано на территории РФ в качестве полезной модели (см. рис. 10).



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. 10 – Устройство испытательной ячейки. Чертеж общего вида

ОСНОВНЫЕ 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) разработано семейство аналитических моделей процесса медиаторного редокс-автокаталитического (по ЕС" механизму) электровосстановления бромат-аниона – основа комплексного подхода, сочетающего аналитические и численные методы для выявления связи между основными электрохимическими его характеристиками (плотностью тока и удельной мощностью) и закономерностями массопереноса основных реагентов в системе.

3. Для поставленных транспортных задач как для случая избытка одного из реагентов относительно остальных (бромат-аниона или кислоты), так и при их сопоставимых концентрациях в объеме раствора показано совпадение полученных приближенных аналитических решений и численных расчетов, что подтверждает как применимость и обоснованность используемых аналитических приближений, так и корректность численных алгоритмов, лежащих в основе предложенного комплексного подхода.

4. Получены результаты первой успешной экспериментальной проверки предложенной в работе макрокинетической модели для ЕС" механизма для микроэлектродов и ВДЭ. Для последнего показано количественное согласие аналитических предсказаний с экспериментальными данными 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 условий проведения электрохимического процесса: в частности – от состава раствора и кислотности среды (увеличение объемных концентраций бромат-аниона и кислоты приводит к резкому увеличению плотности протекающего тока). Также они немонотонно зависят от интенсивности конвективного

перемешивания раствора: показано, что зависимость имеет максимум, минимум и аномальный участок между ними, где максимальный ток очень резко растет при уменьшении интенсивности перемешивания раствора.

6. Разработана универсальная процедура обработки экспериментальных данных для ВДЭ или микроэлектродов в критерияльных координатах, с ее помощью найдены основные транспортные (коэффициенты диффузии) и кинетические (константы скорости химических реакций) характеристики системы путем решения обратных кинетических задач.

7. Опираясь на проведенные аналитические исследования, разработаны принципы, позволяющие конструировать проточные ячейки, ориентированные на достижение высоких энергетических характеристик, в частности, пиковых мощностей и нагрузочных токов. Получена совокупность универсальных технологических решений и материалов, воплощенная в запатентованном 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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. 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].
2. 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 [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].
3. 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.
4. 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.
5. Reduction of bromate anion via autocatalytic redox-mediation by Br₂/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.
6. 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.
7. 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 [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].

8. 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].

9. 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.

10. 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.

11. 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].

12. 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.

13. 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.

14. 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].

15. 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. 73-81 [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].

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. 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 [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].

21. 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 [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].

22. 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.

Патенты

1. Устройство испытательной ячейки / А. Е. Антипов, М. А. Воротынцев, Д. В. Конев, М. М. Петров, Р. Д. Пичугов // патент РФ 181456, 2018.

2. 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.

Учебное пособие

Воротынцев М. А., Антипов А. Е. Функциональные покрытия: электроактивные пленочные материалы. Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018, 108 с.

Монография

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)

Ключевые тезисы докладов

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях и симпозиумах в рамках более, чем 35 приглашенных, устных и стендовых докладов, ключевых пять из которых представлены ниже:

1. A. E. Antipov, D. V. Konev, A. D. Modestov, M. A. Vorotyntsev. Bromate reduction at rotating disc electrode via autocatalytic redox-cycle mechanism (Приглашенный) // 5th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 06-08.06.2018. ISIS 2018 book of abstracts. – 2018 – p. 24.

2. A. E. Antipov, D. V. Konev, M. M. Petrov, R. D. Pichugov, M. A. Vorotyntsev. Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC^{''}) reaction mechanism (Устный) // 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 02-07.09.2018. 69th Annual Meeting of the ISE book of abstracts. – 2018 – p. 118.

3. A. E. Antipov, D. V. Konev, A. D. Modestov, M. A. Vorotyntsev. Bromate reduction at rotating disc electrode via autocatalytic redox-cycle mechanism: predictions vs. experimental data (Устный) // 68th Annual Meeting of the

International Society of Electrochemistry, 27.08-01.09.2017. 68th Annual Meeting of the ISE book of abstracts. – 2017 – p. 109.

4. A. E. Antipov, M. A. Vorotyntsev. Bromate anion electroreduction on rotation disc electrode: Asymptotic behavior for very high currents (Устный) // International Conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 23-28.05.2017. Ion transport in organic and inorganic membranes book of abstracts. – 2017 – p. 8.

5. A. E. Антипов, Толмачев Ю. В., Д. В. Конев, М. А. Воротынцев. Новый автокаталитический механизм электрохимических процессов и его применение для источников энергии (Устный) // Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», 20-24.11.2016, материалы конференции – 2016 – p. 24.

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.