Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

На правах рукописи

Романова Наталья Витальевна

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЦИКЛ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БРОМАТ-БРОМИД

1.4.6 – Электрохимия

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научные руководители: к.х.н. Конев Дмитрий Владимирович д.ф.-м.н., профессор Воротынцев Михаил Алексеевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
Глава 1. Обзор литературы 16
1.1. Актуальные проблемы развития альтернативной энергетики 16
1.2. Принципы работы и способы оценки основных характеристик ПРБ 18
1.3. Способы оптимизации работы ПРБ 23
1.4. «Гибридные» ПРБ. Достоинства и недостатки
1.5. Использование растворов галогеноксокислот в ХИТ. ЕС"- механизм 31
1.6. Процесс электрохимического окисления бромид-иона при разных значениях pH41
1.7. Кроссовер бромсодержащих частиц на отрицательный электрод ПРБ 42
1.8. Модификация материалов ПРБ для повышения эффективности работы 44
1.9 Заключение к главе 1 48
Глава 2. Экспериментальные методы, методики и образцы исследования 50
2.1. Используемые реактивы 50
2.2. Конструкция водородно-броматного источника тока 50
2.3 Углеродные материалы, используемые в водородно-броматном источнике тока
2.4 Изготовление биполярных пластин, используемых в водородно-броматном источнике тока
2.5 Методы измерения характеристик водородно-броматного источника тока. 55
2.5.1 Импеданс-спектроскопия 55
2.5.2 Исследование заряд-разрядных характеристик водородно-броматного источника тока
2.5.3 Потенциометрический контроль состава бромсодержащего католита при разных степенях отработки электролита
2.5.4 Операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита на положительном электроде водородно-броматного источника тока
2.5.5 Циклическая вольтамперометрия для оценки степени деградации материала положительного электрода
2.5.6 Исследование поляризации электрода водородно-броматного источника тока
2.5.7 Квадратно-волновая вольтамперометрия 59

2.5.8 Масс-спектрометрия 63
2.5.9 Газометрия 63
 2.6 Исследование транспортных характеристик катионообменных мембран в отношении редокс-активных интермедиатов восстановления броматов
Глава 3. Термодинамический анализ эволюции состава в ходе превращения бромид-бромат
 3.1. Расчетный алгоритм определения квазиравновесного состава бромсодержащего водного электролита от величины пропущенного заряда 70 3.2 Зависимости потенциала индикаторного электрода от редокс-заряда
 3.3 Зависимости квазиравновесного состава электролита от редокс-заряда 81 3.4 Условия формирования фазы жидкого брома для электролита различной кислотности
Заключение к главе 3
Глава 4. Экспериментальная реализация энергетического цикла в ходе превращения бромид-бромат на мембранно-электродных блоках с различными материалами положительного электрода
4.1 Мембранно-электродный блок: Pt-C/Nafion 117/ Toray EC-TP1-120. Электролиты с различными pH 94
4.2 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/Sigracet 39AA. Электролиты с различным содержанием кислоты
4.3. Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/Sigracet 39AA. Определение поляризации полуэлементов водородно-броматного источника тока
4.4 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO ₂ /TiO ₂ /Ti. Характеризация смешанно-оксидного электрода
4.5 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO ₂ /TiO ₂ /Ti. Реализация
водородно-оромного источника тока
4.6 Меморанно-электродный олок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO ₂ /11O ₂ /11. Реализация водородно-броматного источника тока
Заключение к главе 4
Глава 5. Кроссовер компонентов броматного электролита через перфторированные сульфокатионобменные мембраны
5.1 Теоретические основы метода измерения коэффициента диффузии электроактивного компонента через ионообменную мембрану

5.2 Измерение транспортных характеристик мембран в отношении
молекулярного брома
5.3 Измерение транспортных характеристик мембран в отношении бромид-
аниона162
5.4 Определение вклада компонентов броматного электролита в кроссовер через
ионообменные мембраны
аключение к главе 5167
аключение
Список литературы 171

Список сокращений и условных обозначений

ЕС" - редокс-медиаторный автокаталитический механизм;

- БСА бромсвязывающий агент;
- ВПРБ ванадиевая проточная редокс-батарея;
- ВБИТ водородно-броматный источник тока;
- ЛИА литий-ионный аккумулятор;
- МЭБ мембранно-электродный блок;
- ПРБ проточная редокс-батарея;
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- СВЭ стандартный водородный электрод;
- СЗБ степени заряжения батареи;
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия;
- ХИТ химический источник тока;
- ХСЭ хлорид-серебряный электрод;
- ЦВА циклическая вольтамперометрия / циклическая вольтамперограмма;
- ЦУР цели устойчивого развития;

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одним из основных направлений решения проблемы преобразования и хранения энергии является использование химических источников тока (ХИТ). В настоящее время ведутся разработки целого ряда ХИТ, предназначенных для выполнения функции временных накопителей электроэнергии в энергосистемах различного уровня и назначения. Перспективным подходом к решению этой задачи в стационарных приложениях (в особенности при включении в электросети альтернативных источников энергии 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.

Одним из таких окислителей являются соли бромноватой кислоты броматы, хорошо растворимые в воде. Они способны восстанавливаться до соответствующих бромидов с переносом 6 электронов:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \to Br^- + 3H_2O.$$
 (1.1)

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 [1-3] 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 Br₂/Br⁻, т.е. благодаря восстановлению Br₂ до Br⁻ на электроде с последующей регенерацией Br₂ по реакции конпропорционирования внутри раствора:

 $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2 Br^-; BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \leftrightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$ (1.2)

На основе этой теории, подтвержденной позднее экспериментальными данными, коллективом авторов (Д.В. Коневым и др.) был создан первый в мире водородно-броматный источник тока (ВБИТ), теоретическая плотность энергии которого для насыщенного раствора LiBrO₃ в 11,5 раз превышает удельный энергозапас наиболее технологически зрелых ванадиевых ПРБ [3].

Однако ранее был реализован только *разряд* ВБИТ согласно бруттоуравнению:

$$3H_2 + BrO_3^- \leftrightarrow Br^- + 3H_2O. \tag{1.3}$$

Было показано, что преобразование бромата в бромид в кислой среде может быть проведено с высокой скоростью при невысоком перенапряжении за счет автокаталитического механизма, где редокс-пара бром/бромид выполняет медиаторную функцию. Обратный процесс – электроокисление бромида до бромата, необходимый для осуществления *заряд-разрядного цикла* на основе реакции (1.3), исследовался ранее, но только для щелочных или слабощелочных сред, тогда как для реализации процесса (1.2) при разряде необходима кислая среда. Имеется ряд 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 энергозапасающего 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 бромидброматной 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 характеризация;

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 бромида в зависимости от pH для вариантов, когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов брома

достигает значений 0, т.е. не образуются оксобромных соединений (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 мембранноэлектродного 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 полуэлементе 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⁻, Br₃⁻, Br₅⁻, Br₂, BrO⁻, HBrO, BrO₃⁻), 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. (1.4.4 – Физическая химия, п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ ... изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»).

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, IrO₂/TiO₂/Ti-электрод (1.4.6 – Электрохимия п. 10 «... Теория, исследование и моделирование химических источников тока...», п. 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем...»).

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 бромида и брома через перфторированные протон-проводящие мембраны различной толщины (1.4.6 –Электрохимия, п. 1 «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров...», п. 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем...»).

Практическая значимость работы

Экспериментально реализован заряд-разрядный цикл на основе бромидброматного 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), модифицированного 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-спектрофотомерии, 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 циклической вольтамперометрии образцов электродных И материалов в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Изготовленный согласно известной методике формирования оксидного слоя IrO₂/TiO₂/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 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 А/см².

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. IrO₂/TiO₂/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 католите.

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.

Апробация работы

По результатам работы опубликованы шесть статьей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus.

Кроме того, основные результаты работы были представлены автором на 16-е Совещание с международным двенадцати конференциях: участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела» (Черноголовка, 27 июня – 3 июля 2022 г.), Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Московская область, Россия, 20-23 июня 2022), 75-я научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием (г. Ярославль, Россия, 20-21 апреля 2022), Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока" (Москва, Россия, 18-21 ноября 2021), Ion transport in organic and inorganic membranes-2021 (Сочи, Россия, 20-25 сентября 2021), 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (Краков, Польша, 6-9 июня 2021), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021", (Москва, Россия, 12-23 апреля 2021), 15-ое Международное Совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела"

(Черноголовка, Россия, 30 ноября - 4 декабря 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 10-27 ноября 2020), 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Белград, Сербия, 30 августа - 4 сентября 2020), Ion transport in organic and inorganic membranes-2019 (Сочи, Россия, 20-25 мая 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 11 апреля 2019).

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках проектов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-33-90315, проект № 18-03-00574), Российского Научного Фонда (проект № 23-13-00428, №19-79-00334), и Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» № госрегистрации АААА-А16-116120610033-4 (Соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2016 г. № 14.607.21.0143). Работа поддержана стипендией 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 в присутствии автора сотрудником НИТУ МИСИС Е.А. Колесниковым. На базе ИФХЭ РАН Графовым О.Ю. в присутствии автора были получены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были проведены при непосредственном участии автора с Н.А. Овсяниковым в Сколковском Институте Науки и Технологии. 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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Актуальные проблемы развития альтернативной энергетики

Актуальной проблемой для человечества является изменение климата и постепенное исчерпание запасов углеводородов. В 2016 г. было подписано Парижское соглашение климату, В по котором поднимается проблема декарбонизации экономики и энергетических систем [4,5]. На сегодняшний день выделяют 17 целей устойчивого развития [6]. Среди основных направлений на период до 2030 года — замедление климатического кризиса и всеобщий доступ к недорогой, надежной и стабильной энергии. Очевидным решением на грани экологических и энергетических проблем является эффективное использование возобновляемых источников энергии. Благодаря огромному прогрессу в фотоэлектрических и ветряных технологиях во всем мире установлены системы выработки солнечной и ветровой энергии [7]. Существенной проблемой таких источников электричества является расхождение во времени между периодами его потребления. Поэтому максимального производства И максимального произведенную электроэнергию необходимо преобразовать в другую форму энергии, которую можно сохранять необходимое время, чтобы затем преобразовать ее обратно в электричество для нужд потребителя [8]. Этот запрос остается камнем преткновения пути к нашему безуглеродному будущему, который на подразумевает множество различных решений для хранения энергии. Таким образом, одной из актуальных задач энергетики является создание дешевой, мощной, энергоемкой и эффективной аккумуляторной батареи. Сложность состоит в том, что сейчас невозможно создать батарею, которая объединяет все эти качества. Однако можно создавать различные экономически выгодные ХИТ под определенные цели потребителя [9].

На сегодняшний день существует множество научных групп, которые занимаются разработкой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), топливных элементов, работающих на газовом топливе, а также твердотельных источников тока, а также совершенно новых концепций ХИТ. Одним из перспективных направлений разработки электрохимических накопителей энергии являются

редокс батареи (ПРБ), которые приобретают проточные все большую популярность для стационарного хранения энергии. Сравним их с наиболее распространенными электрохимическими накопителями [10]. Если рассмотреть ЛИА, которые являются на сегодняшний день лидерами в области хранения энергии, начиная примерно с 20 кВт мощности становятся дороже, чем ПРБ для обеспечения электроэнергией зданий, городов и т.д. Таким образом, возникает вопрос стационарного хранения энергии, где не так важен объем и вес, но важны экономический и научный аспекты [11]. ПРБ обеспечивают одно из лучших сочетаний эффективности и стоимости благодаря своей модульной конструкции, обеспечивающей независимое масштабирование энергоемкости и мощности. По этой причине ПРБ являются одной из самых заманчивых технологий для стационарных систем хранения энергии. Это особенно важно для случаев, когда масштабы по мощности и энергоемкости для энергосистемы должны значительно отличаться между собой, что часто встречается в задачах стационарного энергообеспечения крупных объектов [12]. При этом технология ПРБ позволяет не только управлять энергозапасом и мощностью в проточной системе (основное отличие от аккумуляторов с твердыми активными компонентами), но также позволят достичь длительного срока службы, обеспечивает возможность глубокой зарядки/разрядки без каких-либо необратимых структурных изменений для компонентов системы, безопасна при раздельном хранении электролитов в резервуарах и демонстрирует малые времена отклика системы [13].

Следует также отметить, что для большинства типов ПРБ отработанные продукты можно генерировать, т.е. восстановить или окислить в исходное состояние внутри реактора путем пропускания тока от внешнего источника или кислородом из воздуха [14]. Также возможна мгновенная замена отработанных жидких реагентов в резервуарах на исходные или же процесс регенерации жидких электролитов можно проводить в другом устройстве, например в стационарном реакторе регенерации, что приближает данную технологию к пригодной для мобильных приложений, приближая процесс перезарядки системы к принципу

функционирования автозаправочных станций, где топливо хранится до востребования.

Также очевидным преимуществом является разнообразие органических и неорганических редокс-пар, которые позволяют вывести перезаряжаемые электрохимические источники тока на новый уровень разработки накопителей [15, 16]. Таким образом, все энергии вышеперечисленные достоинства обеспечивают высокий прикладной и фундаментальный интерес к ПРБ, однако для широкого распространения у данной технологии есть ряд недостатков, такие как низкая удельная мощность, связанная с малыми токами обмена, и низкая плотность энергии. Поэтому все современные исследования направлены на решение этих проблем.

1.2. Принципы работы и способы оценки основных характеристик ПРБ

ПРБ являются вторичными (перезаряжаемыми) ХИТ. Классическая конструкция представляет два основных компонента: электрохимический реактор и два резервуара для электролитов (рис. 1.1). В реакторе электроэнергия преобразуется в химическую энергию за счет протекающих электрохимических превращений электроактивных компонентов электролита [17].

Электролиты циркулируют между резервуаром и МЭБ с помощью насосов. МЭБ состоит из двух электродных пространств, разделенных ионоселективной мембраной, которая обеспечивает перенос ионов между областями электродов в каждой полуячейке и препятствует смешиванию католита и анолита. Электрохимические реакции, вызывающие преобразование химической энергии веществ в электрическую и наоборот, происходят на электродах из пористых углеродных материалов [18].



Рис. 1.1 – Схема ванадиевой проточной редокс-батареи [19].

В качестве электроактивных компонентов электролитов для ПРБ исследуются многочисленные редокс-пары на основе соединений металлов [19] и органических веществ. Наиболее известная технология ПРБ, уже постепенно внедряемая в коммерческие приложения, в которой в качестве энергоемких веществ используются электролиты на основе солей ванадия в растворах кислот.

Ванадиевая проточная редокс-батарея (ВПРБ) представляет собой вторичный (перезаряжаемый) химический источник тока, предназначенный для накопления, хранения и воспроизводства (это возобновление процесса, говорит о возможности разряда батареи) электроэнергии цикличности И за счет электрохимических реакций растворов соединений ванадия в различных степенях окисления на электродах специальной конструкции. Неотъемлемой частью данного источника тока (ХИТ) является электролит, представляющий собой водный раствор солей ванадия, с добавками минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной).

При заряде ванадиевой ПРБ, в МЭБ протекают следующие реакции [20]:

На аноде:

$$VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^+ + 2H^+ + e^-$$
 (1.4)

E° = 1.00 В относительно стандартного водородного потенциала (СВЭ) На катоде:

$$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$$
 $E^{\circ} = -0.26 \text{ B отн. CB}$ (1.5)

Суммарная реакция:

$$VO^{2+} + H_2O + V^{3+} \leftrightarrow VO_2^+ + 2H^+ + V^{2+}\Delta E = 1.26 B$$
 (1.6)

Для процесса разряда, редокс-реакции протекают в обратную сторону, соответственно.

Разность стандартных электродных потенциалов для единичного МЭБ равен 1.26 В согласно уравнению (1.6). Чтобы добиться нужного значения напряжения единичные МЭБ собирают в батарею - напряжения единичных МЭБ складываются, так как соединение последовательное.

При запуске ВПРБ в эксплуатацию ванадиевый электролит, исходно содержащий смесь соединений ванадия в степенях окисления +3 и +4 в мольном отношении 1:1, разделяют на два равных объема, каждый из которых в дальнейшем при помощи насосов подается в разрядный блок, где непосредственно контактирует с электродами определенной полярности – положительными (анолит) или отрицательными (католит) [21, 22]. В процессе заряда батареи в католите все соединения ванадия вследствие электродных реакций окисления приобретают степень окисления +5 (ванадат-катион, VO₂⁺) а в анолите посредством реакций восстановления соединения ванадия переходят в степень окисления +2 (катион ванадия V²⁺). В случае наложения нагрузки на ВПРБ направление процессов меняется начинается отбор запасенной батареей электроэнергии, т.е. разряжение. При полном разряжении ванадий в католите приобретает степень окисления +4 (ванадил-катион, VO²⁺), а в анолите приобретает степень окисления +4 (ванадии в католите приобретает степень окисления +4 (ванадии в католите приобретает степень окисления +4

+3. Таким образом, в ходе функционирования ВПРБ в отсутствие побочных электрохимических реакций на положительном и отрицательном электродах при любой степени заряжения батареи (СЗБ) средняя степень окисления соединений ванадия в католите и анолите составляет +3.5. Иначе говоря, это означает, что в случае смешения католита и анолита средняя степень окисления раствора после смешения составит +3.5 за счет содержания в эквивалентном соотношении двух редокс-форм – ванадил-катиона VO²⁺ и катиона V³⁺.

Существует ряд характеристик для оценки работы ПРБ. Три основные величины, описывающие эффективность работы батареи – это отношение зарядов для стадий заряда и разряда η_Q , отношение средних напряжений для стадий заряда и разряда η_U и энергоэффективность заряд-разрядного цикла η_E , значения которых можно оценить.

По определению: отношение зарядов для стадий заряда и разряда – это отношение заряда, прошедшего в процессе разряда батареи, к заряду в процессе заряжения того же цикла заряда/разряда, умноженное на 100%:

$$\eta_0 = 100\% Q_{disch} / Q_{ch}, \tag{1.7}$$

характеризующее эффективность отдельного заряд-разрядного цикла η_Q . Также, важными величинами являются редокс-заряды, пропущенные при заряде или разряде во время данного цикла, соответственно, Q_{ch} и Q_{disch} .

Количество пропущенных эквивалентов заряда (Q/Q_{теор}) — это отношение пропущенного заряда к заряду, эквивалентному участию в электрохимической реакции одного электрона. Заряд (Q_{теор}) можно рассчитать по формуле:

$$Q_{\text{reop}} = C \, V \, F, \tag{1.8}$$

где С – концентрация электроактивного реагента, V – объем электролита, F – константа Фарадея.

Отношение средних напряжений для стадий заряда и разряда - отношение между средним напряжением при разряде и средним напряжением при заряде батареи, умноженное на 100%:

$$\eta_U = 100\% \cdot U_{disch} / U_{ch} \tag{1.9}$$

Среднее напряжение в ходе стадии заряда или разряда во время данного цикла, соответственно, U_{ch} и U_{disch}, которое рассчитывается как площадь кривой под графиком U(t), деленная на время заряда или разряда соответственно. Разница между U_{ch} и U_{disch} величинами обусловлена различными видами перенапряжений [23]: диффузионное, поляризационное и омическое. Выход по напряжению уменьшается по мере увеличения плотности тока.

