

На правах рукописи



Романова Наталья Витальевна

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ НА ОСНОВЕ
ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БРОМАТ-БРОМИД**

1.4.6. Электрохимия

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова).

Научные руководители: доктор физико-математических наук, профессор
Воротынцев Михаил Алексеевич
кандидат химических наук
Конев Дмитрий Владимирович

Официальные оппоненты: **Козадеров Олег Александрович**
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», заведующий кафедрой
Узденова Аминат Магомедовна
доктор физико-математических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Университет «Дубна»

Защита состоится в 11:00 «30» сентября 2025 г. на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 по адресу: 143432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, КОН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Romanova/Disser_Romanova.pdf
Автореферат разослан «__» июля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.



Шмыглева Любовь Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Перспективным подходом к решению задачи накопления и воспроизводства больших объемов электроэнергии (в особенности при включении в электросети альтернативных источников периодического действия) является технология проточных редокс-батарей (ПРБ), которые обладают рядом важных достоинств, таких как:

- независимое масштабирование суммарных энергии (за счет варьирования объема резервуаров) и мощности (за счет варьирования площади электродов) источника тока;
- возможность полного разряда без отрицательных последствий;
- отсутствие саморазряда при хранении;
- использование безопасных и невоспламеняющихся электролитов;
- длительный срок службы.

Однако ПРБ имеют и ряд слабых сторон; одной из наиболее существенных среди них является низкая плотность энергии, рассчитанная на единицу объема или массы электролита – раствора, содержащего компоненты токогенерирующей реакции. Увеличить малую удельную энергоемкость при сохранении достоинств системы с жидкими проточными электроактивными средами можно с помощью использования растворов более энергоемких соединений, т.е. имеющих высокую растворимость и большую разницу редокс-потенциалов между электролитами отрицательного и положительного электродов, т.е. более сильных восстановителей и окислителей, особенно если редокс-процесс сопровождается переносом нескольких электронов на один ион-реагент.

Одним из таких окислителей являются соли бромноватой кислоты - броматы, хорошо растворимые в воде. Их восстановление до соответствующих бромидов описывается схемой с переносом 6 электронов:



Однако для осуществления этой полуреакции в проточных источниках тока необходимо преодолеть фундаментальную

проблему – отсутствие электроактивности броматов даже на каталитически активных электродах в нужном интервале потенциалов.

Ранее считалось, что соли галогеноксокислоты, в т.ч. и броматы, являются неэлектроактивными веществами, поэтому не могут быть использованы в качестве энергоемких реагентов. Несколько лет назад в работах группы М. А. Воротынцева^{1,2} было показано, что в кислой среде возможно осуществлять быстрый процесс восстановления бромат-иона при невысоком перенапряжении за счет автокаталитического механизма на основе медиаторной редокс-пары Br_2/Br^- , т.е. благодаря восстановлению Br_2 до Br^- на электроде с последующей регенерацией Br_2 по реакции конпропорционирования внутри раствора:



На основе этой теории, подтвержденной позднее экспериментальными данными, коллективом авторов (Д.В. Коневым и др.) был создан первый в мире водородно-броматный источник тока³ (ВБИТ), теоретическая плотность энергии которого для насыщенного раствора LiBrO_3 в 11,5 раз превышает удельный энергозапас наиболее технологически зрелых ванадиевых ПРБ³.

Однако ранее был реализован только *разряд* ВБИТ согласно брутто-уравнению:



на основе механизма (2).

Обратный процесс – электроокисление бромида до бромата, необходимый для осуществления заряд-разрядного цикла на основе реакции (3), исследовался ранее, но только для щелочных или слабощелочных сред, тогда как для реализации процесса (2) при разряде необходима кислая среда. Имеется ряд

¹ DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.099

² DOI: 10.1515/pac-2017-0306

³ DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04371-w>

работ, посвященных оптимизации материалов электродов, мембран и электролитов для электролиза бромидов до броматов. Но во всех случаях целью являлась оптимизация выхода по току, тогда как величине задаваемого напряжения не уделялось достаточного внимания ввиду того, что бромид-броматная полуреакция ранее не рассматривалась как часть энергозапасяющего цикла, способного составить основу для нового перезаряжаемого проточного источника тока с высокой плотностью хранимой энергии и удельной мощностью разряда.

Цель работы состояла в теоретическом анализе и экспериментальной проверке возможности реализации заряд-разрядного цикла на основе бромид-броматной реакции, реализуемой на положительном полуэлементе ВБИТ.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1) термодинамический анализ эволюции состава системы бромид-бромат при окислительном электролизе сернокислого раствора бромида в зависимости от его начального состава;

2) экспериментальная реализация ячейки ВБИТ и измерение ее циклических заряд-разрядных характеристик на основе превращений бромид-бромат;

3) использование оригинальных методов операндо-анализа состава электролита для исследования процесса циклирования ячейки ВБИТ с целью выявления причин, влияющих на энергоэффективность заряд-разрядного цикла;

4) выявление факторов, снижающих отношения зарядов для стадий заряда и разряда, отношения средних напряжений для стадий зарядов и разрядов, а также энергоэффективности заряд-разрядных циклов, и их количественная характеристика;

5) поиск и апробация путей повышения характеристик заряд-разрядного цикла ячейки ВБИТ за счет использования электродных и конструкционных материалов, более стабильных к высоким положительным потенциалам и воздействию растворенного молекулярного брома.