Наконец, энергоэффективность заряд-разрядного цикла, т.е. произведение отношений зарядов и напряжений заряд-разрядных испытаний для отдельного цикла в процентах (уравнение 1.10), является мерой используемой и удерживаемой энергии. Типичные значения энергетической эффективности для ПРБ находятся в диапазоне от 50 до 90% и зависят от плотности тока заряда-разряда, а также множества других факторов от материала электрода до скорости прокачки электролита.

$$\eta_E = \eta_Q \cdot \eta_U / 100 \% \tag{1.10}$$

Для грубой оценки применимости окислителя или восстановителя используют величину теоретической зарядной емкости системы, которая характеризует перспективность применения химического вещества в ПРБ:

$$C_{\text{reop}} = \frac{m \cdot n \cdot F}{M \cdot V} \tag{1.11}$$

где m – масса вещества, n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции, F – постоянная Фарадея, M – молярная масса вещества, V – рассматриваемый объем. Также, эту формулу можно записать через концентрацию раствора с, [c] = [моль/л]:

$$C_{\text{reop}} = c \cdot F \cdot n, [C_{\text{reop}}] = [A \cdot \Psi/\pi]$$
(1.12)

Получается формула для оценки теоретической удельной емкости на единицу объема вещества, по такой же формуле можно рассчитать удельную емкость на единицу массы в А·ч/кг, если подставить величину [c] = [моль/кг]. Эти расчеты носят лишь теоретический характер, так как не учитывают особенности протекания раствора электролита. А также данная формула не учитывает гидродинамические особенности протекания электролита в проточных полях ПРБ.

Для того, чтобы понять степень использования электролита используют коэффициент использования редокс-емкости $CU = 100\% \cdot Q_{\text{disch}}/Q_{\text{tot}}$ т.е. отношение Q_{disch} к полному расчетному редокс-заряду раствора Q_{tot} .

Также, для оценки возможности применения электролита в ПРБ используют величину плотности хранимой энергии E_{теор}, которая легко рассчитывается из величины теоретической емкости:

$$E_{\text{reop}} = C_{\text{reop}} \cdot E, [E_{\text{reop}}] = [B_{\text{T}} \cdot \Psi/\pi], \qquad (1.13)$$

где *E* – разница редокс-потенциалов между катодным и анодным превращениями.

Однако кроме зарядной емкости и плотности хранимой энергии существует еще одна важная величина для ХИТ – пиковая мощность, которая вычисляется, как произведение максимального (пикового) тока I на напряжение в электрохимической ячейке U:

$$W = I \cdot U, [W] = [B_T] \tag{1.14}$$

Также можно расчитать коэффициент использования энергии, т.е. отношение энергии разряжения W_{disch} к полному энергосодержанию начального раствора электролита W_{tot} .

$$EU = 100\% \cdot W_{disch} / W_{tot} \tag{1.15}$$

Чаще всего для оценки мощностных характеристик ХИТ используют величину удельной мощности, т.е. мощность, нормированную на единицу геометрической поверхности электродов или вычисленную через плотность тока [j] = [A/cm²], тогда формула для удельной мощности записывается:

$$W_{\rm yg} = j \cdot U, [W] = [B_{\rm T}/c_{\rm M}^2]$$
(1.16)

Таким образом, одной из стратегий оптимизации работы ПРБ является выбор реагентов согласно теоретическим величинам удельной емкости и плотности энергии.

1.3. Способы оптимизации работы ПРБ

Существует множество стратегий оптимизации работы ПРБ, одна из них упоминалась в предыдущем параграфе – это выбор реагентов с высокими

показателями удельной емкости и плотности энергии, однако есть и другие параметры, которые следует учитывать при создании ХИТ. Немаловажными факторами при конструировании ПРБ являются: геометрия каналов проточных полей, подбор скорости подачи электролита, выбор материалов для составных частей.

Геометрия каналов проточного поля – траектория, обеспечивающая оптимальную и равномерную подачу электроактивных реагентов в приэлектродную область, а также хорошую смачиваемость поверхности электрода. Подбор оптимальной формы каналов проточного поля часто представляет собой самостоятельную задачу на стыке наук (гидродинамики и электрохимии), решаемую, например, с помощью численного моделирования поведения жидких реагентов в системе [24].

Выбор типа и оптимизация режима работы насосов для прокачки жидких реагентов сквозь МЭБ часто сопряжены с выбором в пользу одного из двух противостоящих друг другу факторов – величины снимаемой с электродов мощности и степени преобразования основных реагентов в системе. С одной стороны, прокачка должна быть достаточно быстрой, чтобы обеспечивать необходимый поток химических реагентов для поддержания протекания токогенерирующих реакций в системе при высокой плотности тока для катодного и анодного процессов. С другой, прокачка должна быть достаточно медленной, чтобы значительная доля электроактивных реагентов, поступающих внутрь МЭБ, вступая в контакт с электродом, успевала полностью окислиться или восстановиться, обеспечивая тем самым достаточную степень преобразования и основных реагентов в МЭБ без необходимости повторного пропускания растворов сквозь него.

Подбор материалов для концевых, биполярных и токосъемных пластин крайне важен для обеспечения надежной и долговременной эксплуатации системы без необходимости проведения профилактики или замены отдельных ее частей. Поскольку одним из главных достоинств традиционных ПРБ считается их надежность, то подбор соответствующих материалов для МЭБов-непростая задача.

Например, для ванадиевых ПРБ срок службы системы без необходимости проведения ее обслуживания беспрецедентный среди большинства ХИТ и оценивается в 20–25 лет непрерывной эксплуатации. Важность оптимизации конструкции ПРБ многократно возрастает при масштабировании технологии – переходе от отдельной проточной ячейки к батарее нескольких МЭБов, соединенных вместе. В целом при масштабировании химических источников тока обычно сначала осуществляют переход от отдельного МЭБа к стеку, или модулю (stack, module), из нескольких МЭБ, а затем к упаковке (pack) из нескольких модулей. При этом часто непосредственно под термином «батарея» понимают именно стек/модуль, то есть несколько МЭБ, соединенных в электрической цепи параллельно. Часто научно-исследовательский этап разработки технологии заканчивается именно созданием батареи (стека), тогда как оптимизация компоновки батарей в упаковку и объединение множества упаковок в систему энергообеспечения – уже отдельная инженерно-конструкторская задача.

1.4. «Гибридные» ПРБ. Достоинства и недостатки

Последние исследования ряда научных коллективов мирового уровня склоняются к использованию "гибридных" ПРБ, которые комбинируют ПРБ с полуэлементами других ХИТ. Интерес к разработкам в этой области обусловлен стремлением нивелировать слабые стороны ПРБ, такие как низкая плотность энергии и тока. Одна из типичных представителей «гибридных» ПРБ– цинкбромная ПРБ [25]. На катоде протекают окислительно-восстановительные процессы с участием бромсодержащих частиц, а на аноде – процессы осаждения/растворения цинка:

На положительном электроде протекает реакция [26]:

$$2 \text{ Br}^- \leftrightarrow \text{ Br}_2 + 2e^-, \text{E}^0 = 1.087 \text{ B} \text{ (CB3)}$$
 (1.17)

На отрицательном электроде протекает реакция:

 $Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn, E^{0} = -0.76 \text{ B (CB3)}$ (1.18)

Таким образом, суммарная реакция представляет:

$$ZnBr_2 \leftrightarrow Zn + Br_2, \Delta E = 1.85 B \tag{1.19}$$

На сегодняшний день уже имеются коммерческие установки, которые производятся предприятиями RedFlow (Австралия) и Primus Power (США) [27]. Средние значения удельной плотности энергии и удельной мощности достигают 42 Вт·ч/кг и 21 Вт/кг при теоретической энергоемкости реагентов 440 А·ч/кг, срок службы такой цинк-бромной батареи в диапазоне температур 15 – 50 °C порядка 20 лет [28]. Так, очевидным достоинством данной батареи является использование дешевых реагентов и материалов (цинк, углеродно-полимерные композиты, сепаратор). Одним из главных недостатков цинк-бромной батареи – является использование цинкового анода, который ограничивает возможность варьирования мощности и плотности хранимой энергии, из-за требований к толщине электрода, связанных с образованием дендритов. Также, на отрицательном электроде возможна побочная реакция выделения водорода, которая приводит к сдвигу материального баланса при циклировании цинк-бромной батареи, а также деградации анода [29].

Еще одним примером «гибридной» ПРБ является комбинация топливного элемента (ТЭ) и ПРБ на основе галогенид-галогенной реакции, в результате которой получается «гибридная» водородно-галогенная ПРБ. Замена кислородной реакции ТЭ на катоде существенно упрощает достижение высоких мощностей в течение длительного промежутка времени, поскольку протекание реакции электровосстановления галогенов (в отличие от катодной реакции восстановления кислорода) не требует использования платины в качестве катализатора, причем реакция остается достаточно быстрой для получения значительной удельной мощности даже на недорогих углеродных электродах [30]. Общая схема реакций, протекающих в водородно-галогенных ПРБ.

На отрицательном электроде протекает реакция:

 $2H^+ + 2 e^- \leftrightarrow 2H_2, E^0 = 0 B (в кислой среде)$ (1.20)

На положительном электроде протекает реакция:

 $2X^{-} \leftrightarrow X_{2} + 2e^{-}, E^{0} = 0.54(I_{2}), 1.09(Br_{2}), 1.36(Cl_{2}) B (CB3)$ (1.21)

(1.22)

Суммарная реакция, протекающая в водородно-галогенной ПРБ: 2HX \leftrightarrow 2H₂ + 2X₂

Основными достоинствами водородно-галогенной ПРБ являются недорогие обратимой реагенты И высокая скорость редокс-реакции галогенидов. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары йодид/йод 0.54 В довольно низкий для использования на положительном электроде в ПРБ. В то время как стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар с бромид/бром и хлорид/хлор 1.09 и 1.36 В являются более перспективными для использования в ПРБ. Большой величиной стандартного редокс-потенциала обладает пара фторид/фтор (3.05 В отн. CBЭ), однако использование фторсодержащих соединений осложняется в связи с выделением газообразного фтора [26-31].

Наиболее перспективной среди гибридных водородно-галогенных ПРБ является водородно-бромная ПРБ (рис. 1.2), удельная мощность которой порядка 1.4 – 1.5 Вт/см²[32-33], а также в 2015 г. в Израиле компанией Enstorage Inc. построен промышленный образец с максимальной мощностью 150 кВт и энергоемкостью 900 кВт·ч.



Рис. 1.2. Конструкция водородно-бромной ПРБ [30].

Несмотря на довольно высокие показатели удельной мощности и энергоемкости, водородно-бромные ПРБ обладают рядом недостатков:

• высокая стоимость платиновых катализаторов, используемых в качестве каталитических слоев каталитически-активных покрытий в реакции окисления водорода на отрицательном электроде; • высокая коррозионная активность и токсичность бромсодержащего электролита, которая снижает срок службы и безопасность для потребителя.

• высокая скорость кроссовера бромсодержащих компонентов через протоно-обменную мембрану, что приводит к снижению характеристик водороднобромной ПРБ из-за деградации платинового каталитического слоя.

Несмотря на эти недостатки водородно-бромная ПРБ решает вопрос низкой плотности энергии и тока, величина плотности энергии во много раз больше характерных значений для ванадиевой ПРБ и при учете растворимости брома в воде по теоретическим оценкам составляет около 354 Вт·ч/л, однако не достигает характеристик ЛИА. [34]

Существует множество ПРБ, использующих реакции с участием редоксмедиаторов. Рассмотрим цинк-галогенатную ПРБ. До последнего времени броматный окислитель нами рассматривался исключительно в рамках концепции проточной батареи. Однако 6-электронный окислитель может найти применение и в других типах химических источников тока. В [35] предложена концепция цинкгалогенатной батареи как нового типа резервного водно-активируемого источника тока или источника тока для маломощных морских подвижных объектов и приборов контроля. Батарея состоит из механически перезаряжаемого цинкового анода, омываемого нейтральным солевым электролитом, катионообменной мембраны и углеродного проточного катода, через который прокачивается Ha катоде подкисленный галогенатный электролит. галоненат-анион восстанавливается в 6-элекронном процессе до галогенида. Таким образом, принципиальным отличием предложенного источника тока от ВБИТ является замена анодного электроактивного материала - водорода на цинк. С другой стороны, этот источник тока предлагается как развитие концепции широко применяемого цинк-воздушного источника тока для работы в условиях дефицита воздуха. В нем окислитель - кислород воздуха заменен на жидкий подкисленный галогенатный электролит. Основная концепция источника тока показана на рис. 1.3.



Рис. 1.3. Концепция водно-активируемого цинк-галогенатного источника тока [35].

В качестве галогенатных окислителей для источника тока далее рассматриваются подкисленные водные растворы броматов или иодатов щелочных металлов. Электрохимическое восстановление бромат-аниона или иодат-аниона в щелочной или нейтральной среде, которая необходима для работы цинкового анода, практически невозможно. Поэтому в проточной ячейке в пространствах противоположных электродов применяются электролиты с различным значением рН. Эти пространства разделены катионообменной мембраной. На цинковом аноде в солевом электролите при рН близком к нейтральному происходит окисление цинка:

 $3\text{Zn} + 6\text{NaCl} - 6 e^- \rightarrow 3\text{ZnCl}_2 + 6\text{Na}^+ \qquad E^0 = -0.762 \text{ B} [36].$ (1.23)

На катоде в кислом электролите бромат-анионы восстанавливается 6электронном процессе по реакции (20). Суммарно это восстановление представлено уравнением:

 $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O \quad E^0 = 1.43 \text{ B} [3, 37]$ (1.24)

Восстановление иодат анионов происходит по аналогичному пути:

 $IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O$ $E^0 = 1.08 B [33]$ (1.25)

При применении броматного окислителя суммарный процесс описывается уравнением:

3Zn + 6H⁺ + BrO₃⁻ + 6NaCl → 3ZnCl₂ + Br⁻ + 3H₂O + 6Na⁺;
$$\Delta$$
E=2.17B(1.26)
или

 $3Zn + 6H^{+} + IO_{3}^{-} + 6NaCl \rightarrow 3ZnCl_{2} + I^{-} + 3H_{2}O + 6Na^{+}\Delta E = 1.84B$ (1.27)

На аноде цинк-галогенатного источника тока не образуются протоны, поэтому для осуществления реакций (1.24) и (1.25) на катод необходимо подавать кислоту. Следует отметить, что в этом источнике тока, в отличие от ВБИТ, кислота является реагентом и расходуется наравне с броматом и цинком.

Теоретическая энергоемкость такого источника тока в расчете только на реагенты при применении бромата и серной кислоты составляет 0.53 кВт-час кг⁻¹ и 1.45 кВт-час л⁻¹. При применении иодатного окислителя и серной кислоты в расчете только на реагенты составляет 0.42 кВт-час кг⁻¹ и 1.2 кВт-час л⁻¹.

ВБИТ – перспективный тип гибридного источника тока, объединяющего в себе достоинства ПРБ и ТЭ, а именно – независимое масштабирование, высокую плотность энергии, высокую мощность разряда при отсутствии необходимости в использовании катализатора на положительном электроде. Брутто-реакция, протекающая в таком ХИТ:

$$3H_2 + BrO_3^- \leftrightarrow Br^- + 3H_2O \tag{1.28}$$

По сравнению с ванадиевой проточной редокс-батареей плотность энергии ВБИТ 1300 Вт ч кг⁻¹ [1] против 113 Вт ч кг⁻¹, т.е. более чем в 10 раз превышает характеристики прототипов на основе ванадиевой «химии». Однако электроактивность бромат-анионов была показана предсказана теоретически и подтверждена экспериментально в работах авторов [38, 39, 40]. Реакция электровосстановления протекает автокаталитическому ЕС"-механизму:

$$3Br_2 + 6e^- \rightleftharpoons 6Br^- E^0 = 1.087 B \text{ отн. CB} [24]$$
 (1.29)

 $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$, $E^0=1.42 B \text{ oth. CB} \rightarrow [24] (1.30)$

где реакция (1.29) – является гетерогенной и может протекать даже на слабоактивной каталитической поверхности, например углеродной бумаге, а реакция (1.30) – является гомогенной и протекает в объеме раствора. Броматный электролит, в котором протекают реакции (1.29) и (1.30), может быть использован в качестве католита на положительном электроде, а на отрицательном электроде для реализации химического источника тока будет протекать реакция окисления водорода на газодиффузионном слое, на поверхность которого нанесен платиновый катализатор [25]. Таким образом, принцип работы ВБИТ, основанный

на механизме реакции ЕС", представлен на рис. 1.4. При разряде ВБИТ протекают следующие полуреакции:

На положительном электроде протекает реакция (1.24).

На отрицательном электроде:



Рис. 1.4. Принцип работы ВБИТ при разряде.

При заряде ВБИТ на положительном электроде протекает реакция [1, 38]: Br⁻ + $3H_2O \rightarrow BrO_3^- + 6H^+ + 6e^-$ (1.32)

На отрицательном электроде:

$$2\mathrm{H}^+ + 2\mathrm{e}^- \to \mathrm{H}_2 \tag{1.33}$$

т.е. на отрицательном электроде генерируется водород, который также, как и бром-содержащий электролит возможно аккумулировать для реализации замкнутого энергетического цикла.

1.5. Использование растворов галогеноксокислот в ХИТ. ЕС"- механизм.

Ранее считалось, что соли галогеноксокислот (броматы, хлораты) не могут быть использованы в качестве энергоемких реагентов, поскольку обладают практически нулевой электроактивностью в нужном интервале потенциалов. Иначе говоря, перенос электрона с электрода на галогенат-анион происходит с заметной скоростью только при таких высоких перенапряжениях, когда потенциал броматного катода под током приближается к потенциалу анода, снижая до нуля генерируемую источником тока мощность. Несколько лет назад, в теоретических и экспериментальных работах [1-3, 38-40] группы М. А. Воротынцева было показано, что процесс восстановления бромат-иона может быть осуществлен посредством каталитического механизма (1.2) 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: $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$. Была впервые обнаружена поразительная особенность этого механизма (его автокаталитические свойства) по сравнению с хорошо известным редоксмедиаторной за счет "посторонней" редокс-пары (механизм EC'). Превращение основного реагента (бромата) в компоненты редокс-медиаторной пары (бром и бромид) при определенных условиях приводит к накоплению огромных концентраций этих редокс-активных веществ около поверхности электрода и протеканию тока высокой плотности [2].

Рассмотрим более подробно теоретическую модель восстановления броматанионов по такому автокаталитическому механизму на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при стационарных условиях, рассмотренную в работе [2]. Принимается, что в объеме раствора имеют место высокие концентрации BrO_3^- и H^+ и следовые количества Br_2 . Обозначим концентрации веществ, участвующих в реакциях (1.2), в зависимости от нормальной координаты z как $A(z) = [BrO_3^-]$, B(z)= $[Br^-]$, $C(z) = [Br_2]$. Запивается система уравнений, где слева - слагаемые, отвечающие за диффузионный и конвективный переносы, а справа – выражение для скорости химической реакции $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$, т.е. с учетом сделанных обозначений: $A + 5B + 6H^+ = 3C + 3H_2O$:

$$\begin{split} D_A d^2 A/dz^2 + v_x(x) \, dA/dx &= k \ A \ B, \\ D_B d^2 B/dz^2 + v_x(x) \, dB/dx &= 5 \ k \ A \ B, \\ D_C d^2 C/dz^2 + v_x(x) \, dC/dx &= -3 \ k \ A \ B, \\ \Gamma pahuчные условия имеют вид: \\ dA/dz &= 0, \\ D_B dB/dz &= -j/F, \end{split}$$
(1.35)

 $D_C dC/dz = j/2F$ для z = 0,

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

Предполагается, что материал электрода выбран так, что электродный процесс протекает обратимо и электродный потенциал Е связан с поверхностной концентрацией окислительно-восстановительной пары по уравнению Нернста:

$$2\frac{(E-E^{0})F}{RT} = \log C(0) / [B(0)]^{2}$$
(1.36)

Система из 3 дифференциальных уравнений второго порядка (1.34) с граничными условиями (1.35) определяют единственное решение для профилей концентраций A, B и C в зависимости от z, а также параметров системы: D_A, D_B, D_C, n, k и j. B работе [2] авторам удалось получить приближенное аналитическое уравнение, которое позднее было подтверждено численным решением той же задачи (1.34) – (1.36) [3].