Научная новизна результатов работы

1. Проведен термодинамический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора

бромиды в зависимости от pH для вариантов, когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов брома достигает значений 0, т.е. не образуются оксобромные соединения (вариант 1); +1, т.е. образуются HBrO и BrO⁻ (вариант 2), или +5, т.е. образуется бромат-анион BrO₃⁻ (вариант 3). Такой анализ для каждого варианта проведен для трех значений pH раствора: 2, 6 и 10. Продемонстрировано, что этот параметр (pH) кардинальным образом меняет характер эволюции состава раствора электролита при промежуточных степенях окисления атомов брома.

2. Впервые осуществлен заряд-разрядный цикл для единичного мембранно-электродного блока (МЭБ) ВБИТ с пористым углеродным электродом на основе бромид-броматного процесса в кислой среде. Определены отношение зарядов для стадий заряда и разряда, отношение средних напряжений для стадий зарядов и разрядов, а также энергоэффективность заряд-разрядного цикла и коэффициент использования емкости броматного электролита.

3. Впервые реализовано операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита в положительном полужелателе ВБИТ, позволяющее определить природу и концентрацию основных интермедиатов.

4. Показано, что реализация стабильного цикла на углеродных электродах малоэффективна из-за их деградации в процессе циклирования ВБИТ. Предложены материалы на основе смешанных оксидов металлов, обладающие высокой проводимостью и коррозионной устойчивостью – IrO₂/TiO₂/Ti – электроды для повышения ресурса броматного катода ВБИТ.

5. Установлены величины коэффициентов диффузии бромид-иона и молекулярного брома через катионообменную мембрану, а также коэффициенты их распределения между мембраной и раствором.

Теоретическая значимость работы

В работе построен алгоритм расчета квазиравновесного состава бромсодержащего электролита, основанный на термодинамических параметрах гомогенных и гетерогенных равновесий между девятью различными соединениями брома,

семь из которых находятся в водном растворе (Br^- , Br_3^- , Br_5^- , Br_2 , BrO^- , HBrO , BrO_3^-), а два образуют отдельные фазы: пары брома и жидкий бром. Осуществлен расчет условий образования фазы жидкого брома в ходе эволюции бромид–бромат в зависимости от суммарного содержания всех соединений брома и кислотности раствора.

Сформированы представления о маршрутах протекания электродных процессов на положительном полуэлементе в ходе заряд-разрядного цикла ВБИТ с различным материалом катода: углеродные бумаги Sigracet 39 AA, Toray EC-TP1-120, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод.

Продемонстрирована применимость нового экспресс-метода измерения коэффициентов диффузии в мембране и распределения на границе мембрана/раствор бромид-аниона и молекулярного брома из результатов хроноамперометрических измерений в системе электрод/ионообменная мембрана/раствор электролита. С помощью этого метода количественно охарактеризован процесс кроссовера бромидов и брома через перфторированные протон-проводящие мембраны различной толщины.

Практическая значимость работы

Экспериментально реализован заряд-разрядный цикл на основе бромид-броматного процесса в кислой среде. Измерены циклические характеристики ВБИТ на ячейке с единичным МЭБ, выявлены факторы, определяющие энергоэффективность заряд-разрядного цикла.

Предложена и апробирована методика получения материала на основе смешанных оксидов иридия и титана на поверхности титанового войлока для его последующего применения в качестве катода ВБИТ. Показано, что материал имеет достаточную электронную проводимость и коррозионную устойчивость для повышения ресурса броматного катода ВБИТ.

Предложена и апробирована методика изготовления биполярных пластин графитовой фольги (листовой материал на основе терморасширенного графита, Графлекс), модифицированной сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42). Показано, что данный материал обладает

высокой стабильностью в условиях работы в составе МЭБ проточного ХИТ с сернокислым электролитом.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Основу методологии экспериментальных исследований в работе составляют измерения заряд-разрядных характеристик ячеек с МЭБ, состоящим из водородного-газодиффузионного и проточного жидкостного полуэлементов, разделенных перфторированной сульфокатионообменной мембраной.

Изменение состава электролита в процессе работы химического источника тока исследовали методами потенциометрии и операндо-спектрофотометрии, а также оценивались потери за счет кроссовера бромсодержащих частиц путем квадратно-волновой вольтамперометрии в растворе, улавливающем их в циркулирующем через анод газообразном водороде. Фарадеевские потери на побочную реакцию выделения кислорода на катоде в ходе зарядного полуцикла оценивались газометрическим методом. Степень деградации электродных материалов после испытаний исследовалась с помощью импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии образцов электродных материалов в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Изготовленный согласно известной методике формирования оксидного слоя $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ электрод был впервые получен с использованием в качестве основы титанового войлока с высокой пористостью. Полученный электрод охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопией комбинационного рассеяния света и апробирован в разряд-разрядных испытаниях в составе ВБИТ.

Применен экспресс-метод для измерения коэффициентов диффузии бромид-ионов в сернокислом электролите, а также коэффициента распределения электроактивных компонентов между раствором и мембраной. Метод основан на анализе экспериментальных хроноамперограмм электрохимического преобразования компонентов электролита на электроде, к

поверхности которого прижата исследуемая перфторированная протон-проводящая мембрана.

Предложен метод изготовления биполярных пластин из графитовой фольги с помощью пропитки фторполимером (Ф-42), что позволяет создать электрохимически стойкий материал для токосъемных и биполярных пластин разрядных блоков проточных источников тока с использованием доступного и простого в обработке исходного сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Расчетный алгоритм термодинамического анализа эволюции состава броматного католита позволяет определить равновесный состав раствора в ходе преобразования бромат-бромид, а также количество брома, находящегося в газовой и жидкой фазах на промежуточных стадиях преобразования в зависимости от начального состава.