Зависимость тока от потенциала (рис. 1.5), полученная в результате решения уравнений (1.34) с граничными условиями (1.35) и (1.36) оказалась «обычной» для катодного процесса: монотонный рост катодного тока при отрицательном сдвиге потенциала за счет увеличения скорости электровосстановления брома - с выходом на плато предельного тока j^{max} при больших перенапряжениях, который лимитируется транспортными явлениями в приэлектродном слое.

Также, в [3] получена зависимость максимального тока j^{max} от частоты вращения (рис. 1.6) дискового электрода f в результате решения уравнений (1.34) с граничными условиями (1.35) и (1.36). Результаты расчета показаны красной линией на рис. 1.6, где для наглядности дается также их сравнение с результатами для реакции, протекающей по ЕС' механизму. Наблюдается одинаковое поведение при очень больших частотах вращения (область 2), а при понижении частоты – резкое различие (области 1 и 3), в частности, наличие аномального участка: предельный ток j^{max} резко растет при понижении частоты, т.е. при ослаблении конвекции.



Рис. 1.5. Зависимость плотности тока от потенциала для ЕС"- механизма, рассчитанная для системы уравнений (1.34) и граничных условий (1.35) и (1.36).



Рис. 1.6. Зависимость предельной плотности тока j^{max} от частоты вращения дискового электрода f в билогарифмических координатах.

В работе [2] был проведен качественный анализ причин столь сложной формы красной кривой на рис. 1.6.

Область 2 при очень высоких частотах вращения электрода соответствует отсутствию редокс-медиаторного катализа: Br_2 разряжается на электроде до Br^- , затем анион Br^- диффундирует через очень тонкий диффузионный слой без его реакции с анионом BrO_3^- , а регенерирование брома за счет реакции Br^- с BrO_3^- происходит за пределами диффузионного слоя, так что получившийся Br_2 диффундирует в объем раствора и не принимает участия в электродном процессе.

В результате наличие стадии конпропорционирования внутри раствора (1.2) не влияет на величину проходящего тока j^{max} , который оказывается равным предельному диффузионному току электровосстановления брома за счет его транспорта к поверхности электрода из объема раствора j_{Br2}^{lim} , который пропорционален объемной концентрации брома и квадратному корню из частоты вращения электрода.



Рис. 1.7. Схематичное изображение приэлектродной области при высоких частотах (больше 10⁴ об мин⁻¹) вращения дискового электрода.

Этот режим процесса показан схематически на рис. 1.7. Толщина кинетического слоя z_k , внутри которого происходит стадия конпропорционирования (1.2), существенно превышает толщину диффузионного слоя z_d .

При уменьшении частоты на рис. 1.6 толщина кинетического слоя не меняется, тогда толщина диффузионного слоя возрастает. Когда толщины этих слоев становятся сопоставимыми, часть регенерированного брома начинает возвращаться к электроду и превращаться в бромид-анион, что приводит к переходу от монотонного спада тока j^{max} к области 1 его аномального роста после прохождения минимума тока.

Таким образом, характерный участок в области 1 на рис. 1.6 появляется при уменьшении перемешивания (частоты вращения электрода), т.е. ослаблении конвективного переноса и увеличении толщины диффузионного слоя, при этом ток растет по величине на несколько десятичных порядков. Причиной возникновения

аномального участка 1 и высоких токов при еще более низких частотах (область 3) является то, что при реакциях по механизму ЕС" идет накопление бромсодержащих частиц, т.е. концентрация Вг после каждого цикла увеличивается в 1,2 раза:

 $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O;$

 $3Br_2 + 6e^-= 6Br^- => 5Br^-$ на входе в цикл дают $6Br^-$ на выходе => каждый цикл дает накопление Br^- и Br_2

Брутто реакция: $BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ = 3Br^- + 3H_2O$

Получается, что по мере протекания реакции у поверхности электрода накапливается ее продукт, который является катализатором, т.е. происходит автокатализ. Таким образом, имеет место редокс-медиаторный автокаталитический механизм ЕС".

Рассмотрим аномальный участок, когда $1 < z_d/z_k < 10$. Это означает, что диффузионный слой уже стал существенно толще кинетического. Однако значительная часть регенерированного брома Br₂ все еще уходит в объем раствора (рис. 1.8). При понижении частоты отношение толщин z_d/z_k растет, вследствие чего уменьшаются потери Br₂ и увеличивается его доля, возвращающаяся в редоксмедиаторный цикла (показано пунктиром на рис. 1.8), что и приводит к резкому росту тока при уменьшении частоты вращения.



Рис. 1.8. Схематичное изображение приэлектродной области при частотах вращения дискового электрода 10²-10⁴ об мин⁻¹.

Чем толще диффузионный слой, тем большая доля потока брома уходит на электрод внутри кинетического слоя и увеличивается ток (выгодно запереть бром внутри кинетического слоя).

Когда диффузионный слой становится в шесть раз толще кинетического, примерно 1/6 брома уходит в диффузионный слой, а 5/6 «возвращается» в
кинетический (рис. 1.8). При этом количество атомов брома в виде Br_2 , произведенного редокс-медиаторным циклом, составляет 6/5 его количества, затраченного на электродный процесс. В результате концентрации компонентов редокс-пары Br_2 и Br^- внутри кинетического слоя начинают возрастать до величин порядка концентрации бромат-аниона в объеме раствора. Вместе с этим ток j^{max} начинает ограничиваться предельным диффузионным потоком бромата из объема раствора внутрь кинетического слоя (рис. 1.9), так что ток начинает убывать в области очень низких частот (область 3 на рис. 1.6) после прохождения его максимума. При этом примерно 1/6 регенерированного количества брома уходит в объем раствора (пунктирная линия на рис. 1.9) ввиду условия стационарности процесса.



Рис. 1.9. Схематичное изображение электродной области при низких частотах (меньше 10² об мин⁻¹) вращения дискового электрода.

Рассматриваемый эффект непосредственно связан с автокаталитической схемой глобального процесса (1.2). Напротив, в стандартном механизме редоксмедиаторного катализа, когда суммарная концентрация компонентов медиаторной пары не увеличивается в течение всего процесса (механизм ЕС'), регенерированный компонент редокс-пары практически полностью возвращается к электроду, а его поток из кинетического слоя в объем раствора (показанный пунктирной линией на рис. 1.9) отсутствует. В результате ток ј^{max} для этого механизма становится независящим от частоты вращения электрода (линия ЕС' на рис. 1.6).

Позднее этот прогноз был подтвержден экспериментально. В работе [39] представлена первая экспериментальная проверка предсказаний ЕС"- механизма для растворов 0.5 и 0.7 М бромата натрия в 2 М серной кислоте. Качественный

анализ этих экспериментальных данных подтвердил основные теоретические ожидания, прежде всего существование аномальной области частот вращения электрода.

Сравнение предсказаний этой модели с экспериментальными данными показало их количественное соответствие, т.е. смоделированные графики зависимости, j(f), оказались близкими к экспериментальным данным во всем экспериментально доступном диапазоне частот [39]. Этот результат принимается авторами [39] как однозначное доказательство справедливости принципов, лежащих в основе теории процесса автокаталитического редокс-медиаторного восстановления бромата, а также предсказаний, сделанных в его рамках (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Сравнение экспериментальных данных для растворов х M NaBrO₃ + 2 M H₂SO₄ (x = 0.5 и 0.7) с теоретическими предсказаниями: а) безразмерные координаты; б) размерные величины, зависимость максимального тока от частоты вращения ВДЭ [39].

В дальнейшем в работах той же научной группы были созданы первые в мире генераторы тока на основе водородно-броматной реакции [1, 39, 40]. Так при разряде ВБИТ удалось достичь плотности тока до 1.6 А/см² и удельной мощности свыше 1 Вт/см², а также выхода по току более 93% при квазистационарных условиях [1]. При масштабировании ХИТ от 0.5 до 50 см² получили похожие величины удельной мощности генерируемого тока на ячейке ВБИТ (рис. 1.11). На

основании этих результатов авторы [1] сочли применение процесса восстановления бромат-ионов перспективным для дальнейшего использования в качестве катодной полуреакции в ХИТ.



Рис. 1.11. Вольтамперные кривые ВБИТ, собранных с мембранами Nafion различной толщины; 40°С: а) NR-211; б) NR-212; в) N115; г) N117; д) N1110; е) NR-212. Скорость прокачки LiBrO₃–1 M H₂SO₄: 1 мл мин⁻¹, что соответствует стехиометрическому току: 4,8 А·см⁻². Катод: углеродная бумага Тогау толщиной 280 мм, скорость развертки 2 мВ·с⁻¹. Штриховой линией на (д) показана зависимость ВАХ, зарегистрированная при повторном вольтамперометрическом цикле [1].

Развитие данное направление получило в работах [41] и [42]. В статье [41] представлены результаты исследования влияния бромсвязывающего агента (БСА) на разрядные характристики ВБИТ. Показано, что введение в состав броматного электролита бромида 1-(2-метокси-2-оксоэтил)пиридиния незначительно влияет на реологические свойства электролита. Вг₂ с БСА связывается в соотношении 1:1. Тем самым уменьшение доли свободного электроактивного брома уменьшает удельную мощность батареи на 26%, но в то же время снижает его коррозионное воздействие на компоненты устройства.

В статье [42] показано, что за счет варьирования начального содержания ВБИТ броматном электролите можно кислоты В варьировать пиковую концентрацию электроактивного брома. В результате применения комбинированной методики, включающей спектральные, потенцио-, вольтамперои кондуктометрические измерения для определения концентраций компонентов электролита ВБИТ прямо в процессе ее функционирования в проточном режиме, установлено, что основными соединениями брома в ходе истощения емкости сернокислого броматного католита при разряде являются бромат, молекулярный бром, трибромид-анион и бромид-анион. Было также установлено, что уменьшение концентрации молекулярного брома в растворе приводит к снижению мощностных характеристик ВБИТ.

Также важным новшеством, апробированным в работе водородноброматного ХИТ авторами [42] является использование режима быстрой циркуляции объема электролита через катодное пространство ячейки. В таком режиме генерируемый ячейкой ток является результатом преобразования на электроде малого количества подаваемого в ячейку за единицу времени броматаниона. Режим быстрой циркуляции представляется более предпочтительным на практике по сравнению с режимом полного преобразования всего бромата в бромид за один проход, использованного авторами работ [1, 40], поскольку его легче реализовать на батарее единичных ячеек (стеке) с точки зрения обеспечения равномерности распределения общего потока электролита между отдельными ячейками. Кроме того, в режиме быстрой циркуляции генерируемый ток

равномерно распределен по площади МЭБ, что способствует повышению ресурса его компонентов.

1.6. Процесс электрохимического окисления бромид-иона при разных значениях рН

Процесс электрохимического окисления бромид-иона, Br⁻, активно исследовался экспериментально как в водных растворах, так и неводных средах [43-56]. Наибольшее внимание уделялось первой стадии этого процесса, приводящей в разбавленных водных растворах к образованию растворенного молекулярного брома [44, 45, 51, 52, 55-56], а также его паров над раствором Br₂^{vap} [57-59]:

$$2Br^{-} - 2e^{-} \rightleftharpoons Br_{2}, Br_{2} \rightleftharpoons Br_{2}^{vap}$$
 (1.37)

Увеличение концентрации исходного раствора приводит к увеличению числа возможных продуктов этого процесса за счет образования как соединений с промежуточными степенями окисления (в частности, трибромид-аниона Br₃⁻ и пентабромид-аниона Br₅⁻), так и фазы жидкого молекулярного брома Br₂^{liq} [57, 60]:

1: ~

$$Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^- \tag{1.38}$$

$$Br_2 + Br_3^- \rightleftarrows Br_5^- \tag{1.39}$$

$$Br_2 \rightleftharpoons Br_2^{Hq}$$
 (1.40)

В то же время имеются публикации, в которых показана возможность электрохимического окисления бромида до более высоких степеней окисления, в частности до бромата (BrO₃⁻) [46-60,54] и даже до пербромата (BrO₄⁻) [46]. Так как из общих принципов электрохимии можно ожидать, что электродный процесс с одновременным переносом нескольких электронов - при этом сопровождающимся разрывом и образованием прочных химических связей - вряд ли может протекать с заметной скоростью, то образование соединений брома с положительными степенями окисления инициируется, по-видимому, реакцией диспропорционирования молекулярного брома, схема которой зависит от pH раствора [61]:

 $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBrO + Br^- + H^+$ (кислые и нейтральные pH раствора) (1.41)

Вг₂ + 20H⁻ ≓ BrO⁻ + Br⁻ + H₂O (щелочные pH раствора) (1.42) В свою очередь соединения со степенью окисления +1 могут вступать в серию стадий диспропорционирования с образованием короткоживущих соединений с более высокими степенями окисления вплоть до накопления более устойчивых веществ - броматов и даже перброматов [62-66], в частности, по брутто-реакции:

$$3HOBr \rightleftharpoons BrO_3^- + 2Br^- + 3H^+ \tag{1.43}$$

$$30Br^{-} \rightleftarrows BrO_{3}^{-} + 2Br^{-} \tag{1.44}$$

При написании этих реакционных схем принято во внимание, что HBr и HBrO₃ являются сильными кислотами, т.е. практически полностью диссоциируют, а Br₃⁻ и Br₅⁻ не протонируются - по крайней мере при pH ≥ 0 [67].

Закономерности процесса образования соединений с положительными степенями окисления брома сложным образом зависят как от параметров электрохимического процесса (выбор его режима, потенциала или тока), так и от устройства ячейки (в частности, от использованных материала электрода и разделительной мембраны). Сильное влияние должен оказывать состав раствора, в частности, его рН и концентрация бромид-аниона до начала электролиза. Кроме того, процесс электроокисления в целом часто проходит выше стандартного потенциала выделения кислорода, что приводит к наложению этого побочного процесса.

1.7. Кроссовер бромсодержащих частиц на отрицательный электрод ПРБ

В перезаряжаемых химических источниках тока типа проточных редоксбатарей (ПРБ), использующих электроактивный компонент в растворенном состоянии, особую важность приобретает проблема трансмембранного проникновения компонентов электролитов положительного и отрицательного электродов в противоположную камеру – т.н. кроссовера. Помимо снижения емкости в результате редокс-реакций проникающего реагента с "местными" веществами, кроссовер может вызывать отравление поверхности электродов и связанное с этим замедление целевой полуреакции, а также приводить к изменению

состава электролитов, серьезно отражающемуся на характеристиках и ресурсе устройства в целом [68, 69]. Поэтому учет кроссовера редокс-компонентов через мембрану, например, применительно к ванадиевой ПРБ должен осуществляться при моделировании функционирования и отдельных МЭБов [70-72], и их сборок [73,74]. Для его минимизации исследуются как новые мембранные материалы [75-78], так и способы модификации традиционных мембран [79-80].

В соответствии с ЭТИМ не теряет актуальности задача ПО экспериментальному определению параметров, характеризующих скорость этого явления, в отношении различных мембран и электроактивных компонентов в модельных условиях. Наибольшее распространение для ее решения получили так называемые Н-образная ячейка [81-83], в которых два электролита с различным содержанием компонента, кроссовер которого изучается, разделены образцом мембраны известной площади в относительно узком перешейке. В результате кроссовера содержание компонента в резервуаре, изначально его не содержавшем, увеличивается, что отслеживается при помощи подходящего метода анализа. Полученная зависимость концентрации от времени обрабатывается С использованием какой-либо модели транспорта компонента в мембране, при помощи чего расчетным путем находят коэффициент массопереноса, коэффициент диффузии компонента в мембране и/или иную удельную характеристику кроссовера – например, плотность диффузионного потока (иногда – в токовых единицах). Такой метод не лишен недостатков, среди которых следует указать длительность измерений, сложность обработки результатов, обусловленную необходимостью учета, изменяющегося во времени разности концентраций компонента по обе стороны мембраны, а также проблему учета распределения компонента между фазами раствора и мембраны на двух ее сторонах.

Этот метод был модифицирован в работах [82, 84-87], в которых электрохимическим методом измеряется не концентрация накапливающегося в приемной камере вещества, а непосредственно его поток через мембрану. Это достигается размещением в одной из камер двухкамерной ячейки пористого (например, углеродного) [82, 84] или сетчатого металлического [81,85-86] рабочего

электрода, перекрывающего поверхность мембраны, на котором реализуется преобразование диффузионного потока изучаемого вещества через мембрану в электрический ток. Поляризация такого электрода осуществляется при помощи вспомогательного электрода и электрода сравнения, находящихся по ту же сторону от мембраны, поэтому изучение кроссовера осуществляется без наложения на мембрану электрического поля. В частности, в работах [81, 82] подобраны условия измерения диффузионного потока компонентов бром-бромидной редокс-пары в стационарном и нестационарном режимах на основе соотношений, позволяющих произвести его пересчет в величины коэффициента диффузии и проницаемости мембраны по этим компонентам.

Характерной чертой измерений диффузионной проницаемости мембран [82, 84-87] является предварительное приведение системы в равновесие в условиях, когда в обеих камерах находятся фоновые растворы *одинакового состава*, затем производится по возможности быстрая замена этого раствора в камере-источнике на раствор с добавкой электроактивного вещества. На электрод, расположенный в камере-приемнике (внутри раствора или на поверхности мембраны), заранее накладывается потенциал, отвечающий электрохимическому преобразованию вещества на поверхности электрода в диффузионно-контролируемом режиме после его прохождения сквозь мембрану, и производится регистрация тока, отражающая нарастание потока вещества через мембрану после смены раствора в камереисточнике.

1.8. Модификация материалов ПРБ для повышения эффективности работы

Наиболее изученные ванадиевые ПРБ достигли достаточного уровня развития, в результате чего энергоустановки на основе ПРБ различной емкости и мощности уже доступны на рынке стационарных энергонакопителей. На данный момент главным барьером, ограничивающим более широкое распространение ПРБ, является высокая стоимость хранимой энергии - 400 - 700 \$ США 2018 года за МВт·ч энергонакопителей на основе ПРБ. Существенный вклад в стоимость

разрядных блоков ПРБ вносит стоимость биполярных пластин - около 19-28 % от стоимости стека ПРБ по оценкам из работы [87].

Одним из ключевых элементов (помимо МЭБ) источников тока на основе ПРБ являются токосъемные пластины (или биполярные пластины (БП) в случае стеков ПРБ). Такие пластины выполняют ряд функций в ПРБ: обеспечивают электрический контакт отдельных МЭБ в стеке и ПРБ с внешней цепью, разделяют электродные пространства единичных ячеек МЭБ в стеке, равномерное распределение электролита в электродной области и распределение тепла в стеке, а также обеспечение структурной целостности единичных ячеек и стеков ПРБ. Такие материалы должны обладать высокой электрической проводимостью, механической стабильностью, хорошей коррозионной стойкостью И электрохимической стабильностью [88]. В 2017 году United States of America Department of Energy определило технические требования к материалам биполярных пластин ТЭ на 2020 год (таблицу 1.1) [89]:

Таблица 1.1. Требования US DOE материалам для изготовления биполярных пластин.