2. Энергетический цикл на основе бромид-броматной реакции в кислой среде, реализованный на ячейке ВБИТ с пористым углеродным электродом, позволяет достичь 48% энергетической эффективности для генерации и накопления электроэнергии при 0.075 A/cm^2 .

3. Фарадеевские потери в ходе зарядного полуцикла ВБИТ с углеродным катодом распределены между побочными реакциями выделения кислорода (в среднем 15% от пропущенного заряда) и снижением содержания в католите соединений брома вследствие кроссовера через мембрану (3% от пропущенного заряда) и абсорбции компонентами ячейки (6% от пропущенного заряда).

4. Основными промежуточными соединениями брома в ходе разрядного полуцикла являются молекулярный бром и трибромид-анион. В ходе зарядного полуцикла в число интермедиатов входит также бромноватистая кислота.

5. $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ электрод, синтезированный на поверхности пористого титана, не обнаруживает изменений качественного и количественного состава при использовании в качестве положительного электрода перезаряжаемого ВБИТ в ходе 10 заряд-разрядных циклов, демонстрируя более высокую стабильность по сравнению с углеродным войлоком.

6. Молекулярный бром характеризуется в 2 раза менее интенсивным диффузионным потоком в анодное пространство через мембрану по сравнению с бромид-анионом при равном содержании в катодите.

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты, полученные в ходе данной работы, регулярно докладывались на российских и международных конференциях, а также опубликованы в российских и зарубежных журналах. Достоверность и обоснованность выводов работы подтверждена многочисленными экспериментами с воспроизводимыми данными, которые согласуются между собой и коррелируют с результатами исследований других научных групп.

По результатам работы опубликованы в соавторстве 6 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus.

Результаты работы были представлены автором на 12 конференциях: 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (2021 г.), 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2020 г.), 15-ое, 16-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (2020 г., 2022 г.), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2022 г.), Ion transport in organic and inorganic membranes-2021 (2021 г.), Ion transport in organic and inorganic membranes-2019 (2019 г.), а также молодежных конференциях и школах.

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках проектов РФФИ (проект № 20-33-90315, проект № 18-03-00574) и РНФ (проекты № 23-13-00428, №19-79-00334), а также ФЦП № госрегистрации АААА-А16-116120610033-4 (Соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2016 г. № 14.607.21.0143). Автор является номинантом стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим модернизацию российской экономики (СП-3033.2021.1).

Личный вклад соискателя

Все экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Результаты сканирующей электронной микроскопии были получены сотрудником НИТУ МИСИС Е.А. Колесниковым. На базе ИФХЭ РАН О.Ю. Графовым получены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были проведены Н.А. Овсяниковым в Сколковском институте науки и технологий. Анализ и обработка результатов выполнены лично соискателем.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 187 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 152 библиографических наименования. Работа содержит 64 рисунка и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой** главе представлен литературный обзор наиболее распространенных проточных редокс-батарей (ПРБ), «гибридных» ПРБ, указаны их достоинства и недостатки, а также возможные пути оптимизации работы. Подобран список основных параметров, используемых для описания характеристик батареи. Дан обзор материалов и способов их модификации для повышения срока службы ПРБ, а также рассмотрена проблема кроссовера электроактивных частиц через протонообменную мембрану химического источника тока. Проанализированы работы, раскрывающие механизм автокаталитического редокс-медиаторного электровосстановления бромата в кислой среде, а также примеры экспериментальной апробации этого процесса в составе ВБИТ. Отражено современное состояние вопроса электролитического получения броматов из растворов бромидов.

Во **второй** главе описана конструкция ячейки ВБИТ, методы, примененные для исследования характеристик при заряде и разряде, а также методы и установка, использованные

для операндо-спектрофотометрического анализа состава электролита и измерения поляризации ее полуэлементов, а также анализа их состояния до и после циклических испытаний.

Приведена методика получения материала из смешанного проводящего оксида ($\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$) для испытания в качестве положительного электрода (катода) ВБИТ и его аттестации с помощью сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Представлена конструкция электрода и ячейки для экспресс-определения транспорта электроактивных компонентов раствора через мембрану. Описан метод изготовления биполярных пластин из графитовой фольги с помощью пропитки фторполимером.

В третьей главе проведен теоретический анализ эволюции состава электролита при постоянном pH раствора для трех различных гипотез относительно возможной глубины электролиза и природы протекающих процессов: 1) не происходит образования соединений брома с положительными степенями окисления, т.е. электролиз приводит (помимо промежуточных соединений с отрицательными степенями окисления брома) лишь к образованию молекулярного брома в различных его формах (в растворенном состоянии Br_2 , а также в виде фаз жидкого брома Br_2^{liq} и паров брома в газовом пространстве над раствором Br_2^{vap}); 2) окисление ионов бромидов приводит к образованию соединений брома до степени окисления +1 включительно; 3) процесс проходит с образованием как бромат-иона (BrO_3^-), так и промежуточных соединений брома с более низкими степенями окисления в растворе (Br_3^- , Br_5^- , Br_2 , Br_2^{liq} , Br_2^{vap} , BrO^- , HBrO).

Построенный алгоритм термодинамического анализа состава раствора был использован для оценки характера зависимости редокс-потенциала электролита при различных фиксированных значениях pH, а также общей концентрации бромсодержащих частиц в электролите, при которых образование молекулярного брома в жидкой фазе в ходе преобразования бромат-бромид в прямом и обратном направлении не происходит.

Оценка произведена путем подстановки условия «равновесная концентрация брома равна его растворимости» в балансовые соотношения и расчета такой общей концентрации C_{tot}^* , при которой это условие будет выполняться для выбранного pH и различных равновесных значений редокс-потенциала. Полученные результаты показаны на рис. 1а, а на рис. 1б дана зависимость этой величины от pH электролита.

Данные рис. 1 показывают, что в кислых броматных электролитах с общей концентрацией бромсодержащих частиц ниже 0.37 М образование жидкого брома в собственной фазе термодинамически не выгодно.

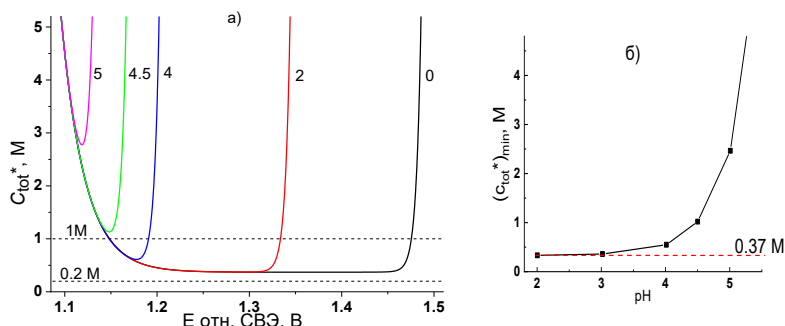
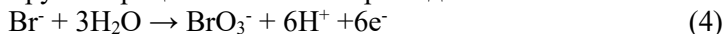


Рис. 1. (а) Зависимость критической концентрации C_{tot}^* от потенциала E для различных значений pH (показаны на графиках). Горизонтальные линии: $c_{\text{tot}} = 0.2\text{M}$ и $c_{\text{tot}} = 1\text{M}$; (б) Зависимость минимального значения общей критической концентрации атомов брома $(c_{\text{tot}}^*)_{\text{min}}$ от pH. Горизонтальная линия: $c_{\text{tot}} = 2 * [\text{Br}_2]_{\text{sat}} = 0.37\text{ M}$.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальной реализации энергетического цикла на основе бромид-броматной реакции на единичной ячейке ВБИТ. Показано, что реализовать заряд-разрядный цикл в щелочной и нейтральной средах невозможно, что связано с замедлением протекания реакции на положительном электроде при разряде (активационные потери). В кислой среде удалось осуществить циклирование ВБИТ в режиме гальваностатического заряда-

разряда; основное содержание главы посвящено исследованию эффективности этого процесса на МЭБ ВБИТ различных составов и конфигураций.

Брутто-процесс окисления бромида:



исследовали на углеродном катоде (Sigracet 39AA), осуществляя полуцикл заряжения путем пропускания тока с плотностью 75 мА/см² через ячейку водородно-броматного источника тока с исходным составом католита 0.3 М HBr + 3 М H₂SO₄. При достижении напряжения ячейки, равного 1.9 В, направление тока меняли на противоположное, реализуя тем самым разрядный полуцикл. Отрицательный полуэлемент исследуемой единичной ячейки представлял собой газодиффузионный водородный электрод (Freudenberg H23C8 с каталитическим слоем Pt-C (загрузка Pt 1мг/см²)), осуществляющий реакцию окисления/выделения водорода.

На рис. 2 представлены результаты циклических испытаний ячейки ВБИТ с углеродным катодом в диапазоне напряжений 0.4-1.9 В. Помимо зависимости напряжения от времени (рис. 2а, кривая 1) в ходе измерений осуществлялась регистрация изменения потенциала положительного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (рис. 2а, кривая 2). Кроме того, проводились операндо-измерения UV-Vis спектров католита; полученный результат показан на рис. 2б в виде зависимости относительного количества атомов брома в составе молекул Br₂ от времени.

Согласно кривой 1 для серии циклов на рис. 2а, к моменту смены направления тока в конце стадии *заряда* (при достижении напряжения 1.9 В) прошедший на этой стадии заряд уменьшается в серии 4-х циклов. К этому моменту католит содержит снижающееся от цикла к циклу количество бромат-иона, тогда как согласно спектрам на рис. 3а в конце зарядных полуциклов 2 и 3 возрастает доля атомов брома в составе HBrO (прирост поглощения в УФ области по сравнению с кислым раствором бромата натрия), а в конце зарядного полуцикла 4 обнаруживается заметный вклад молекулярного брома. Из спектров на рис. 3а следует, что в конце зарядных полуциклов 2-

4 состав электролита отвечает не чисто броматному, а включает возрастающий вклад соединений брома с более низкими степенями окисления (+1 и 0). Согласно спектрам в конце стадии разряда (рис. 3б) состав электролита тоже не возвращается к начальному состоянию (бромид).

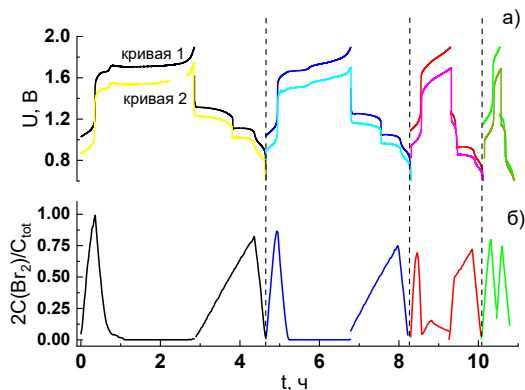


Рис. 2. (а) Зависимости напряжения (1) и поляризации положительного электрода (2) единичной ячейки ВБИТ в ходе заряд-разрядного циклирования с плотностью тока $\pm 75 \text{ mA/cm}^2$; (б) отношение количества атомов брома в составе молекул Br_2 к начальному содержанию атомов брома в катодите в виде бромида.