Характеристика	Единицы измерения	Цель
Цена	\$/кВт	3
Вес пластины	кг/кВт	0.4
Коэффициент проницаемости H ₂	Стандарт см ³ /(с·см ² ·Па) при 80°С, 3 атм. 100% RH	< 1.3.10-14
Анодная коррозия	мкА/см ²	< 1
Катодная коррозия	мкА/см ²	< 1
Проводимость	См/см ²	> 100

Удельное	$OM \cdot CM^2$	< 0.01
поверхностное сопротивление		
Предел прочности при изгибе	МΠа	> 25
Удлинение	%	40

Материалы для изготовления БП для топливных элементов и ПРБ можно разделить на три типа: 1) высоконаполненные графитовые материалы, 2) углеродполимерные композиты; 3) металлы и сплавы. [90]. Для изготовления БП для ПРБ преобладающем большинстве случаев используют первые две группы В материалов - металлические БП не находят широкого применения из-за низкой коррозионной стойкости: для повышения химической стойкости металлических БП необходима специальная обработка поверхности, которая значительно увеличивает их стоимость [91]. Несмотря на достоинства графитовых материалов, их использование сопряжено с рядом трудностей, связанных со сложностью механической обработки и их высокой стоимостью. Углерод-полимерные композиционные материалы представляются наиболее перспективными материалами для изготовления доступных и эффективных БП [88]. В таких композитах углеродсодержащий компонент обеспечивает электрическую проводимость, а химически стойкий полимер позволяет уплотнить полученный материал и улучшить его механические свойства и способность к механической обработке. В качестве углерод-содержащего сырья используется графит и его производные [92-97], различные углеродные материалы [93, 98-100] и их смеси или различные углеродные волокна [99]; в качестве полимеров используются термопласты (поливинилиден фторид, полипропилен и др.) и реактопласты (эпоксидные [95, 96], фенольные [92] и другие смолы). Способы приготовления композитов разнообразны: литье под давлением, компрессионное таких формование, горячее прессование, ионное наслаивание, пропитка полимерным

раствором (или расплавом) с горячим прессованием и др. На рынке представлено большое количество углерод-полимерных композитов для изготовления биполярных пластин, однако их стоимость достаточно высока, в связи с чем продолжается поиск доступных и эффективных композитов для БП.

В работах авторов Р.Д. Пичугова, М.М. Петрова и др. [101, 102] была представлена новая концепция МЭБ ПРБ - дорогостоящие токосъемные пластины из хрупкого графита в ней были заменены на серию пластин из доступной и легкой в обработке графитовой фольги (ГФ) с вырезанными при помощи лазера каналами проточного поля. Была показана эффективность такого подхода к созданию единичных ячеек ПРБ для проведения исследований по оптимизации основных параметров МЭБ.

Процесс заряда ВБИТ состоит из двух полуреакций на электродах окисления бромида на положительном электроде и восстановления водорода на отрицательном электроде. Так как процесс электроокисления бромида состоит из гетерогенной стадии окисления бромида до брома на поверхности электрода и серии химических реакций в объеме раствора с образованием интермедиатов, это существенно сказывается на скорости процесса и выходе по току. Задача электролиза бромидов решалась в ряде работ, но только для щелочных или слабощелочных сред, однако при реализации механизма ЕС" необходима кислая среда. На сегодняшний день имеется ряд работ, посвященных разработке материалов электродов для электролиза бромидов до броматов, в работе [49] при pH > 8.5 на $RuO_2/TiO_2/Ti$ удалось получить 67% выход по току, а в [54] при электролизе бромидов, содержащихся в дезинфицирующей жидкости (pH = 6 - 9), пытались оптимизировать выход по току. Также, в работе [103] исследовали электролиз броматов на $RuO_2/TiO_2/Ti$ аноде с добавлением $Na_2Cr_2O_7$ при pH 8.5-9.5 удалось достичь выхода по току 98-99%. В работах [46, 48] исследовали электролиз бромид-содержащих растворов на допированном бором алмазе, при этом достигнут 100% выход по току. В работе [47] проводили электролиз солей броматов на PbO₂аноде с выходом по току 90% и плотностью тока 20 A дм⁻². Но во всех случаях целью этих работ являлась оптимизация выхода по току [46-49, 54], тогда как величине задаваемого напряжения не уделялось достаточного внимания в виду того, что бромид-броматная полуреакция не рассматривалась как часть энергозапасающего цикла.

1.9 Заключение к главе 1

Таким образом, в этой главе рассматриваются основные характеристики эффективности работы ПРБ, благодаря оценкам которых можно сделать выбор в пользу того или иного электролита. Несмотря на многочисленные достоинства ПРБ, есть и ряд недостатков, такие как низкая плотность энергии и тока. Нивелировать эти слабые стороны можно за счет перехода к «гибридным» ПРБ, за использования многоэлектронных окислителей, например, счет солей галагеноксокислот (солей браматов), на катоде и водорода В качестве восстановителя на аноде.

Ранее А.Д. Модестовым уже был проведен разряд ВБИТ, однако фундаментальный и прикладной интерес представляет заряд-разрядный цикл. Для реализации перезаряжаемого ХИТ необходимо провести заряд, однако необходимо изучить через какие интермедиаты может проходить окисление бромид-анионов и при каких значениях pH.

Также, В ряде источников показано, что обратный процесс электроокисление бромида до бромата с заметной (полезной для практики) скоростью протекает лишь при достаточно высоких напряжениях, при которых протекает побочная реакция выделения кислорода. Задача электролиза бромидов решалась в ряде работ, но только для щелочных или слабощелочных сред, тогда как для реализации механизма ЕС" при разряде необходима кислая среда. Имеется ряд работ [46-49, 54, 103], посвященных разработке материалов электродов для электролиза бромидов до броматов. Но во всех случаях целью являлась оптимизация выхода по току, тогда как величине задаваемого напряжения не уделялось достаточного внимания в виду того, что бромид-броматная полуреакция не рассматривалась как часть энергозапасающего цикла.

Также в связи с использованием редокс-пары бром/бромид в ВБИТ, необходимо диффузию Br⁻ исследовать И Br_2 через перфторсульфокатионнообменные мембраны. В перезаряжаемых химических источниках тока, использующих элеткроактивный компонент в растворенном особую важность приобретает проблема трансмембранного состоянии, проникновения компонентов электролитов положительного и отрицательного электродов – т.н. кроссовера. Негативные эффекты кроссовера заключаются в:

1. Снижении эффективности электрохимического процесса, поскольку происходит прямая реакция между окислителем и восстановителем и ток не течет через внешнюю цепь;

2. Отравление катализатора электродного процесса за счет проникновения нежелательных компонентов из другого пространства;

3. Изменение состава рабочих растворов приводит к снижению количества циклов заряда/разряда батареи, а также к снижению емкости.

Глава 2. Экспериментальные методы, методики и образцы исследования

2.1. Используемые реактивы

В работе использовали: перекись водорода (30%) – H₂O₂ (ч.д.а. "Химмед", Россия); серная кислота – H₂SO₄ (98%, ч. д. а., "Химмед", Россия); бромводородная кислота – HBr (40 %, ч.д.а., "Химмед", Россия); бромид натрия – NaBr (ч.д.а., "Вектон", Россия); карбонат лития – Li₂CO₃ (х.ч., "Вектон", Россия); бромат натрия – NaBrO₃ (х.ч., "Вектон", Россия); 40-% фтороводородная кислота – HF(ч, "Вектон", Россия); дигидрат хлорида олова (II) – SnCl₂ · 2H₂O (ч.д.а.); гексахлориридиевая кислота раствор(20-25 %) – H₂[IrCl₆] (ч.д.а.).

2.2. Конструкция водородно-броматного источника тока

Конструкция ячейки ВБИТ представлена на рис. 2.1: углеродная бумага Freudenberg H23C8 ($2x2cm^2$) с каталитическим слоем Pt-C (загрузка Pt 1 мг/см²) на отрицательном электроде и углеродная бумага Sigracet 39 AA или Toray TPG-H-120 в качестве положительного электрода. Используемые углеродные материалы охарактеризованы в п. 2.3 главы 2. Положительный и отрицательный электроды разделяли протонообменной мембраной GP-IEM 103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Китай). Мембрана перед испытаниями предварительно обрабатывалась путем кипячения в течение часа в 3% растворе перекиси водорода, после чего промывалась в тридистиллированной воде, а затем выдерживалась в кипящем растворе 2 М серной кислоты. На отрицательный электрод подавали водород с расходом 0.5 л/ч при помощи генератора ГВ-25 (ООО «Метахром», Россия). Циркуляцию католита на положительном электроде обеспечивали с помощью перистальтического насоса Longerpump BT-100-1f (Longer Precision 40 Pump Co., Китай) co скоростью мл/мин. Также, использовались вспомогательные элементы ячейки для герметизации И исследования характеристик ХИТ.



Рис. 2.1. Конструкция ВБИТ в разобранном (справа) и собранном(слева) виде: 1 – концевые пластины; 2 - уплотнительные прокладки; 3 – токосъемная пластина из титановой фольги; 4 – биполярная пластина из графлекса с уплотняющими кольцами (способ изготовления описан в подразделе 2.4 Главы 2); 5 –рамки-ограничители электродного пространства с каналами для распределения электролита»; 6 – электроды из углеродной бумаги; 7 – катионообменная мембрана с припрессованной углеродной бумагой с каталитическим слоем (загрузка Pt/C 1 мг/см²); 8 – стеклоуглеродная пластина с отверстиями для потока электролита.

2.3 Углеродные материалы, используемые в водородно-броматном источнике тока

Основные характеристики углеродных бумаг, используемых в качестве электродных материалов в ВБИТ представлены в таблице 2.1. На отрицательном электроде использовали углеродную бумагу Freudenberg H23C8 ($2x2cm^2$) с каталитическим слоем Pt-C (загрузка Pt 1 мг/см²), которую припрессовывали к мембране с помощью горячего прессования, и 3-и листа $2x2cm^2$ углеродной бумаги Sigracet 39 AA или 2 листа углеродной бумаги Toray TPG-H-120 для добора нужной толщины электродного пространства, на положительном - стопку из 4-х листов $2x2cm^2$ углеродной бумаги Sigracet 39 AA или 3-х листов Тогау TPG-H-120 соответственно.

Также для характеризации углеродных материалов важно рассмотреть морфологию, представленную на рис. 2.2 [104-105].

Таблица 2.1. Характеристики углеродных материалов производителя SGL Carbon GmbH (Мейтинген, Германия), выбранных в качестве электродных материалов ВБИТ.

Углеродная	Производитель	Толщина,	Пористость,	Количество
бумага		ММ	%	используемых
				листов
SGL paper	SGL Carbon	0.21 ± 0.01	91	4
Sigracet SGL	GmbH			
39AA	(Мейтинген,			
	Германия)			
Toray paper	SGL Carbon	0.35 ± 0.01	80	3
Toray TPG-	GmbH			
H-120	(Мейтинген,			
	Германия)			
Freudenberg	SGL Carbon	0.21 ± 0.01	80	1+ слой Pt/C+ 3
paper	GmbH			листа Sigracet SGL
Freudenberg	(Мейтинген,			39АА или 2 листа
H23C8	Германия)			Toray TPG-H-120

Углеродные бумаги состоят из волокон, однако несмотря на это, имеют разную морфологию (рис. 2.2). С этим могут быть связаны различия в физикохимических характеристиках в составе устройств.



Рисунок 2.2. СЭМ-микрофотографии углеродных материалов (a) SGL paper; (b) Toray paper; (c) Freudenberg paper [104-105].

2.4 Изготовление биполярных пластин, используемых в водородно-броматном источнике тока

В качестве биполярных пластин в ВБИТ (рис. 2.1, конструкционный элемент №4) использовали графлекс, пропитанный сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Ф-42). Особенностью данного модификатора является отличная стойкость в концентрированных растворах кислот, щелочей и окислителей. При этом Ф-42 растворим в кетонах и сложных эфирах, например, в ацетоне. Ниже приведены основные характеристики фторопласта Ф-42 (см. таблицу 2.2) [106-107].

Таблица 2.2. Основные характеристики фторопласта Ф-42 ((-CF₂-CF₂-CH₂-CF₂-)_n) [106-107]:

Наименование показателя	Величина
Плотность, кг/м ³	1900 - 2000
Температура плавления кристаллитов, °С	150 - 160
Коэффициент линейного расширения, °С-1	(9 - 12)·10 ⁵
Водопоглощение за 24 ч, %	0.00
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	270 - 410
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	29.43 - 39.24
Модуль упругости при статическом изгибе, МПа (при 20 °C)	392.3 - 490.3
Ударная вязкость, кДж/м ²	134 - 192
Твердость по Бринеллю, МПа	39.4 - 49
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом м	10 ⁹ - 10 ¹¹
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	10 ¹⁰ - 10 ¹²
Температура разложения, °С	>360 °C

В статье [108] в качестве образцов для испытаний использовали серию листов ГФ с различным содержанием химически стойкого соединения. Образцы подготавливали следующим образом. Сперва подготавливали серию образцов ГФ, помещали их в эксикатор (рис. 2.3), вакуумировали и заливали раствором: Φ -42 в ацетоне. Затем через определенные промежутки времени доставали образцы из раствора удаляли излишки раствора с поверхности образцов и оставляли на 12 ч при комнатной температуре для полного удаления растворителя из пор ГФ. После этого образцы прессовали в термопрессе при температуре около 160 - 170 °C для Φ -42 при нагрузке 280 кг/см² сперва в листе бумаги, а затем в металлической

фольге. Затем из полученных прессованных образцов при помощи лазера-гравера вырезали образцы необходимой формы для испытаний.



Рис. 2.3. а) Внешний вид образцов необработанной графитовой фольги. б) Внешний вид экспериментальной установки для пропитки графитовой фольги в растворах фторполимера.

В ходе описанных экспериментов в статье [108] по оптимизации содержания Ф-42 в графлексе, выявлено, что при содержании 2 масс. % Ф-42 достигаются наилучшие электрохимические характеристики.

Таким образом, в качестве биполярных пластин ВБИТ использовали графлекс с 2 масс. % Ф-42. По вышеизложенным материалам опубликована статья [108].

2.5 Методы измерения характеристик водородно-броматного источника тока

Основными методологическими приемами в работе были электрохимические и спектроэлектрохимические исследования ячеек, моделирующих функционирование МЭБ ВБИТ в различных режимах (заряда и разряда).

2.5.1 Импеданс-спектроскопия

После сборки ячейки и присоединения к ней контуров циркуляции электролита производили измерение сопротивления МЭБ при помощи потенциостата P-45X с модулем FRA (Electrochemical Instruments, Россия).

Годограф импеданса батареи снимали при пропускании через катод 3 М H₂SO₄, через анод – 0.5 л/ч H₂. Измерение осуществляли, подавая переменное напряжение амплитудой 10 мВ относительно разомкнутой цепи последовательно снижая частоту с 50 КГц до выполнения условия равенства нулю мнимой части импеданса. Действительная его часть при этом представляет собой высокочастотное сопротивление ячейки, характеризующее процессы переноса заряда в электролите и электродах.

2.5.2 Исследование заряд-разрядных характеристик водородно-броматного источника тока

ВБИТ Заряд-разрядное циклирование проводили либо В гальваностатическом режиме, при котором заряд-разрядные характеристики представляют собой зависимость U(t), либо в потенциостатическом, регистрируя изменяющейся во времени ток зарядного лили разрядного направления, I(t). Измерения потенциостата-гальваностата P-150X проводили при помощи (Electrochemical Instruments, Россия). Величины пороговых значений напряжения выбирали на основании термодинамических оценок, проведенных в главе 2, добавляя к ним увеличивающую (для заряда) или понижающую (для разряда) поправку. Последняя выбиралась на основании различных соображений для различных углеродных материалов и составов электролита, поэтому пороговые значения приводятся в описании соответствующих испытаний в главе 4.

2.5.3 Потенциометрический контроль состава бромсодержащего католита при разных степенях отработки электролита

Регистрировали равновесный потенциал в резервуаре с бромсодержащим электролитом во время заряд-разрядных испытаний с помощью стандартной двухэлектродной ячейки, рассчитанной на объем 20 мл. В качестве индикаторного электрода использовали электрод с платиновой фольгой, подключенный к положительным клеммам потенциостата. Противоположный электрод, подключенный к отрицательным клеммам потенциостата P-200X (Electrochemical

Instruments, Россия) - хлоридсеребрянный электрод Ag/AgCl/KCl (насыщенный), имеющий потенциал по шкале стандартного водородного электрода 0.198 В. Для измерения равновесного потенциала в резервуаре с электролитом, использовали режим работы в качестве вольтметра.

2.5.4 Операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита на положительном электроде водородно-броматного источника тока

Состав католита анализировали с помощью спектрофотометрической проточной кюветы оригинальной конструкции, размещенной в контуре подачи галогенатного католита на положительный электрод (№4 на рис. 2.4).



Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки для исследования эволюции бромсодержащего электролита ВБИТ: 1 – резервуар с двумя линиями для подключения к проточной оптической кювете и ячейке; 2 – магнитная мешалка; 3 – насосный блок; 4 – проточная оптическая кювета с оптоволоконными кабелями; 5 – ячейка ВБИТ.

Устройство спектрофотометрической проточной кюветы позволяет работать в агрессивных средах, контролировать длину оптического пути и расширяет диапазон измеряемых концентраций веществ. Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрометре Avantes AvaSpec 2048. В качестве базовой линии использовали спектр фонового раствора электролита. На рис. 2.4 представлена схема экспериментальной установки для исследования эволюции бромсодержащего электролита ВБИТ.

Для изучения процессов, происходящих в ходе заряд-разрядного цикла ВБИТ, применяли проточную оптическую кювету с длиной оптического пути 400 мкм, спектры регистрировали каждые 20с.

2.5.5 Циклическая вольтамперометрия для оценки степени деградации материала положительного электрода

Методом циклической вольтамперометрии оценивали степень деградации углеродной бумаги в составе ячейки ВБИТ с помощью потенциостатагальваностата P-150X (Electrochemical Instruments, Россия), подключенного по двухэлектродной схеме. К положительному электроду ячейки, через который курсирует бромсодержащий электролит, подключали положительные клеммы, а к отрицательному электроду, через который продувается сверхстехиометрическое количество отрицательные клеммы от потенциостата. Степень водорода, деградации материала положительного электрода оценивали по изменению удельной емкости двойного электрического слоя в диапазоне потенциалов, в котором фарадеевские процессы не протекают. Конкретные интервалы потенциалов для расчета ёмкости по величине тока на вольтамперограмме зависят от материала электрода и электролита. Измерение проводили со скоростью развертки 20 мВ/с.

2.5.6 Исследование поляризации электрода водородно-броматного источника тока

Поляризацию положительного полуэлемента во время работы ВБИТ измеряли, организуя дополнительную потенциометрическую цепь при помощи пленочного капилляра Луггина оригинальной конструкции и внешнего электрода сравнения. В качестве измерительного прибора применяли потенциостат-гальваностат P-150X (Electrochemical Instruments, Россия). Положительные клеммы

от потенциостата прикрепляли к токосъемникам электрода, поляризацию которого измеряли, а отрицательные – к хлоридсеребрянному электроду сравнения Пленочный Ag/AgCl/KCl (насыщенный). капилляр представляет собой ламинированную протонообменную мембрану и осуществляет ионный контакт между электродным пространством катода (примембранной его области, см. рис. 2.5) и внешним электродом сравнения. Поперечное сечение ячейки с капилляром представлено на рис. 2.5, на нем представлены: концевые пластины – 1, токосъемные пластины – 2, рамки-ограничители электродных пространств – 3 и 7, мембрана – 4, водородный газодиффузионный электрод – 5, жидкостный проточный электрод – 6, пленочный капилляр Луггина – 8, внешний электрод сравнения – 9, резервуар с фоновым электролитом – 10.