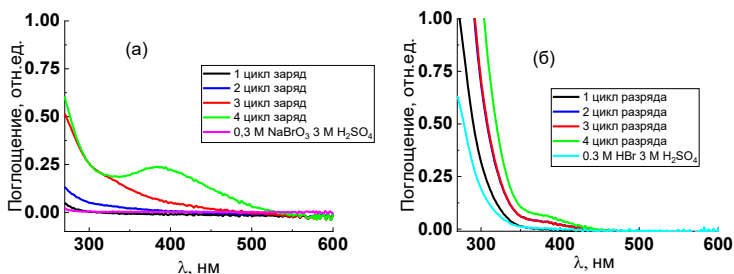


Рис. 3. Спектры катодита в конце стадий заряда (а) и разряда (б) каждого цикла работы ВБИТ в сопоставлении со спектрами сернокислых растворов HBr и NaBrO_3 модельного состава (указаны в легенде).

Измеренные зависимости потенциала положительного электрода в ходе циклирования (рис. 2а, кривая 2) позволяют разделить напряжение ячейки под током на поляризации положительного и отрицательного полуэлементов, а из них извлечь данные об их средних удельных поляризационных сопротивлениях и проследить их изменение от цикла к циклу (рис.4а). Из полученных данных видно, что причиной падения используемой редокс-емкости электролита в ходе четырех циклов является практически четырехкратный рост сопротивления ячейки, за который в гораздо большей степени ответственен положительный полуэлемент. Циклическая вольтамперометрия этого полуэлемента в фоновом растворе до и после заряд-разрядного циклирования показывает, что углеродный электрод в его составе более чем в 20 раз увеличивает свою двойнослойную емкость (рис. 4б). По всей видимости, этот эффект является следствием развития поверхности углеродных волокон при высоких потенциалах из-за образования трещин и расслаивания.

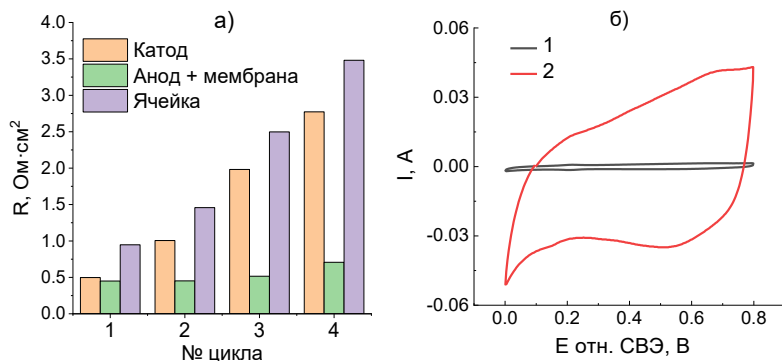


Рис. 4. а) Полное удельное сопротивление ячейки ВБИТ и сопротивление ее полуэлементов, рассчитанные по результатам измерения их поляризации в ходе 4-х заряд-разрядных циклов; (б) циклическая вольтамперометрия броматного электрода в растворе 3 М H₂SO₄ до (1) и после (2) циклирования.

В качестве более устойчивого к окислению электродного материала на основании литературных данных был выбран

металл-оксидный слой на основе диоксида титана с добавкой активного компонента, нанесенный на титановую подложку (DSA, Dimensionally Stable Anode). Были изготовлены электроды с активным слоем смешанного проводящего оксида $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ на подложке из пористого титанового войлока (пористость 80%, Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co. Ltd, КНР). По данным работы⁴ оксидные материалы типа $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ обладают близкими электрохимическими свойствами к IrO_2 , что делает их использование экономически более целесообразным.

На рис. 5 представлено картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ электрода (результаты СЭМ), которое подтверждает однородность распределения металлооксидного покрытия по поверхности образца титанового войлока. Фазовый состав $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода анализировали методом КР-спектроскопии (рис. 6).

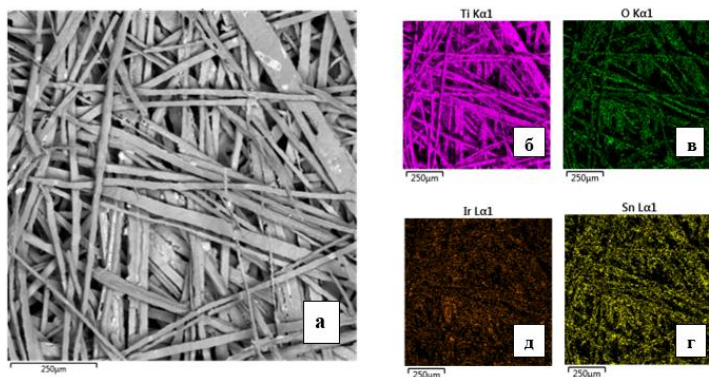


Рис. 5. СЭМ-картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ - электрода: а – СЭМ-изображение электродного материала и распределение атомов основных элементов по нему: б – Ti; в – O; г – Ir; д – Sn.