Рис. 2.5. Смеха подключения капилляра Луггина и электрода сравнения в МЭБ, обозначения расшифрованы в тексте выше.

2.5.7 Квадратно-волновая вольтамперометрия

Для оценки кроссовера бромсодержащих частиц через протонообменную мембрану в пространство газодиффузионного водородного анода необходимо определять концентрацию бромид-ионов в резервуаре, который выполнял функцию гидрозатвора на выходе из анода. Жидкость (исходно – дистиллированная вода) после циклических испытаний ячейки собирали в мерную колбу, доводили водой до метки и определяли концентрацию бромид-анионов в

ней. Для этих целей был выбран метод квадратно-волновой вольтамперометрии изза достаточно хорошей чувствительности в отношении малых концентраций электроактивных частиц. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке (рис. 2.6), рассчитанной на объем 20 мл и сконструированной так, чтобы объемы вспомогательного (ВЭ на рис. 2.6), рабочего (РЭ на рис. 2.6) и электрода сравнения (ЭС на рис. 2.6) были пространственной разделены.

В качестве рабочего электрода использовался платиновый электрод с диаметром рабочей поверхности 1 мм. Вспомогательный электрод – платиновая фольга площадью ~ 1 см². Электрод сравнения – хлоридсеребрянный электрод Аg/AgCl/KCl (насыщенный).



Рис. 2.6. Схема трехэлектродной ячейки.

Для построения калибровочной кривой были приготовлены растворы с известным содержанием бромид-аниона, их состав указан в табл. 2.3.

Объем аликвоты	Объем	m(H ₂ SO ₄ ()) г лля	Концентрация	
	мерной	приготовления 1 М	nacтвора HBr	
	колбы	H ₂ SO ₄	M	
	мп	112004	111	
3.74 мл 6.68 M HBr 1 M	50	5.172	0.5	
H_2SO_4				
1 мл 0.5 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	100	10.344	0.005	
1 мл 0.5 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	50	5.172	0.01	
3 мл 0.01 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0012	
3.5 мл 0.01 M HBr 1 M	25	2.586	0.0014	
H_2SO_4				
4 мл 0.01 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0016	
4.5 мл 0.01 M HBr 1 M	25	2.586	0.0018	
H_2SO_4				
5 мл 0.01 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.002	
4 мл 0.5 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	100	5.172	0.02	
2.75 мл 0.02 М HBr 1 М	25	2.586	0.0022	
H_2SO_4				
3 мл 0.02 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0024	
3.75 мл 0.02 M HBr 1 M	25	2.586	0.0026	
H_2SO_4				
3.5 мл 0.02 M HBr 1 M	25	2.586	0.0028	
H_2SO_4				
4 мл 0.02 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0032	
4.5 мл 0.02 M HBr 1 M	25	2.586	0.0036	
H_2SO_4				
5 мл 0.02 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0040	
5.5 мл 0.02 M HBr 1 M	25	2.586	0.0044	
H_2SO_4				
6 мл 0.02 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0048	
6.5 мл 0.02 M HBr 1 M	25	2.586	0.0052	
H_2SO_4				
7 мл 0.02 M HBr 1 M H ₂ SO ₄	25	2.586	0.0056	

Таблица 2.3. Растворы для построения калибровочной кривой исследования кроссовера бромсодержащих частиц на отрицательный электрод ВБИТ.

Далее измеряли квадратно-волновую вольтамперограмму в следующем режиме: диапазон потенциалов – 0.5 – 1.3 В; скорость развертки потенциала – 5 мВ/с, амплитуда 20 мВ; частота – 25 Гц.



Рис. 2.7. Квадратно-волновая вольтамперометрия для построения калибровочной кривой зависимости тока от концентрации HBr.

По данным на рис. 2.7 была построена калибровочная кривая на рис. 2.8 для определения концентрации HBr при кроссовере через протонообменную мембрану на отрицательный электрод.



Рис. 2.8. Калибровочная кривая зависимости тока от концентрации HBr, построенная по результатам рис. 2.7.

2.5.8 Масс-спектрометрия

Метод масс-спектрометрии подразумевает количественное и качественное определение состава образца. Метод заключается в том, что молекулы и атомы вещества разделяются на ионы с помощью источника ионизации. А затем ионы распределяются в соответствии с их массовым числом масс- анализатором. Преимущество данного метода – для анализа необходимо небольшое количество вещества.

Исследование растворов, уже содержащих вещество в ионизированной форме, проводили используя слабые методы ионизации. В работе применялся массселективный квадрупольным детектор LCMS-2020 (Shimadzu, Japan), осуществляющий ионизацию в режиме электроспрей (ESI).

На рисунке 2.9 представлены результаты измерений эталона (NaBrO₃ Reagent grade, Sigma Aldrich) методом масс-спектрометрии (ESI): Сдвоенные полосы при m/z 129 и 145 относятся к бромат-аниону BrO_3^- и пербромат-аниону BrO_4^- . Последний появляется в ионизационной камере в результате взаимодействия электрического разряда (ввиду исходного отсутствия в эталоне), поэтому сигналом бромат-аниона следует считать обе полосы с таким соотношением интенсивностей.



Рис. 2.9. Участок масс-спектра эталона.

2.5.9 Газометрия

Для определения вклада побочной реакции в энергозатраты на проведение электролиза экспериментально фиксировали количество кислорода, полученного в ходе электролиза при помощи газометрической установки (рис. 2.10). Такая установка функционирует по принципу вытеснения воды из сосуда, связанного с контуром подачи электролита, выделяющимся в ходе электролиза газом. Вода вытесняется в мерный сосуд, где ее объем регистрируется и пересчитывается на объем газа с учетом избыточного давления столба жидкости в мерном сосуде. Вся конструкция термостатируется для обеспечения надежности измерений.



Рис. 2.10. Схема экспериментальной установки для исследования ВБИТ. 1 – резервуар с тремя линиями для подключения трубопроводов; 2 – кран для регулировки давления; 3 – магнитная мешалка; 4 – насосный блок; 5 – проточная оптическая кювета с оптоволоконными кабелями; 6 – ВБИТ; 7 – газометрическая установка.

2.6 Исследование транспортных характеристик катионообменных мембран в отношении редокс-активных интермедиатов восстановления броматов

Перед началом измерений мембраны промывались тридистиллированной водой. Перечень исследованных катионообменных мембран представлены в табл. 2.4. Образцы полимерных материалов помещались в стакан с 3 % раствором перекиси водорода и кипятились в течении 3-х часов. После промывались тридистиллированной водой и кипятились в растворе серной кислоты в течении 2-х часов (для мембран типа Nafion – 1 M H₂SO₄, для мембран типа GP-IEM – 2 M H₂SO₄). Образцы полимерных материалов хранились в тридистиллированной воде, а перед измерениями мембрану помещали на 3 часа в 0.5 M H₂SO₄.

N⁰	Название мембраны	Фирма-производитель	Толщина (в негидратированном состоянии), мкм.
1	Nafion 211		28
2	Nafion 212	The Chemours Company FC	51
3	Nafion XL	LLC	29
4	Nafion 115		125
5	Nafion 117		180
6	GP-IEM-103	Liaoning Grepalofu New	78
7	GP-IEM-105	Energy Company, Ltd	145

Таблица 2.4. Исследованные катионообменные мембраны.

Электрохимические измерения были проведены в инертной атмосфере аргона Ar (99.999 %, "Линде Газ Рус", Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке (объём раствора 20 мл) без разделения электродных пространств на потенциостате Autolab 302N ("Metrohm", Швейцария). Цепь, по которой через раствор пропускается и измеряется ток, включает в себя рабочий, вспомогательный электроды и электрод сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали электрод с платиновой фольгой большой площади, для обеспечения возможности пропускания тока высокой плотности через рабочий электрод. В сравнения использовали двухкамерный (double frit) электрода качестве Ag/AgCl/KCl (насыщенный) электрод, а для промежуточной камеры электрода сравнения использовался раствор H₂SO₄ той же концентрации, что и в исследуемом растворе. В качестве рабочего электрода использовали электрод специальной представляет конструкции (рис. 2.11, слева). Данный электрод собой стеклоуглеродный стержень с токоподводом, закрепленный в цилиндрическом корпусе из инертного пластика. Стеклоуглеродный стержень запрессован в цилиндр корпуса; контакт электрода с э/х оборудованием обеспечивается благодаря металлическому токосъемнику.



Рис. 2.11. 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 стержень; 6 – уплотнительная/ограничительная шайба; 7 – мембрана.

На части корпуса с меньшим диаметром имеется резьба для соединения с фиксатором мембраны. Корпус электрода, фиксатор мембраны, крышка электрода, а также набор ограничительных шайб изготовлены из инертного механически прочного пластика РЕЕК. Фиксатор мембраны имеет внутреннюю резьбу для соединения с корпусом электрода. При помощи наружной резьбы фиксатора мембраны и внутренней резьбы крышки электрода, а также ограничительной шайбы обеспечивается контакт образца мембраны со стеклоуглеродным стержнем.

Сборку электрода с подготовленным образцом мембраны проводят следующим образом. На корпус стеклоуглеродного электрода, предварительно зашлифованного на сферическом стекле с абразивом, накручивают фиксатор мембраны. Сферическую форму поверхности электрода придают для того, чтобы исключить возможность повреждения мембраны при ее натяжении в процессе сборки электрода. Подготовленный образец мембраны и ограничительную шайбу укладывают в крышку электрода, после чего вкручивают корпус электрода с фиксатором мембраны в крышку корпуса. Для исследования мембран различной толщины подбирают ограничительную шайбу из комплекта шайб с различной толщиной таким образом, чтобы обеспечить устойчивый контакт мембраны со стеклоуглеродным стержнем и при этом не повредить образец при излишнем натяжении мембраны.

На электроде с образцом мембраны выполняли хроноамперометрическое исследование, заключающееся в наложении на него скачка потенциала, отвечающего окислению/восстановлению реагента в предельно токовом режиме. Наложенный потенциал поддерживался на электроде до достижения стационарного тока. Обработка нестационарного и стационарного участка хроноамперограммы проводилась путем соотношений, полученных комбинацией уравнения Коттрелла и выражения для предельного диффузионного тока через мембрану известной толщины, см. главу 5.

2.7 Получение и характеризация IrO₂/TiO₂/Ti – электрода

2.7.1 Синтез IrO₂/TiO₂/Ti – электрода

Поверхность титанового войлока активировалась в растворе 0.1 М НГ для улучшения адсорбции покрытия, затем образец промывался В тридистиллированной воде. Модифицирование поверхности титанового электрода диоксидом иридия проводили нанесением раствора, содержащего $0.1 \text{ M H}_2[IrCl_6]$ и 0.1 M SnCl₂, по методике, описанной в работе [109]. Покрытие оксидом иридия (IV) было получено термолизом при 450 °C в течение 30 минут. По данным работ [109, 110] электродное покрытие состава $IrO_2 + SnO_2$ проявляет такие же электрохимические свойства, как и покрытие из оксида иридия, т.е. добавление оксида олова (IV) позволяет уменьшить долю благородного метала, но при этом сохранить каталитические свойства.

2.7.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с

рентгеноспектральным микроанализом (энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией: PCMA/EDS)

Морфологию полученных IrO₂/TiO₂/Ti – электродов исследовали методом СЭМ на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с EDS-приставкой Oxford Instruments X-Act. По результатам РСМА были получены карты распределения элементов (Ir, Sn, Ti, O) по образцам титанового войлока.

2.7.3 КР-спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света)

Эксперименты проводились на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном лазером с длиной волны 633 нм, мощностью 10 мВт. Оптический микроскоп с разрешением 500 нм, принимающий сигнал, оснащен моторизованным столиком с возможностью автоматической фокусировки. Измерения проводились с решеткой 600 штрихов/мм, мощность лазера составляла 50% от максимальной, объектив х100. Время выдержки 0.1 с (частота 10 Гц).

2.7.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/ХРS)

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с использованием алюминиевого немонохроматического анода (AlKa 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт) DAR 4000 (ScientaOmicron). В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для спектров отдельных элементов и 40 эВ для обзорного спектра поверхности, шаг развертки по шкале энергии связи составлял 0.05 эВ и 0.2 эВ, соответственно. Положение линий элементов, входящих в состав поверхностного слоя, стандартизовали по пику C1s, энергию которого принимали равной 285.0 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10-9 мбар. Вычитание фона проводили методом Ширли [111]. Деконволюция спектров проводилась с использованием программного обеспечения «Fityk» [112] путем аппроксимации полос функциями Войта.

2.7.2.4. Циклирование водородно-броматного источника тока с IrO₂/TiO₂/Ti – электродом

Конструкция ячейки ВБИТ с $IrO_2/TiO_2/Ti$ –электродом представлена на рис. 2.12. Исследование этой системы во время серии зарядно-разрядных циклов проводилось на МЭБ следующей конструкции: углеродная бумага Freudenberg H23C8 (2x2cm²) с каталитическим слоем Pt-C (загрузка Pt 1 мг/см²) на отрицательном электроде $IrO_2/TiO_2/Ti$ -электрод (2x2cm², толщина 1.5 мм) на положительном электроде. Для сравнения использовалась сборка, в качестве положительного электрода содержащая стопку из 4-х листов 2x2cm² углеродной бумаги Sigracet 39 AA (общая толщина в сжатом состоянии 1 мм. Положительный и отрицательный электроды разделяли протонообменной мембраной GP-IEM 103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Китай). Герметичность конструкции обеспечивалась за счет стягивания концевых пластин.



Рис. 2.12. Конструкция ячейки H₂-BrO₃⁻ источника тока: 1 – металлические концевые пластины с компрессионными фитингами; 2 – уплотнительные прокладки; 3 – токосъемная пластина из титановой фольги; 4 – биполярная пластина из графлекса с уплотняющими кольцами; 5 –проточные поля типа «серпантин»; 6а – электроды из углеродной бумаги Sigracet 39 AA; 6б – углеродная бумага Freudenberg H23C8 (загрузка Pt/C 1 мг/см²); 7 – катион-проводящая мембрана; 8 – IrO₂/TiO₂/Ti-электрод; 9 – титановый токосъемник.

Глава 3. Термодинамический анализ эволюции состава в ходе превращения бромид-бромат

В этой главе описаны теоретические расчеты характеристик системы в ходе преобразования окислительно-восстановительного водного электролита c заданным начальным содержанием бромид-анионов и рН для 3-х различных предположений относительно проходящих в ней процессов, когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов брома достигает значений 0 (т. е. не образуются оксобромных соединений); +1 (образуются HBrO и BrO⁻), +5 (образуется бромат-анион BrO₃⁻). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение потенциала индикаторного электрода (т.е. редокспотенциала раствора) в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Br в составе этих соединений. Такой анализ проведен для трех характерных рН раствора: 2, 6 и 10.

Также в этой главе представлен построенный алгоритм термодинамического анализа состава раствора, который был использован для оценки 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 произойдет. Оценка произведена путем подстановки условия «равновесная концентрация брома равна его растворимости» в балансовые соотношения и расчета такой общей концентрации с*_{tot}, при которой это условие будет выполняться для различных равновесных значений pH и редокспотенциала.

3.1. Расчетный алгоритм определения квазиравновесного состава бромсодержащего водного электролита от величины пропущенного заряда

Теоретический анализ проведен для 3-х различных гипотез относительно возможной глубины электролиза и природы протекающих процессов: 1) не

происходит образования соединений брома с положительными степенями окисления, т.е. электролиз приводит 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 бромида приводит к образованию соединений брома до степени окисления +1 включительно; 3) процесс проходит с образованием как бромат-иона (BrO_3^{-}), так и соединений брома с более низкими степенями окисления в растворе (Br_3^{-} , Br_5^{-} , Br_2 , Br_2^{liq} , Br_2^{vap} , BrO^{-} , HBrO). Все электрохимические и химические реакции с участием бромсодержащих частиц, учтенных в рамках гипотезы об эволюции системы 1, 2 или 3, предполагаются находящимися в (квази)равновесном состоянии.

Используемый метод представляет развитие подхода статьи [55] по расчету эволюции равновесных характеристик системы (потенциала Е и состава раствора анолита, т.е. количеств каждого из бромсодержащих соединений N_i), которая первоначально представляет раствор бромида известной концентрации $c_{tot} = N_{tot} / V^{sol}$ (V^{sol} - объем раствора). Пренебрегается изменением объема раствора V^{sol} в ходе электролиза.

Предполагается, что в состоянии до и после пропускания заряда электролиза Q_{elchem} раствор имеет фиксированный pH за счет буфера, не участвующего в редокспроцессах. Такое предположение представляется обоснованным для исследуемой токогенерирующей реакции, т.к. в ней процессы образования ионов водорода на аноде (окисление водорода) и потребления на катоде (восстановление броматаниона) сбалансированы: $3H_2 + BrO_3^- = Br^- + 3H_2O$.

По аналогии с работами [57, 55] предполагается, что бромсодержащие соединения не пересекают границ анодной камеры электролизера (т.е. исключается, в частности, их потери за счет переноса через сепаратор), так что суммарное количество молей атомов Br во всех компонентах системы (N_{tot}), включая молекулы брома в газовой фазе над раствором Br_2^{vap} , не изменяется в ходе электролиза и, следовательно, равно числу молей ионов Br⁻ в начальном растворе, т.е. известно.

При анализе в рамках варианта 3 принимается в расчет максимальное число (9) бромсодержащих соединений со степенями окисления от -1 до +5 (Таблица 3.1). Для каждого из них в таблице указано число атомов брома n_i в этом соединении. Для этих соединений даются также величины параметра x_i , являющегося [57] суммарной степенью окисления атомов Br в соединении типа i, которая определяется как число электронов, которое надо забрать у нужного числа (одного или нескольких) нейтральных атомов Br(0), чтобы получить соединение A_i типа i: по реакции n_i Br(0) - x_i e⁻ \rightarrow A_i , например, n_{BrO3} = 1, x_{BrO3} = +5, или n_{Br3} = 3, x_{Br3} = 1, или n_{Br5} = 5, x_{Br5} = -1 (см. Таблицу 3.1) ввиду превращений: Br(0) - 5 e⁻ \rightarrow BrO3⁻, 3 Br(0) + e⁻ \rightarrow Br3⁻.

Таблица 3.1. Список Вг-содержащих компонентов системы A_i, которые могут образовываться при электроокислении бромид-аниона, и их параметры *n_i* и *x_i*.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Br⁻	Br ₃	Br ₅ -	Br ₂	HBrO	BrO⁻	BrO ₃ -	Br ₂ ^{liq}	$\mathrm{Br_2}^{\mathrm{va}}$
		-							р
n_i^a	1	3	5	2	1	1	1	2	2
x _i ⁶	-1	-1	-1	0	+1	+1	+5	0	0

 $^{\mathrm{a}}$ n_i - число атомов Br в компоненте A_i типа i.

⁶ x_i - суммарная степень окисления атомов Br в компоненте A_i типа i.

Суммарное число молей атомов Br в системе N_{tot} и ее суммарный редокс-заряд Q удовлетворяют балансовым условиям:

$$N_{tot} = \Sigma n_i \tag{3.1}$$

$$Q = F \Sigma x_i N_i$$
(3.2)

где суммирование проводится по всем соединениям Таблицы 3.1, N_i - число молей соединения типа i, величины параметров n_i и x_i даны в таблице, F - постоянная Фарадея.

Предполагается известным заряд Q_{elchem}, затраченный на изменение степени окисления атомов Br внутри всех бромсодержащих компонентов системы от начала
электролиза до какого-либо его момента t. Это означает, что либо что выход по току соответствующих электрохимических этапов равен 100% (тогда Q_{elchem} совпадает с зарядом электролиза до этого момента), либо (если он ниже 100%) что выход по току указанного процесса известен, так что заряд Q_{elchem} может быть вычислен по известному заряду электролиза. Изменение суммарного редокс-заряда системы от его начального значения Q_{ini} до его значения Q в момент времени t за счет изменения степени окисления атомов Br в бромсодержащих соединениях непосредственно связано с пропусканием указанного заряда электролиза Q_{elchem}:

 $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{ini} + \mathbf{Q}_{elchem},$

(3.3)

где $Q_{ini} = -F N_{tot}$, поскольку Br- был единственным бромсодержащим соединением в начальном состоянии. Таким образом, величина суммарного редоксзаряда системы Q может быть найдена из измерений Q_{elchem} в любой момент времени электролиза. Вместо суммарного редокс-заряда системы Q для графических иллюстраций ниже используется соответствующая удельная характеристика - средняя степень окисления x в этом состоянии системы:

$$\mathbf{x} = \mathbf{Q} / \mathbf{F} \mathbf{N}_{\text{tot}} = \sum \mathbf{x}_i \mathbf{N}_i / \sum \mathbf{n}_i$$
(3.4)

Согласно уравнению (3.3), эта величина $x_{ini} = -1$ в начальном состоянии системы, а ее значение x (x > -1) может быть рассчитано в любой момент электролиза по величине пропущенного на этот момент Q_{elchem} и известному Q_{ini} .

Условия термодинамических равновесий (соотношения (3.6)-(3.20) в таблице 3.2 с учетом замены в них активностей компонентов их концентрациями) содержат не количества веществ N_i, а в основном их концентрации с_i, определяемые соотношениями:

$$\mathbf{c}_{i} = \mathbf{N}_{i} / \mathbf{V}^{\mathrm{sol}} \tag{3.5}$$

где V^{sol} - объем раствора. Заметим, что определение (3.5) при i = Br_2^{liq} (для фазы жидкого брома) и i = Br_2^{vap} (для паров брома в газовой фазе над раствором) является чисто формальным, поскольку эти компоненты системы образуют отдельные фазы в контакте с раствором, т.е. не являются растворенными внутри водного раствора, однако оно удобно для упрощения записи формул.

Расчеты состава системы производятся на основе термодинамических соотношений (3.6)-(3.20) для равновесий электрохимических, химических и фазовых превращений в Таблице 3.2.

В этих соотношениях используется обозначение: X для Br-содержащего компонента в водном растворе (Br⁻, Br₂, Br₃⁻, Br₅⁻, HBrO, BrO⁻, BrO₃⁻), {X} для его активности, Br₂^{liq} и Br₂^{vap} для фаз жидкого брома или его пара, {Br₂^{vap}}для активности паров брома (в единицах молярной концентрации: моль/дм³), V^{sol} и V^{gas} для объемов раствора и газовой фазы над ним, E₁^o для стандартного потенциала соответствующей электрохимической реакции, K_i для константы равновесия соответствующего химического превращения или для процесса перехода в газовую фазу (K^{vap}). Нижний индекс "sat" означает состояние системы, когда растворенные бром и бромид-анион находится в равновесии с фазой жидкого брома (3.12), так что {Br₂} = {B_{r2}}_{sat} = 0.185 M [60], а активности остальных компонентов определяются соответствующими термодинамическими соотношениями, в частности, (3.12) для {Br⁻_{sat}. Запись "log" означает повсюду в диссертации десятичный логарифм, в частности, в соотношениях (3.6) - (3.20) и ниже. Параметр A = F / (RT ln 10) = 16.92 B⁻¹ (при комнатной температуре).

Таблица 3.2. Электрохимические, химические и физические превращения. Равновесные соотношения и величины параметров

N⁰	Схема	Равновесное соотношение	Величина
	превращения		параметра
3.6	$Br_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2$	$2 A (E - E_1^{\circ}) = \log \{Br_2\} - 2 \log$	$E_1^{o} = 1.0874 \text{ B}$
	Br⁻	{ B r ⁻ }	[37]
3.7	$HBrO + H^+ + 2$	$2 A (E - E_2^{\circ}) = \log \{HBrO\} - pH -$	$E_2^{o} = 1.341 \text{ B}$
	e⁻ ⇄	log {Br-}	[37]
	$Br - H_2O$		
3.8	$BrO_{3}^{-} + 6 H^{+} + 6$	$6 A (E - E_3^{\circ}) = \log \{BrO_3^{-}\} - 6 pH$	$E_{3b}^{o} = 0.584 \text{ B}$
	$e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 3 H_2O$	- log {Br-}	[37]
		$E_{3^{o}} = E_{3b^{o}} + 14.0 / A, E_{3b^{o}}$ для pH=	$E_3^{\rm o} = 1.410 {\rm B}$
		14	
3.9	$\mathrm{Br}_3^- + 2 \ \mathrm{e}^- \rightleftharpoons 3$	$2 A (E - E_5^{\circ}) = \log \{Br_3^{-}\} - 3 \log$	$E_5^{\rm o} = 1.0503 {\rm B}$
	Br⁻	$\{Br^{-}\}$	[37]

	$\operatorname{Br}_5 + 4 e^- \rightleftharpoons 5$	$2 A (E - E_6^{\circ}) = \log \{Br_5^-\} - 5 \log$	$E_6^{\rm o} = 1.066 {\rm B}$
3.10	Br⁻	$\{Br^{-}\}$	[57]
		4 $A (E_1^{\circ} - E_6^{\circ}) = \log (K_{12} K_{11}),$ что	
		определяет E_6°	
	$\operatorname{Br}_{2}^{\operatorname{liq}} + 2 \operatorname{e}^{-} \rightleftharpoons$	$2 A (E - E_7^{\circ}) = -2 \log \{Br^-\}_{sat}$	$E_7^{\rm o} = 1.0652 {\rm B}$
3.11	$\operatorname{Br}_{2,\operatorname{sat}} + 2 e^{-} \rightleftharpoons 2$	$2 A (E - E_1^{\circ}) = \log \{Br_2\}_{sat} - 2 \log$	[37]
	Br ⁻ sat	${Br}$ sat	$\{Br_2\}_{sat} = 0.185$
			M [60]
	$BrO_4^- + 2 H^+ + 2$	$2 A (E - E_8^\circ) = \log \{BrO_4^-\} - 2 pH$	$E_8^{\rm o} = 1.853 {\rm B}$
3.12	$e^{-} \rightleftharpoons BrO_{3}^{-} +$	$- \log \{BrO_3^-\}$	[37]
	H ₂ O		
	$BrO^{-} + H_2O + 2$	$2 A (E - E_9^\circ) = \log \{BrO^-\} - \log$	$E_9^{\rm o} = 0.766 {\rm B}$
3.13	e⁻₹	${Br} + 2 pOH$	[37]
	$Br^{-} + 2 OH^{-}$		
	$BrO^{-} + 2 H^{+} + 2$	$2 A (E - E_{10}^{\circ}) = \log \{HBrO\} - pH -$	$E_{10}^{\rm o} = 1.593 {\rm B}$
3.14	e⁻₹	$\log \{Br^{-}\}$	
	$Br^{-} + H_2O$	$E_{10}^{\circ} - E_9^{\circ} = 14.0 / A$	
3 1 5	$\operatorname{Br}^{-} + \operatorname{Br}_2 \rightleftharpoons \operatorname{Br}_3^{-}$	$\{Br_3^-\} = K_{11} \{Br^-\} \{Br_2\}, \log K_{11} =$	$K_{11} = 17.9 [60]$
		$2 A (E_1^{\circ} - E_5^{\circ})$	
3 16	$Br_3^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_5^-$	$\{Br_5^-\} = K_{12} \{Br_3^-\} \{Br_2\} = K_{12} K_{11}$	$K_{12} = 1.54 [60]$
		$\{\mathbf{Br}^{-}\}$ $\{\mathbf{Br}_{2}\}^{2}$	
	$\operatorname{Br}_2^{\operatorname{vap}} \rightleftharpoons \operatorname{Br}_2$	$\{\mathbf{Br}_{2}^{\mathrm{vap}}\}_{\mathrm{sol}} = \{\mathbf{Br}_{2}^{\mathrm{vap}}\} V^{\mathrm{gas}} / V^{\mathrm{sol}} =$	$K_{\rm vap} = 16.9 [113]^{\rm a}$
3.17		$K_{13} \{ Br_2 \}$	
		$\{Br_2^{vap}\} = K_{vap} \{Br_2\}, K_{13} = K_{vap}$	
	$D_{n} \cap - + \Pi_{+} \rightarrow$	$\frac{V^{\text{out}}}{(\text{HP}r\text{O})} = K (\text{P}r\text{O}) \log K = 1$	$\log V = n \Pi \perp$
3.18	HBrO	$\{\text{IIDIO}\} = K_{14} \{\text{BIO}\}, \text{IOg } K_{14} = -$	$10g K_{14} - p_{11}$
3.19	$\frac{\text{IIDIO}}{\text{Br}_{2} + \text{H}_{2}\text{O}} \rightarrow$	$\frac{\text{prr} + A(E_{10} - E_2)}{(\text{HBrO})(\text{Br}) - K_{12}(\text{Br})}$	$\frac{0.5 [01]}{\log K_{12} = \mathrm{pH}}$
	$HBrO + Br^{-} + H^{+}$	$\{IIBIO\}\{BI\} = K_{15}\{B_{12}\}$ log K ₁₂ = pH + 2 A (E ⁰ E ⁰)	$10g K_{15} - p11 - 86 [61]^{6}$
	$Br_2 + H_2 \cap \rightarrow$	$\int \operatorname{Br} O^{-} \bigcup \operatorname{Br}^{-} = K_{12} \int \operatorname{Br}_{2} K_{12} = K_{12} \int \operatorname{Br}_{2} \int$	$\log K_{12} = 2 \text{ pH}$
3 20	$BrO^{-} + Br^{-} + 2$	$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	171[61]
5.20	H^+	M 15 / M 14	
1	11		1

^а Величина K_{vap} вычислена по значению $k_H = 0.69$ М/атм [113]. Использование величин свободных энергий [37] дает $K_{vap} = 15.9$. ⁶ log $K_{15} = pH - 8.2$ при ионной силе в 0.5 М [61].

Для концентраций компонентов [X_i] справедливы все соотношения (3.1) - (3.16), если в них заменить активность каждого компонента {X_i} на [X_i], стандартный потенциал каждой реакции E_i^{o} на кажущийся потенциал $E_i^{o'}$, а константу равновесия превращения K_i на кажущуюся константу равновесия K_i' [57].

Дальнейшие расчеты проводились в предположении, что активности компонентов во всех соотношениях в Таблице 3.2 заменены их концентрациями. Способ нахождения концентраций компонентов системы (подробно описан в [57], [55, 114-115]) проводится для известных значений рН раствора и отношения объемов раствора и газовой фазы (при расчетах принималось значение V^{gas} / V^{sol} = 0.8) для одного из выбранных значений потенциала Е.

Прежде всего, рассматриваются критическое состояние системы, т.е. такая суммарная концентрация c_{tot} , при которой концентрация растворенного брома (примерно равная его активности) достигает ее значения в насыщенном растворе: $\{Br_2\}_{sat} = 0.185$ М согласно (3.11), однако фаза жидкого брома еще отсутствует: $[Br_2^{liq}] = 0$. Тогда соотношения (3.6) или (3.12), (3.8), (3.10), (3.11), (3.13), (3.15), (3.18) и (3.19) позволяют вычислить критические значения концентраций всех остальных компонентов в растворе c_i^* и эффективную концентрацию брома в виде пара над раствором, а суммирование концентраций всех компонентов дает критические значение суммарной концентрации c_{tot}^* .

Если заданная величина суммарной концентрации Br атомов, т.е. начальная концентрация бромида c_{tot} превышает ее критическое значение: $c_{tot} > c_{tot}^*$, то все компоненты (кроме жидкого брома) имеют концентрации, равные их критическим значениям c_i^* , а эффективная концентрация жидкого брома (его количество, деленное на объем раствора) равна ¹/₂ ($c_{tot} - c_{tot}^*$).

Более сложная математическая задача возникает, если суммарная концентрация Br атомов ниже ее критического значения (для данных значений параметров E и pH): $c_{tot} < c_{tot}^*$. В этом случае фаза жидкого брома не образуется, т.е. $[Br_2^{liq}] = 0$. Тогда 8 равновесных соотношений между другими концентрациями компонентов (3.6), (3.7), (3.9), (3.10), (3.12), (3.14), (3.17) и (3.19) в комбинации с соотношением (3.21) для известных значений суммарной концентрации c_{tot} , потенциала E и pH представляют систему 9 нелинейных алгебраических уравнений для 9 неизвестных концентраций компонентов в Таблице 3.1 (кроме Br_2^{liq}). Методом последовательного исключения неизвестных она может быть сведена к уравнению пятой степени относительно концентрации бромид-иона [Br⁻] или

бромат-иона [BrO₃⁻]. Для дальнейшего решения использовалось первое из них, если потенциал Е был ниже стандартного потенциала редокс-пары Br⁻/BrO₃⁻, т.е. $E < E_3^{\circ}$, и второе из них при более высоких потенциалах. В обоих случаях использовался метод деления отрезка возможных значений определяемой концентрации пополам с точностью до 10^{-16} для величин концентраций бромида или бромата. Из найденного решения находятся значения всех остальных концентраций, а также количества молей каждого компонента N_i из соотношения (3.5), суммарный редоксзаряд из соотношения (3.2) и средняя степень окисления х из соотношения (3.4).

Контроль корректности проведенного расчета осуществлялся вычислением значения суммарной концентрации атомов брома.

Проводя такие вычисления (при фиксированных значениях pH и c_{tot}) для набора всевозможных значений потенциала, удается найти зависимость x от E (или E от x, см. рис. 3.1),

Для концентраций закон сохранения суммарного количества атомов Br в системе (3.1) принимает вид:

 $\mathbf{c}_{\text{tot}} = \Sigma \mathbf{n}_{\text{i}} \mathbf{c}_{\text{i}},\tag{3.21}$

где величина суммарной концентрации атомов брома в системе $c_{tot} = N_{tot} / V^{sol}$ считается известной.

Активности всех Br- содержащих компонентов системы внутри раствора ($1 \le i \le 8$) связаны уравнениями Нернста с потенциалом индикаторного электрода, см. формулы (3.6)-(3.11), а также уравнениями кислотно-основного равновесия (3.19) и равновесия между молекулярным бромом в растворе и газовой фазе над ним (3.18) табл. 3.2, причем известны величины как соответствующих стандартных потенциалов E_i^o , так и констант равновесия K_i .

Процедура решения этой системы 9 уравнений с 9 неизвестными концентрациями (или меньшего числа уравнений и неизвестных, если часть концентраций считается равной нулю) была предложена в работах [55, 57], дополнения относительно специфики расчетов для вариантов 1-3 приведены в работе [113, 116]. Расчеты для вариантов 1, 2 и 3 проводятся по следующей методике. Сначала для заданных значений параметров системы (pH, x и

термодинамические константы) определяются критические значения суммарной концентрации c_{tot}^* , которая разделяет области существования фазы жидкого брома $(c_{tot} > c_{tot}^*)$ и ее отсутствия $(c_{tot} \le c_{tot}^*)$. В последнем случае концентрация жидкого брома равна нулю, и решается система 9 уравнений с остальными 9 неизвестными. Напротив, в случае $c_{tot} > c_{tot}^*$ для всех концентраций компонентов, кроме жидкого брома, справедливо решение для них в случае, когда суммарная концентрация равна c_{tot}^* , тогда как концентрация жидкого брома находится по разности $c_{tot} - c_{tot}^*$. Для варианта 2 исключается бромат-анион и соотношение (3.8), а для варианта 1 - также НВгО и ВгО⁻, а также соотношения (3.7) (или (3.15) при высоких pH) и (3.19) для их концентраций.

3.2 Зависимости потенциала индикаторного электрода от редокс-заряда

Ниже даются графические иллюстрации для зависимостей потенциала Е и состава раствора от средней степени окисления атомов брома х (т.е. редокс-заряда системы Q на один атом брома, соотношение (3.4)) для трех характерных значений pH раствора, равных 2, 6 или 10, тогда как суммарная концентрация атомов брома, равная концентрация бромида в исходном растворе, выбрана равной 0.5 М, при которой становится возможным образование фазы жидкого брома.

На рис. 3.1 показаны зависимости потенциала E, который может быть измерен индикаторным электродом, от средней степени окисления атомов Br системы x, т.е. от нормированного суммарного редокс-заряда системы $Q = F N_{tot} x$ (который изменяется за счет заряда электролиза Q_{elchem}) для вариантов 1, 2 и 3 ее эволюции при каждом фиксированном pH раствора.



Рис. 3.1. Зависимость равновесного потенциала системы E (шкала с.в.э.) от изменения ее средней степени окисления x для различных вариантов расчета 1-3 (указаны около соответствующей кривой). pH раствора (указан на графике). Параметры расчета: суммарная концентрация атомов брома в системе $c_{tot} = 0.5$ M, отношение объемов газовой фазы над раствором и самого раствора $V^{gas} / V^{sol} = 0.8$.

Отметим, что ввиду соотношения (3.3) началу процесса электролиза (раствор бромида) отвечает x = -1 и достаточно низкие потенциалы электрода E, тогда как максимальная степень окисления зависит от предположения о пути эволюции системы: x = 0 (Br₂ в растворенном, парообразном и, возможно, жидком состояниях) для варианта 1, x = +1 (HBrO и BrO⁻) для варианта 2, x = +5 (BrO₃⁻) для варианта 3. При приближении редокс-заряда к соответствующему максимальному значению рассчитанный потенциал индикаторного электрода начинает неограниченно возрастать (рис. 3.1) в соответствии с уравнением Нернста из-за убывания концентраций соединений с более низкими степенями окисления.

При всех значениях pH в каждом из вариантов на рис. 3.1а,б,в наблюдается неограниченный рост потенциала при приближении х к его максимальному значению, равному 0, +1 или +5, соответственно, для вариантов 1, 2 или 3. Поэтому обнаружение такого поведения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод в пользу реализации соответствующего сценария эволюции системы, в частности в первых трех случаях о том, что химические и электрохимические стадии, которые могли бы привести к дальнейшему росту степени окисления атомов брома, не реализуются в условиях эксперимента из-за их замедленного характера.

что при потенциалах образования соединений брома Заметим. В положительных степенях окисления (выше [1.23 – 0.059·pH] В - на рис. 3.1) становится термодинамически возможной реакция выделения кислорода. Однако на всех известных электродных материалах кислородная реакция протекает со значительным перенапряжением [117]. В частности, даже на платине существенные токи выделения кислорода наблюдаются лишь при потенциалах выше 1.6 В относительно с.в.э. При использовании других электродных материалов начало интенсивного протекания этого процесса сдвигается к еще более высоким наблюдать образование положительным потенциалам, например, можно пербромата на электродах из допированного бором алмаза (BDD) [46, 118]. Это позволяет предположить, что выход по току реакции анодного выделения кислорода в условиях, рассматриваемых в работе, будет достаточно низким, так что по крайней мере качественный вид кривых на рис. 3.1 не изменится. При заметном вкладе кислородной реакции в суммарный заряд электролиза необходимо оценить величину этого вклада при расчете экспериментальных величин заряда Q_{elchem} в соотношении (3.3), связанного с изменением степени окисления атомов брома.