⁴ DOI:10.1016/0022-0728(95)03950-1

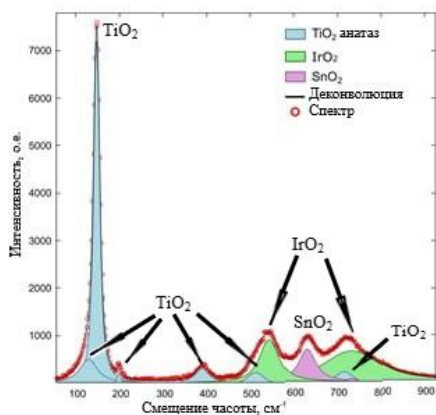


Рис. 6. КР-спектр $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода после получения

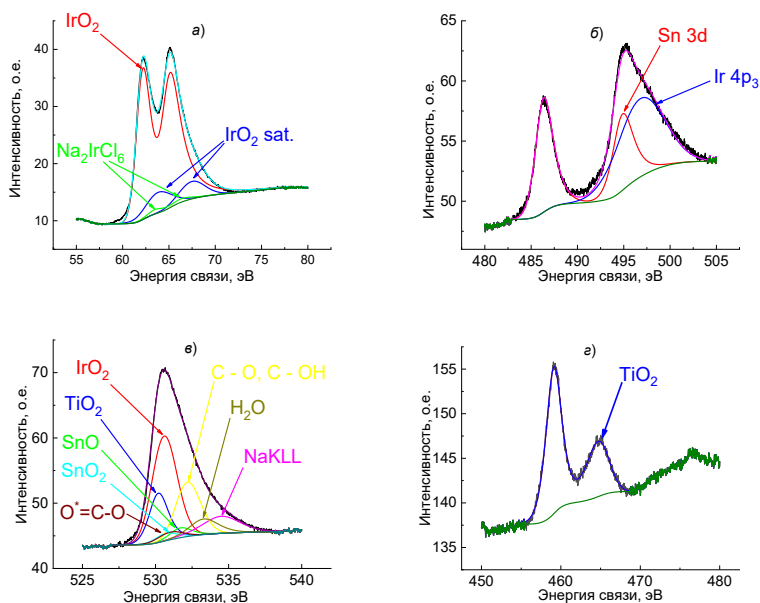


Рис. 7. РФЭС спектры высокого разрешения для (а) $\text{Ir}4f$, (б) $\text{Sn}3d$ и (в) $\text{O}1s$ (г) $\text{Ti}2p$ электронных уровней $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода.

На рис. 7 приведены РФЭС спектры высокого разрешения для элементов Ir, Sn, O и Ti поверхности электрода. Деконволюция перекрывающихся спектров позволила выделить компоненты, связанные с атомом иридия в степени окисления +4, диоксидом и монооксидом олова, диоксидом титана.

Электродный металло-оксидный материал, полученный и охарактеризованный вышеуказанными физико-химическими методами, был протестирован в составе МЭБ в сериях из нескольких заряд-разрядных циклов с варьированием величины тока и верхнего предела напряжения, при котором направление тока менялось с зарядного на разрядный. Показано, что в соответствии с термодинамическими расчетами, выполненными в главе 3, в диапазоне напряжений от 0.4 до 1.4В средняя степень окисления атомов брома в электролите в ходе заряд-разрядного цикла меняется между -1 и 0 (соответственно, бромид-анион и молекулярный бром). В этом диапазоне напряжений подобрана величина заряд-разрядного тока, позволяющая добиться максимальной эффективности цикла по трем показателям – отношению зарядов (η_Q) и средних напряжений (η_U) разрядного полуцикла к зарядному, а также их произведения (η_E), представляющего собой энергоэффективность заряд-разрядного цикла. В выбранном режиме выполнена серия из 10 заряд-разрядных циклов в расширенном интервале напряжений, отвечающих переходу бромид-бромат. (рис. 8). Показано, что благодаря замене углеродного электрода металло-оксидным удалось существенно снизить перенапряжения, при которых реализуется прямой и обратный переходы бромид-бромат, и тем самым заметно увеличить параметр η_U по сравнению с углеродным катодом (рис. 2а). Отмеченное увеличение напряжения ячейки с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом в качестве катода на разрядном полуцикле по сравнению с углеродным, что свидетельствует о каталитическом механизме электровосстановления бромата, отличном от автокаталитического цикла (2) на основе пары Br_2/Br^- .

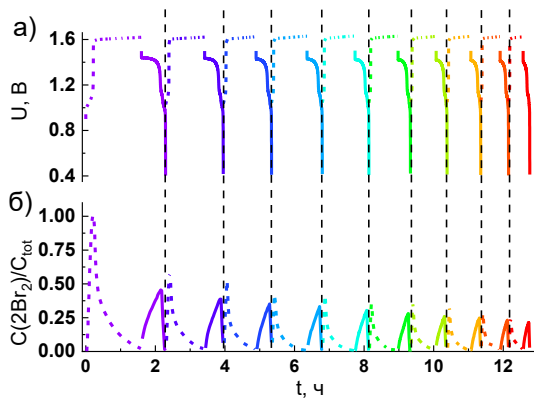


Рис. 8. (а) Заряд-разрядные кривые ВБИТ с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом и (б) график отношения количества атомов брома в форме Br_2 к общему количеству атомов брома в системе от времени. Плотность тока 50 mA/cm^2 , начальный состав католита 0.3 M HBr $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Отмечено, что в отличие от поведения ячейки ВБИТ с углеродным электродом, на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электроде более интенсивно протекает побочная реакция выделения кислорода, что привело к снижению отношения зарядов на стадии заряда и разряда (η_Q): на металло-оксидном электроде этот показатель составляет $\sim 50\%$. Тем не менее, ячейка ВБИТ с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом показывает стабильные значения для η_Q , η_U , η_E и демонстрирует более высокий показатель по степени использования редокс-емкости электролита

Рис. 9а свидетельствует о том, что двойнослойная емкость (пропорциональная площади поверхности электрода) после заряд-разрядных испытаний практически не изменилась по сравнению с результатами ее предварительного измерения, что говорит о коррозионной устойчивости $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода. На рис. 9б представлены величины полного сопротивления ячейки, рассчитанного по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный. Изменение этого показателя в ходе циклирования по сравнению с поведением ячейки с углеродным катодом (рис.