Другим побочным процессом, который может наблюдаться при столь высоких потенциалах (до 1.6 В относительно с.в.э.), является коррозия материала электрода. Для минимизации ее эффектов следует использовать для проведения электролиза такие коррозионно-устойчивые материалы как платина, электропроводные оксиды (RuO₂, IrO₂, PbO₂) или допированный бором алмаз. В этом случае можно считать, что величина Q_{elchem} будет близка к измеряемому заряду

электролиза, т.е. потери заряда на окислительную деградацию материала электрода будут минимизированы.

3.3 Зависимости квазиравновесного состава электролита от редокс-заряда

На рис. 3.2-3.4 показано изменение состава раствора в зависимости от заряда электролиза Q_{elchem} , т.е. изменения суммарного редокс-заряда системы Q, пересчитанного на среднюю степень окисления атомов Br x, см. формулу (3.4) и рис. 3.1. Результаты расчетов даны для трех значений pH раствора: pH = 2 на рис. 3.2, pH = 6 на рис. 3.3 и pH = 10 на рис. 3.4. Каждый из них представлен 3 рисунками, которые отвечают: (а) варианту 1, (б) варианту 2 и (в) варианту 3. Все они имеют один и тот же масштаб по осям абсцисс (средняя степень окисления атомов Br x в ходе электролиза x) и ординат (концентрации компонентов системы $n_i c_i$) для удобства сопоставления различных вариантов. В то же время интервал изменения значений x для каждого из них выбран в соответствии с интервалом изменения x для соответствующего варианта эволюции системы (рис. 3.1).

Вместо концентрации каждого соединения c_i на рис. 3.2-3.4 дается «концентрация» атомов в нем, т.е. величины $n_i c_i$, где числа n_i даны в таблице 3.1. Преимущество этого выбора в том, что именно такая величина отражает относительный вклад данного соединения в суммарную концентрацию атомов Вг системы c_{tot} ввиду соотношения (3.21), т.е. при каждом значении x сумма концентраций на рис. 3.2 равна c_{tot} . Напомним, что определения "концентраций" c_i для фаз жидкого брома и его паров по формуле (3.5) являются чисто формальными, так как эти молекулы не распределены по объему раствора V^{sol} , в частности, так введенная "активность/концентрация брома в газовой фазе" в соотношении (3.21)



Рис. 3.2. pH = 2. Изменение состава раствора (концентрации $n_i c_i$ в соотношении (3.21)) в зависимости от средней степени окисления атомов Br (*x*) в ходе электролиза (см. подпись к рис. 3.1) для вариантов 1 (а), 2 (б) или 3 (в). Химические формулы всех соединений (таблица 3.1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения *i* величина параметра n_i дается в таблице 3.1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 3.1.

Сравнение рис. 3.2а, 3.2б и 3.2в показывает совпадение эволюции состава раствора для всех 3 вариантов 1-3 в интервале значений *х* между -1 и 0. Сначала происходит постепенное уменьшение концентрации Br⁻ за счет роста в основном Br₃⁻ (с учетом 3 атомов Br в каждом ионе Br₃⁻ и его энергетической выгодности, т. е. относительно большой величины константы равновесия K_{11} в процессе (3.15)), а также - в меньших количествах - Br₂ и Br₅⁻. Во втором половине этого интервала

следует убывание сначала трибромида, а потом и пентабромида, тогда как концентрация растворенного молекулярного брома быстро растет.

Незадолго до значения x = 0 концентрация Br_2 достигает своего максимального значения 0.185 M, отвечающего насыщенному раствору Br_2 в воде. При дальнейшем увеличении x концентрация Br_2 остается постоянной, тогда как оставшаяся часть атомов Br (0.5 M - 2 · 0.185 M = 0.13 M) переходит в фазу жидкого брома Br_2^{liq} с небольшим вкладом за счет парой брома Br_2^{vap} .

Таким образом, внутри интервала -1 < x < 0 электролиз приводит *в основном* лишь к переходу между исходным соединением со степенью окисления -1 (бромид-ион) и нейтральными молекулами брома в растворенном и жидком состояниях (степень окисления 0) через соединения с промежуточными степенями окисления (трибромид- и пентабромид-анионы), тогда как возможность образования оксосоединений брома с положительными степенями окисления практически не реализуется из-за более высоких стандартных потенциалов соответствующих реакций.

Прогноз равновесного состава анолита при положительных значениях x можно реализовать только для вариантов 2(рис. 3.2б) и 3(рис. 3.2в). Сравнение расчетных концентраций соединений в этом интервале показывает существенное различие между вариантом 2 и (практически совпадающими при x <+5) вариантами 3.

Возможность образования только соединений со степенью окисления +1 (вариант 2, рис. 3.2б) показывает, что превышение величиной *x* значения 0 приводит к быстрому росту концентрации HBrO по линейному закону (концентрация BrO⁻ очень мала ввиду низкого pH раствора) сначала за счет исчезновения фазы жидкого брома, а потом и его растворенной и парообразной частей, так что при x = +1 в системе остается практически только HBrO.

Совершенно другой характер эволюции предсказывает вариант 3 (рис. 3.2в). В этом случае окисление молекулярного брома (сначала за счет его жидкой фазы Br₂^{liq}, а потом за счет его раствора и паров: линии Br⁻ и Br₂^{vap}) приводит к линейному

росту концентрации бромата (линия BrO₃⁻), тогда как HBrO и BrO⁻ с промежуточной степенью окисления +1 практически отсутствуют.

Электролиз в варианте 3 (рис. 3.2в) завершается при x = +5, где бромат-анион (линия BrO₃⁻) представляет единственный компонент системы.

Результаты аналогичных расчетов для области нейтральных растворов показаны на рис. 3.3(а-в).



Рис. 3.3. pH = 6. Изменение состава раствора (концентрации $n_i c_i$ в соотношении (3.21)) в зависимости от средней степени окисления атомов Br (*x*) в ходе электролиза для вариантов 1 (а), 2 (б) или 3 (в). Химические формулы всех соединений (табл. 3.1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения *i* величина параметра n_i дается в таблице 3.1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 3.1.

Сравнение рис.3.2а и 3.3а для варианта 1 показывает полное совпадение эволюций состава раствора, см. выше обсуждение ее при pH = 2.

Картины изменения состава раствора для варианта 2 (рис. 3.26 для pH = 2 и рис. 3.36 для pH = 6) также оказывается сходными: та же эволюция основного компонента от Br⁻ к Br₃⁻, затем к Br₂ и Br₂^{liq} с завершением на HBrO, Однако имеются количественные различия: при pH = 6 (рис. 3.3.6) переход от Br⁻ и Br₃⁻ к Br₂ и Br₂^{liq} не завершается около x = 0, так что в интервале 0 < x < +0.5 молекулярный бром Br₂ в уменьшенной концентрации (так что фаза жидкого брома вообще не образуется) сосуществует с убывающими концентрациями Br⁻ и Br₃⁻ и с нарастающим вкладом HBrO. Эти особенности изменения состава раствора согласуются со сходством качественного вида зависимостей потенциал - заряд на рис. 3.2а и 3.26 для pH = 2 и pH = 6, где кривые для вариантов 1 и 2 расходятся только в области *x*, близких к 0.

Картина изменения состава при pH = 6 резко изменяется (по сравнению с pH = 2) в варианте 3. Только самое начало эволюции (в интервале - 1 < x < -0.8) попрежнему состоит в убывании вклада Br⁻ за счет роста Br₃⁻. Далее скорость убывания концентрации Br⁻ резко замедляется, рост Br₃⁻ сменяется его медленным убыванием, концентрация Br₂ дорастает только до очень малых значений, а основным нарастающим вкладом (начиная уже с области *x* около - 0.8) является концентрация BrO₃⁻. В соответствии с этими результатами линии варианта 3 отделяются от линий вариантов 1 и 2 уже при отрицательных значениях *x*, (около - 0.8), т. е. переход происходит между двумя основными компонентами - Br⁻ и BrO₃⁻. Как и при pH = 2, эволюция для варианта 3 (рис. 3.3в) проходит через те же составы во всем интервале значений *x* от -1 до +5.



Рис. 3.4. pH = 10. Изменение состава раствора (концентрации $n_i c_i$ в соотношении (3.21)) в зависимости от средней степени окисления атомов Br (*x*) в ходе электролиза для вариантов 1 (а), 2 (б) или 3 (в). Химические формулы всех соединений (таблица 3.1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения *i* величина параметра n_i дается в табл. 3.1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 3.1.

Сравнение рис.3.4а для варианта 1 при pH = 10 с результатами при других pH раствора (рис. 3.2а и рис. 3.3а) показывает полное совпадение эволюций состава раствора для всех pH, см. выше обсуждение ее при pH = 2. Этот результат является непосредственным следствием того, что все компоненты системы, рассматриваемые в варианте 1 (Br⁻, Br₃⁻, Br₅⁻, Br₂, Br₂^{liq} и Br₂^{vap}), состоят только из

атомов брома, так что равновесные соотношения между их активностями/концентрациями 3.6, 3.9, 3.10, 3.11, 3.17 не зависят от pH раствора.

В то же время для варианта 2 при pH = 10 (рис. 3.46) имеет место кардинальное изменение по сравнению с результатами как для варианта 2 при pH = 2 (рис. 3.26) и pH = 6 (рис. 3.36), так и для варианта 1 при pH = 10 (рис. 3.4а). Благодаря сравнительно высокой концентрации ионов OH⁻ равновесие (3.14) между Br⁻ и BrO⁻ смещает в отрицательном направлении равновесный потенциал, что отражается на квази-горизонтальном участке линии 2 для потенциала *E* на рис. 3.1в в районе 1.0 В, т. е. отрицательнее потенциалов переходов для пар Br₂/Br⁻ и Br₃⁻/Br⁻. Поэтому окислительный электролиз бромида приводит к его переходу (линия Br⁻ на рис. 2.36) непосредственно в гипобромит-анион (линия HBrO) с небольшой примесью недиссоциированной формы HBrO - без образования компонентов в промежуточных степенях окисления (Br₃⁻, Br₂ и др.).

Эволюция состава системы при pH = 10 в варианте 3 (рис. 3.4в) также сильно отличается от поведения для вариантов 1 и 2 при том же pH (рис. 3.4а и 3.4б): не образуются в значительных количествах компоненты в промежуточных степенях окисления (Br₃⁻, Br₂, BrO⁻ и др.), а переход происходит непосредственно между Br⁻ и BrO₃⁻, в частности, исчезает заметный вклад Br₃⁻, который наблюдался на рис. 3.4в при pH = 6. В соответствии с этой эволюцией состава линия 3 для этого варианта при pH = 10 на рис. 3.1в имеют широкий квази-горизонтальный участок значений потенциала вблизи 0.8 В. По сравнению с теми же вариантами при pH = 6 плато на линии для потенциала смещается при pH = 10 (рис. 3.16 и 3.1в) вниз по уравнению Нернста (3.8).

3.4 Условия формирования фазы жидкого брома для электролита различной кислотности

Построенный алгоритм термодинамического анализа состава раствора был использован для оценки 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 произойдет. 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 различных равновесных значений pH и редокс-потенциала.

Фаза жидкого брома в равновесных условиях существует только для определенных значений параметров системы E, pH and c_{tot}, в то время как для других комбинаций она может отсутствовать. Эти две области разделены множеством критических значений, которое представляет собой двухмерную поверхность в трехмерном пространстве параметров системы.

Для каждой точки этой поверхности концентрация брома в растворе [Br₂] равняется насыщенной концентрации [Br₂]_{sat}, определяемой по уравнению 3.11 в то время как фаза жидкого брома до сих пор отсутствует. В результате уравнение баланса 3.21 принимает форму:

 $[Br^{-}]^{*} + [BrO_{3}^{-}]^{*} + [HOBr]^{*} + 2 [Br_{2}]^{*} + 3 [Br_{3}^{-}]^{*} + 5 [Br_{5}^{-}]^{*} + [BrO^{-}]^{*} + 2[Br_{2}^{vap}]_{sol}^{*} = c_{tot}^{*}, \qquad (3.22)$

где символ * подразумевает, что эти концентрации соответствуют критическому состоянию. При этом критическая концентрация молекулярного брома в растворе [Br₂]* всегда постоянна и определяется уравнением 3.23:

 $[Br_2]^* = [Br_2]_{sat} = 0.185 M \tag{3.23}$

Уравнения 3.6-3.8, 3.9-3.10, 3.17-3.18 остаются справедливыми, если все концентрации в них заменить на критические значения $[Br^-]^*$, $[BrO_3^-]^*$, $[HOBr]^*$, $[Br_2]^*$, $[Br_3^-]^*$, $[Br_5^-]^*$, $[BrO^-]^*$ и $[Br_2^{vap}]^*$. Поскольку значение $[Br_2]^*$ известно из уравнения 3.23, то для заданных значений Е и рН из уравнения 3.8 можно найти $[Br^-]^*$. Соответственно, значения всех остальных критических концентраций, а также общей концентрации атомов брома c_{tot}^* можно найти из оговоренных выше уравнений.

Эти значения c_{tot}^* разделяют два подинтервала для множества значений c_{tot} : область, где выполняется условие $c_{tot} < c_{tot}^*$ и, соответственно, отсутствует фаза жидкого брома, и область, где выполняется условие $c_{tot} < c_{tot}^*$ и фаза жидкого брома, наоборот, присутствует.



Рис. 3.5 – (а) Зависимость критической концентрации c_{tot^*} от потенциала Е для различных значений pH (показаны на графиках). Горизонтальные линии: c_{tot} = 0.2M и c_{tot} =1M; (б) Зависимость минимального значения общей критической концентрации атомов брома (c_{tot}^*)_{min} от pH. Горизонтальная линия: c_{tot} =2*[Br₂]_{sat}= 0.37 M.

На рисунке 3.5а приведены зависимости c_{tot}^* от потенциала Е для различных значений рН. Эти зависимости имеют форму линий с минимумом $(c_{tot}^*)_{min}$ при потенциале E_{min} , лежащем в промежуточной области потенциалов. Такая форма зависимости является следствием состава раствора для значительно больших отрицательных или положительных потенциалов. В первом случае доминирующим компонентом становится бромид-анион Br⁻, в то время как концентрация [Br₂] экспоненциально мала в соответствии с уравнением 3.3 из-за величины f_3 . Во втором случае основным компонентом становится бромат-анион BrO₃⁻ (или его кислота HBrO₃), в то время как доля [Br₂] также очень мала.

На рисунке 3.5б показаны изменения критического значения общей концентрации атомов брома (c_{tot}^*)_{min} как функции pH. Видно, что для очень кислых условий (низкие значение pH) эта величина достигает предела, определяемого предельной концентрацией брома 2[Br₂]_{sat} = 0.37 M, (см. уравнение 3.11). Такое поведение может объясняться на основе зависимостей концентраций различных соединений брома от потенциала, показанных ниже: для низких pH вклад [Br₂] доминирует только в области промежуточных значений потенциалов. Поэтому для кислых условий поведение состава системы в зависимости от потенциала Е очень сильно зависит от того, как соотносятся между собой общая концентрация соединений брома c_{tot} и (c_{tot}^*)_{min}.

Повышение pH приводит к росту значений $(c_{tot}^*)_{min}$. В результате в слабокислых и щелочных растворах начинают повышаться предельно допустимые значения Br⁻ и BrO₃⁻. Это означает, что в интервале pH выше 5-6 (зависит от c_{tot}) фаза жидкого брома не образуется ни при каких электродных потенциалах E, что можно дополнительно отследить по отсутствую точек пересечения между горизонтальными прямыми и зависимостями c_{tot}^* на рисунке 3.5а.

Заключение к главе 3

Выполненные теоретические исследования имели целью предсказать изменение характеристик системы в ходе окислительного электролиза бромидопределенной содержащего раствора концентрации для 3 различных предположений относительно проходящих в ней процессов, а именно, 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 BrO⁻) или +5 (образуется бромат-анион BrO₃⁻). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение потенциала индикаторного электрода в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Br внутри этих соединений. Такой анализ проведен для трех характерных рН раствора: 2, 6 и 10.

Выполненный анализ эволюции состава броматного электролита показал, что минимизации «побочных» эффектов (выделения кислорода и образования жидкого брома) следует использовать для проведения электролиза устойчивые к окислению материалы с высоким перенапряжением окисления воды и кислые электролиты с общим содержанием бромсодержащих частиц ниже 0.37 М.

По результатам, изложенным в этой главе, опубликованы работы [113, 116].

Глава 4. Экспериментальная реализация энергетического цикла в ходе превращения бромид-бромат на мембранно-электродных блоках с различными материалами положительного электрода

Данная глава посвящена экспериментальной реализации энергетического цикла на основе превращения бромид-бромат в ячейках с МЭБ различного состава (водородный анод/мембрана/броматный катод):

- 1) Freidenberg H23C8 Pt-C/Nafion 117/ Toray EC-TP1-120;
- 2) Freidenberg H23C8 Pt-C/GP-IEM 103/ Sigracet 39AA;
- 3) Freidenberg H23C8 Pt-C/GP-IEM 103/ IrO₂/TiO₂/Ti.

Указанные МЭБ тестировались на предмет заряжения/разряда пропусканием через ячейку тока путем наложения напряжения или тока постоянной величины с изменяющимся скачкообразно направлением тока. В схеме подключения потенциостата к ячейке рабочим являлся жидкостный проточный электрод с сернокислым раствором бромсодержащих соединений (в схемах выше справа). Положительное направление тока отвечает протеканию реакций выделения водорода на газодиффузионном электроде (отрицательном) и окисления соединений брома на жидкостном (положительном), т.е. зарядному полуциклу.

В различных сериях измерений помимо материалов в составе МЭБа варьировали также состав электролитов, циркулировавших на положительном электроде: 0.5 M NaBr + Li₂CO₃ (насыщ.), 0.5 M NaBr, 0.5 M NaBr + 1 M H₂SO₄, 0.3 M NaBrO₃ + x M H₂SO₄(x = 0,3; 1; 3), 0.3 M HBr + 3 M H₂SO₄. Через отрицательный электрод пропускали газообразный водород, выпуская его в атмосферу на выходе из анода через гидрозатвор. В настоящей работе предполагается, что водородный газодиффузионный электрод достаточно технологически зрелый объект, реакции выделения и окисления водорода в нем, равно как и системы его накопления и хранения, не будут служить источниками значительных фарадеевских потерь. Поэтому в условиях измерений газообразный водород брался в избытке по отношению к токообразующей реакции (окисление водорода бромат-анионом с образованием бромид-аниона и воды), расход водорода на аноде поддерживался постоянным в ходе измерений, но не учитывался в расчете фарадеевских потерь функционирования ячейки.

На рис. 2.1 главы 2 представлена конструкция ячейки ВБИТ, в состав которой входит МЭБ, а сама ячейка включена в установку, включающую в себя генератор водорода, емкость для хранения жидкого электролита, насос для его циркуляции через контур, а также (в некоторых измерениях) измерительные устройства – газомер и/или проточную спектрофотометрическую кювету, см. главу 2, рис. 2.3.