4а) также указывает на большую стабильность полученного материала.

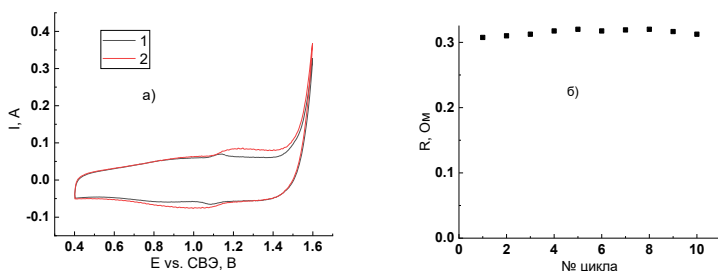


Рис. 9. Исследование характеристик ВБИТ с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом до и после циклических заряд-разрядных испытаний: а) циклическая вольтамперометрия положительного полуэлемента до (1) и после (2) циклирования; б) полное сопротивление ячейки, рассчитанное по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный.

Полученные результаты показали, что дальнейший прогресс перезаряжаемых источников тока с бромат-бромидным катодитом связан с выбором составов катодита и режимов разряда, минимизирующих содержание молекулярного брома в ходе как зарядного, так и разрядного полуциклов.

В пятой главе описано применение нового метода определения транспортных характеристик редокс-активного вещества (компонента электролита), основанного на непосредственном измерении плотности его диффузионного потока через мембрану, закрепленную на поверхности гладкого электрода. Для измерения коэффициента диффузии исследуемого компонента (D) и константы его распределения между мембраной и раствором на границе их контакта (γ) использовали электрод оригинальной конструкции (рис. 10).

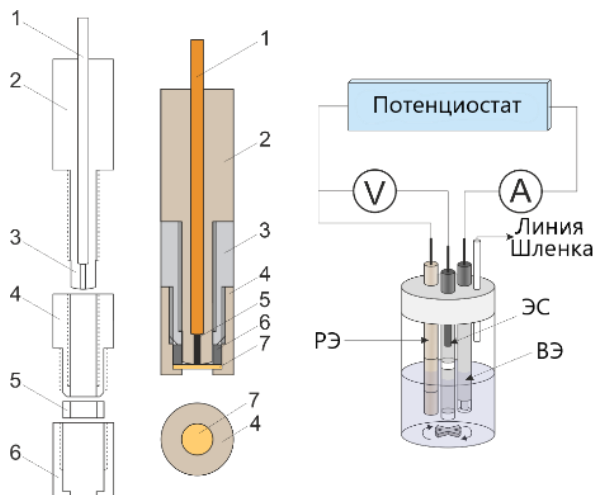


Рис. 10. Схема рабочего электрода для измерения параметров диффузии соединений в ионообменных мембранах в разобранном (слева) и собранном (по центру) видах и схема трехэлектродной ячейки (справа), использованной в данной работе, где 1 – токосъемник; 2 – корпус; 3 – фиксатор мембраны; 4 – крышка; 5 – стеклоуглеродный или платиновый стержень; 6 – уплотнительная/ограничительная шайба; 7 – мембрана.

Для вычисления коэффициента диффузии и распределения электроактивных компонентов электролита (бромид-аниона и молекулярного брома) между мембраной и раствором использовались различные участки экспериментально зарегистрированных хроноамперограмм после наложения скачка потенциала до значения, отвечающего предельно-диффузионному режиму окисления бромид-аниона или восстановления брома, в сернокислые растворы которых погружен электрод с мембраной. Участок начального спада тока дает величину Коттрелловского коэффициента (СС), а горизонтальный участок на больших временах – величину стационарного тока (I_{st}). Параметры, характеризующие транспорт исследуемых компонентов через мембрану, рассчитывали по формулам для СС и I_{st} . Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Данные коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения бромид-аниона и брома на границе раздела мембрана - внешний раствор для перфторированных мембран.

Тип мембраны	δ , мкм	$D(\text{Br}^-) \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$	$\gamma(\text{Br}^-)$	$D(\text{Br}_2) \cdot 10^6$, $\text{см}^2/\text{с}$	$\gamma(\text{Br}_2)$
Nafion 211	25	2,1	0,24	-	-
Nafion XL	27,5	2,6	0,17	-	-
Nafion 212	50	3,4	0,20	4,3	3,24
Nafion 115	125	3,3	0,14	-	-
Nafion 117	175	3,3	0,16	-	-
GEC 103	75	2,5	0,19	-	-
GEC 105	125	2,6	0,19	-	-

Полученные величины D и γ согласуются с данными статьи⁵. С помощью найденных величин рассчитаны диффузионные потоки брома и бромида из катодного пространства ячейки ВБИТ в анодное.

⁵ DOI: <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.04.044>

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы можно выделить следующие **основные результаты и выводы:**

1. Проведен термодинамический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромида в зависимости от pH для вариантов 1, 2 и 3, когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов брома достигает значений 0 (т. е. не образуются оксобромных соединений); +1 (образуются HBrO и $\text{BrO}^\cdot$), +5 (образуется бромат-анион BrO_3^-). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение концентраций всех бромсодержащих соединений и потенциала индикаторного электрода в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Br внутри этих соединений, а также зависимость этих концентраций от потенциала. Такой анализ проведен для трех характерных pH раствора: 2, 6 и 10. Продемонстрировано, что этот параметр (pH) кардинальным образом меняет характер эволюции состава раствора в ходе электрохимического преобразования бромид-бромат. В частности, в кислых средах такое преобразование осуществляется через практически полный переход всех атомов брома в молекулярную форму (Br_2) при средней степени окисления около 0.

2. Осуществлен энергетический цикл на основе бромид-броматной реакции в кислой среде. Исследованы выходы по току, напряжению и энергии водородно-броматной проточной батареи, а также состав электролита на положительном электроде при заряде и разряде ячейки водородно-броматной проточной батареи. С использованием углеродных материалов катода достигнута эффективность заряд-разрядного цикла 46-49% при плотности тока 35-75 mA/cm^2 . Обнаружено, что при этом в структуру энергетических потерь заметный вклад дают фарадеевские, обусловленные главным образом двумя негативными явлениями: абсорбцией молекулярного брома компонентами МЭБ и системы циркуляции электролита, а также потреблением части пропускаемого при заряде тока на реакцию

выделения кислорода вследствие окисления воды. На ячейке с углеродным катодом отмечено также резкое падение коэффициента использования емкости электролита в ходе первых четырех заряд-разрядных циклов (с 90 до 20%), которое при помощи измерений поляризации отдельных полуэлементов (водородного и броматного) отнесено на счет пятикратного увеличения сопротивления углеродного катода.

3. Показано, что реализация цикла бромид-бромат на углеродных электродах малоэффективна из-за деградации в процессе циклирования водородно-броматной проточной батареи. Предложены материалы на основе смешенных оксидов металлов, обладающие высокой проводимостью и коррозионной устойчивостью – $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ - электроды для повышения ресурса броматного катода водородно-броматной проточной батареи. Для серии из 10 заряд-разрядных циклов в составе ячейки водородно-броматной батареи $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод показывает стабильные заряд-разрядные характеристики, которые монотонно снижаются из-за фарадеевских потерь на побочную реакцию. Потери на окисление электрода удалось нивелировать, используя указанный стабильный материал. Обнаружен каталитический эффект реакции электровосстановления бромата на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электроде, отличный от описанного ранее автокаталитического редокс-медиаторного катализа. Благодаря этому эффективность заряд-разрядного цикла по напряжению на оксидном катоде по сравнению с углеродным удалось повысить с 68 до 82%, однако за счет более низкого перенапряжения побочной реакции выделения кислорода на оксидном электроде возросли связанные этим фарадеевские потери.

4. Получены коэффициенты диффузии Br^- и Br_2 , а также коэффициенты их распределения на границе раздела мембрана-внешний раствор для перфторированных ионообменных мембран, равные $(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, 0.23 ± 0.02 и $(4.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и 3.24 ± 0.03 , соответственно.

5. Таким образом, полученные в ходе работы результаты испытаний водородно-броматной батареи с углеродным и $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ катодом позволяют заключить, что дальнейший прогресс в области перезаряжаемых водородно-галогенатных

источников тока следует искать в направлении оптимизации материала катода. По всей видимости, плодотворной также окажется концепция проведения разрядного и зарядного полуциклов на катодах из различных материалов, совмещенных в одном МЭБ.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи

1. **Kartashova, N.V. (Romanova, N.V.)** Characteristics of the charge-discharge cycle of a hydrogen-bromine battery with an $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ cathode on a titanium felt in the full capacity utilization mode / **N.V. Kartashova (N.V. Romanova)**, D.V. Konev, D.S. Muratov, E.A. Ruban, D.O. Tolstel, M.Z. Galin, V.V. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev. – DOI: 10.1134/S1023193524700538 // Russian Journal of Electrochemistry. – 2024. – V. 60. – 1061-1072.
2. **Kartashova, N.V. (Romanova, N.V.)** A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source / **N.V. Kartashova (N.V. Romanova)**, D.V. Konev, P.A. Loktionov, A.T. Glazkov, O.A. Goncharova, M.M. Petrov, A.E. Antipov, M.A. Vorotyntsev. – DOI: 10.3390/membranes12121228 // Membranes. – 2022. – V. 12(12) – 1228.
3. Konev, D.V. Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes / D.V. Konev, O.I. Istakova, **N.V. Kartashova (N.V. Romanova)**, L.Z. Abunaeva, P.V. Pyrkov, P.A. Loktionov, M.A. Vorotyntsev. – DOI: 10.1134/S1023193522120035 // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – 1103-1113.
4. Loktionov, P. Fluoropolymer impregnated graphite foil as a bipolar plate of vanadium flow battery / P. Loktionov, **N. Kartashova (N. Romanova)**, D. Konev, L. Abunaeva, A. Antipov, E. Ruban, A. Terent'ev, N. Gvozdik, M. Lyange, A. Usenko, K. Stevenson. – DOI: 10.1002/er.7088 // International Journal of Energy Research. – 2022. – V. 46(8). – 10123–10132.
5. Petrov, M.M. Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence / M.M. Petrov, D.V. Konev, A.E. Antipov,

N.V. Kartashova (N.V. Romanova), V.V. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev. – DOI: 10.1134/S1023193520100109 // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – № 11. – 883-898.

6. Petrov, M.M. Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide / M.M. Petrov, D.V. Konev, A.E. Antipov, **N.V. Kartashova (N.V. Romanova), V.V. Kuznetsov, M.A. Vorotyntsev.** – DOI: 10.1134/S1023193519110120 // Russian Journal of Electrochemistry. – 2019. – V. 55 – № 11. – 1058-1067.

Учебное пособие

Антипов А.Е., Конев Д.В., Усенко А.А., **Карташова Н.В. (Романова Н.В.)**, Добровольский Ю.А. Проточные химические источники тока для распределенной энергетики: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. 108 с.