Общий алгоритм исследования ВБИТ включал в себя изготовление ячейки из вышеуказанных материалов, монтаж в установку с циркуляцией водорода на отрицательном электроде и бромсодержащего электролита различных составов на положительном электроде. Далее при помощи различных методов - таких как: импеданс-спектроскопия, циклирование В гальваностатическом/потенциостатическом потенциометрический режиме, контроль состава электролита, операндо-спектрофотометрическое исследование состава электролита на положительном электроде, циклическая вольтамперометрия для оценки степени деградации материала положительного электрода, квадратноволновая вольтамперометрия, масс-спектрометрия, газометрия – выполнялись электрохимические и спектрофотометрические измерения. По результатам измерений рассчитывались следующие характеристики исследуемого химического источника тока:

• Редокс-заряды, пропущенные при заряде или разряде ХИТ во время данного цикла, соответственно, $Q_{\rm ch}$ и $Q_{\rm disch}$.

Отношение зарядов для стадий заряда и разряда, умноженное на 100%:
 η_Q = 100% · Q_{disch} / Q_{ch}, характеризующее фарадеевскую эффективность отдельного заряд-разрядного цикла η_Q.

• Среднее напряжение в ходе стадии заряда или разряда во время данного цикла, соответственно, U_{ch} и U_{disch} , которое рассчитывалось как площадь кривой под графиком U(t), деленная на время заряда или разряда, соответственно.

• Отношение средних напряжений для стадий заряда и разряда, умноженное на 100%: $\eta_U = 100\% \cdot U_{av.disch} / U_{av.ch}$.

Энергоэффективность заряд-разрядного цикла: η_E = η_Q·η_U / 100 %, т.е. произведение отношений зарядов и напряжений заряд-разрядных испытаний для отдельного цикла в процентах.

• Коэффициент использования редокс-емкости $CU = 100\% \cdot Q_{disch} / Q_{tot}$ т.е. отношение заряда Q_{disch} к полному расчетному редокс-заряду раствора Q_{tot} , который вычисляли по закону Фарадея, исходя из известного начального содержания в растворе соединений брома (бромат-аниона или бромид-аниона - в зависимости от того, с зарядного или с разрядного полуцикла начинали серию измерений).

Результаты испытаний представлены в главе в соответствии со следующей логикой выполненного исследования: была проведена попытка осуществить заряд/разрядный цикл, начиная с бромид-содержащего электролита в щелочной, нейтральной и кислой средах, затем в кислых электролитах, показавших возможность реализации цикла с наиболее высокой скоростью (т.е. величиной заряд/разрядного тока) были исследованы возможные источники потерь методами спектрофотомерии в operando-режиме. газометрии И Далее проводились многоцикловые измерения, в ходе которых определяли поляризацию водородного и жидкостного полуэлементов ячейки и изменение этих параметров с ростом номера цикла, оценивали деградацию углеродного материала катода. Затем проводили его замену на более устойчивый титановый войлок со смешаннооксидным покрытием на поверхности. Для ячейки с таким электродом повторяли многоцикловые заряд-разрядные испытания на кислом электролите в различных диапазонах напряжений, моделируя условия работы водородно-бромной, а затем и водородно-броматной батареи.

4.1 Мембранно-электродный блок: Pt-C/Nafion 117/ Toray EC-TP1-120.

Электролиты с различными рН

Для реализации энергетического цикла на основе бромид-броматной реакции необходимо подобрать оптимальный pH среды. Из результатов термодинамического анализа в главе 3 следует, что высокие pH электролита способствуют снижению равновесной концентрации молекулярного брома в электролите. Это, с одной стороны, является благоприятным фактором, т.к. снижает коррозионную активность среды, а, с другой, может существенно снизить скорость разряда, протекающего через медиаторный катализ восстановления бромата парой бром/бромид [2, 3]. Поэтому была проведена серия измерений в электролитах с различными pH.

Согласно литературным данным [49] электролиз около нейтральных водных растворов бромидов до броматов протекает через стадию окисления гипобромита бромноватистой кислотой и наоборот:

$$2HBrO + BrO^{-} \leftrightarrow BrO_{3}^{-} + 2H^{+} + 2Br^{-}$$

$$\tag{4.1}$$

$$2BrO^{-} + HBrO \leftrightarrow BrO_{3}^{-} + H^{+} + 2Br^{-}$$

$$\tag{4.2}$$

Скорость реакции (4.1) не менее, чем в 10 раз выше, чем (4.2).

Существует еще несколько маршрутов, ведущих к образованию броматаниона в ходе окисления бромсодержащих электролитов. Образование броматов протекает через стадию образования кислорода согласно следующей реакции:

$$6Br0^{-} + 3H_20 \leftrightarrow 3Br0_3^{-} + 6H^+ + 4Br^- + \frac{3}{2}O_2 + 6e^-$$
(4.3)

Образование броматов протекает как электрохимическое окисление бромида в бромат, катализуемое бромидом. Суммарную реакцию можно записать:

$$6Br^{-} + 3H_2O \to BrO_3^{-} + 5Br^{-} + 6H^{+} + 6e^{-}$$
(4.4)

Следовательно, для образования 1 бромат-аниона необходимо 6*e*⁻, т.е. 6 эквивалентов заряда. Бромат-ион также может быть получен электрохимически путем непрямой электродной реакции между атомами кислорода и гипобромидом:

$$BrO^- + 20 \cdot^- \leftrightarrow BrO_3^- \tag{4.5}$$

Таким образом, в результате электролиза образуются вещества, которые могут вступать в химические или электрохимические реакции в виде последовательных и конкурирующих параллельных реакций.

Ранее в работах [1, 39, 40] продемонстрирован обратный процесс восстановления бромат-ионов в кислой среде, однако задача запасания энергии путем обратного электрохимического преобразования бромида в бромат ранее не рассматривалась. Известен ряд работ [46-49, 103], посвященных электролизу бромид-содержащих растворов, в которых решалась задача электролитического получения броматов, однако электролиз в вышеуказанных работах проводили в щелочных или слабощелочных средах, что не сочетается с условиями проведения прямой реакции (электровосстановление бромата требует добавки кислоты) [1-3, 119-123]. Таким образом, важной задачей является определение рН для осуществления заряд-разрядного замкнутого цикла H₂-BrO₃⁻ источника тока.

Щелочная среда

Исследование осуществления процесса заряда ВБИТ, т.е. реакции окисления бромида до бромата, начали изучать при высоком рН. Однако в ходе процесса, согласно реакции (4.4), раствор будет подкисляться ионами Н⁺, тогда как через мембрану будут переноситься ионы лития. Поэтому для экспериментального осуществления заряда ВБИТ необходимо было поддерживать щелочную среду. Для повышения буферной емкости среды и удержания рН в приемлемом для протекания реакции диспропорционирования гипобромитов на бромат и бромид интервале в обрабатываемый электролит вводили добавку. В качестве такой добавки использовали твердый карбонат лития, образующий насыщенный раствор относительно невысокой концентрации (вследствие малой растворимости), достаточной тем не менее для поддержания pH на уровне 10-11 и обеспечивающий необходимую буферную емкость за счет присутствия на дне резервуара избыточного количества твердого Li₂CO₃. Для нивелирования эффекта изменения рН при электролизе объединили контуры отрицательного и положительного электродов. Таким образом, на положительный и отрицательный электроды подавался поток раствора: 25 мл 0.5 М NaBr + Li₂CO₃ (насыщ).

Была собрана ячейка МЭБ, на положительном электроде которой использовалась углеродная бумага Toray EC-TP1-120, а на отрицательном электроде - Freudenberg H23C8 с Pt/C каталитическим слоем (загрузка Pt 1 мг/см²), электродные пространства разделяла мембрана Nafion 117. В качестве биполярных пластин использовали графлекс, пропитанный сополимером тетрафторэтилена и винилиден фторида (Φ -42), улучшение заряд-разрядных характеристик за счет использования которого описано в статье [108]. Перед началом измерений заряд-разрядных характеристик ВБИТ измеряли сопротивление МЭБ; было получено значение 4.2 Ом см².

Заряд H_2/BrO_3^- источника тока в щелочной среде с объединенными электродными пространствами проводили в потенциостатическом режиме при потенциале 2 В (рис. 4.1). Количество электричества, затраченное на электролиз 0.5 M NaBr + Li₂CO₃ (насыщ) составило 6.69 эквивалентов заряда. Сила тока в среднем колеблется около 0.45 A, т.е. 16 мA/см². Одновременно с регистрацией тока и напряжения снимались и спектры электролита с периодичностью раз в 30 с. Полученные спектры в ходе заряжения представлены на рис. 4.2.



Рис. H_2/BrO_3^- 4.1. Кривая заряда источника тока, снятая В потенциостатическом режиме при 2 B. Через поляризации положительный и отрицательный электроды пропускается электролит 0.5 М NaBr Li₂CO₃(насыщ). Производительность насосов: на катоде – 9 мл/мин, на аноде - 30 мл/мин. Площадь МЭБ 28 см².



Рис. 4.2. Серия спектров поглощения бромсодержащего электролита на этапе заряда ВБИТ, количество пропущенных эквивалентов электричества указано на графике.

В статьях [124 - 125] упоминаются бромсодержащие соединения, появление которых в составе электролита на стадии заряжения возможно: Br₂, HBrO, BrO⁻, Br₃⁻. Спектры этих соединений в УФ-видимом диапазоне представлены на рис. 4.3, как и спектр конечного продукта этапа заряжения – бромат-аниона. Наличие полос поглощения у них дает возможность анализа состава электролита при заряде и разряде ВБИТ.



Рис. 4.3. Спектры бромсодержащих соединений по данным работ [124-125].

На спектрах электролита (рис. 4.2) наблюдается растущий пик, соответствующий гипобромит-иону (рис. 4.3). На рис. 4.4 представлена

зависимость оптической плотности при длине волны максимума поглощения рис. 4.2 от количества пропущенных эквивалентов заряда (один эквивалент $Q_{1e} = C_{Br} \cdot V \cdot F$, где C_{Br} – концентрация бромсодержащих соединений в пересчете на 1 атом брома). Сопоставление спектра электролита с литературными данными позволяет идентифицировать в составе электролита гипобромит-анион в качестве основного интермедиата. Его концентрация на момент завершения электролиза составляет 0.044 моль/л.



Рис. 4.4. Зависимость поглощения BrO⁻ от количества пропущенных эквивалентов. Проследите, чтобы везде одинаково обозначался заряд одного эквивалента брома $Q_{1e} = C_{Br} \cdot V \cdot F$ где C_{Br} – концентрация бромсодержащих соединений в пересчете на 1 атом брома, V – объем электролита.

С помощью масс-спектрометрии (рис. 4.5) в составе электролита после электролиза (т.е. проведения зарядного полуцикла) были зарегистрированы бромид-, гипобромит- и бромат- анионы, а также пербромат-анион. Рассчитанный выход по току реакции электроокисления бромид-иона в соединения более высоких степеней окисления составил 60.3 %.



Рис. 4.5. Масс-спектрограмма раствора 0.5 M NaBr + Li_2CO_3 (насыщ.) после электрохимического окисления пропусканием 6.5 эквивалентов заряда. Зарегистрированы Br⁻ (80), HBrO + BrO⁻ (96-97), BrO₃⁻ (128), BrO₄⁻ (144).

Переключение ячейки в режим разряда путем задания напряжения ниже равновесных значений (расчет согласно алгоритму главы 3) не привело к протеканию стабильного тока катодного направления, т.е. разрядный этап цикла в электролите такого состава провести невозможно.

Таким образом, по результатам заряжения ВБИТ в щелочной среде можно сформулировать следующие промежуточные выводы:

1. В ходе электрохимического окисления бромид-иона до бромат-иона достигнута плотность тока 16 мА/см². Основным интермедиатом в электролите является BrO⁻ -анион.

2. После пропускания через электролит начального состава 0.5 NaBr + Li₂CO₃(насыщ) 6.5 эквивалентов заряда при напряжении 2В выход процесса преобразования бромида в продукты окисления составляет ~60%. Среди последних наряду с гипобромит- и бромат-анионами зарегистрировано образование пербромат-аниона.

3. Возможность осуществления разрядного полуцикла отсутствует: задание напряжения, более отрицательного по сравнению с напряжением разомкнутой цепи после зарядного этапа, ток в обратном направлении (разрядный) не протекает.

Нейтральная среда

Далее оценивалась возможность реализации ВБИТ для электролита с нейтральной средой. Для этого использовали электролит состава 0.5 M NaBr (25 мл). В этом случае через положительный электрод пропускается бромсодержащий электролит, а отрицательный полуэлемент имел прямой контакт с атмосферой. Использовали гальваностатический режим с плотностью тока 18 мА/см² (накладывали постоянный ток 0.5 А). При этом параллельно снимались спектры электролита на входе в ВБИТ, характеризующие его усредненный состав после прохождения через резервуар. На рис. 4.6 представлена полученная зависимость напряжения от пропущенного заряда. В ходе пропускания 1.2 эквивалента напряжение на МЭБ возросло до 2.6 В, затем наблюдается плато до прохождения 1.5 эквивалента заряда, отвечающее повышению напряжения до 2.86 В. При дальнейшем электролизе наблюдается резкое уменьшение до стационарного значения напряжения до 2 В.



Рис. 4.6. Кривая заряда $H_2/BrO_3^$ источника тока, снятая В режиме гальваностатическом при поляризации током 0.5A. Ha положительный электрод подавался 0.5 М NaBr, отрицательный электрод открыт на атмосферу. Производительность катода – 50 мл/мин. Площадь МЭБ - 28 см².

Как и следовало ожидать, при заряжении наблюдается интенсивное образование кислорода на положительном электроде вследствие высоких потенциалов катода. В ходе электролиза на побочный процесс выделения

кислорода затрачено 622 Кл, т.е. потери на реакцию выделения кислорода составили 8.6 % (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Зависимость объема кислорода от количества пропущенного электричества в ходе окисления нейтрального бромид-содержащего раствора.

Переключение направления тока на разрядный привело к переполюсовке ячейки, т.е. разрядный процесс на электролите такого состава также оказался невозможным.

Кислая среда

Далее переходим к заряжению ВБИТ при низких значениях pH. Согласно работам [1, 39, 40] разряд ВБИТ в кислых растворах реализуется согласно полуреакции (4.6) на положительном электроде:

$$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ \to Br^- + 3H_2O,$$
 (4.6)

которая осуществляется согласно редокс-медиаторному циклу: на электроде разряжается молекулярный бром (уравнение 4.7), а продукт его разряда – бромиданион - вступает в химическую реакцию конпропорционирования с броматанионом с образованием молекулярного брома (уравнение 4.8).

$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$$
(4.7)

 $BrO_3^- + 5 Br^- + 6 H^+ = 3 Br_2 + 3 H_2 0$ (4.8)

Из реакции следует, что в кислых средах при разряде генерируется 6 электронов на атом брома в составе бромат-аниона, т.е. 6 эквивалентов заряда в

расчете на моль. Согласно закону Фарадея для электролиза 0.5 М NaBrO₃ в 1 М H₂SO₄ объемом 25 мл необходимо затратить 7200 Кл согласно реакции выше.

Однако в ходе прямого преобразования бромид-бромат в МЭБ (на положительном электроде) также имеет место параллельное протекание электроокисления воды с образованием газообразного кислорода [49]:

$$2H_2 0 \to 0_2 + 4H^+ + 4e^- \tag{4.9}$$

Для осуществления заряд-разрядного цикла в кислой среде на положительный электрод ВБИТ подавался электролит 0.5 M NaBr + 1 M H₂SO₄, а отрицательный электрод был открыт на атмосферу. В результате измерения полного омического сопротивления МЭБ получено значение 0.98 Ом·см², т.е. вчетверо ниже, чем в случае проведения процесса в растворе бромида натрия с карбонатом лития.

Электрохимическое окисление осуществлялось в гальваностатическом режиме при силе поляризующего тока 1 А. Кривая зависимости напряжения на ячейке от количества эквивалентов пропущенного заряда представлена на рис. 4.8. На участке от 0 до 1 эквивалентов пропущенного заряда наблюдается плавный рост напряжения, потом следует переход к плато на участке от 1 до 6 эквивалентов, сменяющееся дальнейшим резким подъемом напряжения. Последний свидетельствует о смене природы электродной реакции. Суммарный заряд, пропущенный для преобразования бромид-иона в бромат-ион до достижения 2В равен 7.16 эквивалентов.

По мере роста глубины окисления бромид-анионов до бромат-анионов на аноде ускоряется конкурирующая реакция электроокисления воды, вследствие которой выделяется кислород. Подключённый в контур электролита газомер показывает, что при заряжении выделилось 20 мл кислорода, что эквивалентно 344 Кл фарадеевких потерь зарядного тока на этот процесс. Отнесение этого заряда к общему заряду, пропущенному через ячейку, дает величину 4 %, т е. потери на побочную реакцию составляют не менее 4 % от общего заряда, пошедшего на преобразование бромид-иона в бромат-ион (рис. 4.10). Если сравнивать результаты

реакции выделения кислорода в кислой среде с результатами предыдущего эксперимента в нейтральной, в которой тоже наблюдалась побочная реакция выделения кислорода, то можно сделать вывод, что при пропускании того же заряда (5 эквивалентов) интенсивность выделения кислорода меньше (например, сравнение наклонов кривых рис. 4.6 и рис. 4.8). Данный эффект можно объяснить сдвигом потенциала реакции выделения кислорода в положительную сторону вследствие уменьшения рН.



Рис. 4.8. Кривые заряжения (а) и разряда (б) H_2/BrO_3^- источника тока, снятые в гальваностатическом режиме при поляризации током 1 A (a) и -1А(б). Подача сред: а) положительный электрод – 0.5 M NaBr + 1 M H_2SO_4 , отрицательный электрод – открыт атмосферу; б) на положительный электрод продукт окисления раствора (a), _ отрицательный электрод – водород. Производительность насосов: на аноде - 10 мл/мин, на катоде - 50 мл/мин. Площадь МЭБ - 28 см².

По мере расходования соединений брома в низких степенях окисления, выделение кислорода ускоряется. Так после пропускания 4 эквивалентов заряда реакция начинает протекать более интенсивно, давая заметное увеличение наклона кривой на рис. 4.9.



Рис. 4.9. Газометрическая кривая зависимости объема кислорода от пропущенного заряда.

Общие энергетические потери, складывающиеся из фарадеевских потерь и падений напряжения относительно разницы равновесных потенциалов катода и анода, разделяли на отдельные вклады, сопоставляя кривые напряжение – заряд с результатами термодинамического расчета в главе 3 (рис. 4.10). Черная линия (U_{calc}) соответствует результатам термодинамического расчета, выполненного описанным в главе 3 способом. Для построения расчетной кривой напряжениезаряд необходимо было рассчитать потенциалы положительного и отрицательного электродов. Редокс-потенциал броматного католита вычислялся, исходя из величин термодинамических констант, а равновесный потенциал отрицательного электрода принят близким к 0, исходя из концентрации серной кислоты в электролите. При этом допустили ее преимущественную диссоциацию по первой ступени (т.е. E_{H2} = - 0.059 pH ~ 0 в 1М в серной кислоте). С учетом этого рассчитанное значение равновесного потенциала броматного электрода принято равным напряжению разомкнутой цепи ячейки на электролите исследуемого состава, U_{calc} (черная линия на рис. 4.10). Красная и синяя линии (U_{calc} + IR и U_{calc} -IR) - это черная линия (U_{calc}), для которой напряжение скорректировано на величину IR при R = 0.11 Ом, а заряд скорректирован "сжатием" по оси относительного заряда таким образом, чтобы учесть фарадеевские потери (серая область справа). При этом ориентировались на четко прослеживаемый на экспериментальных и расчетных кривых участок окисления бромид-иона до брома

и восстановления брома до бромид-иона в отсутствие бромат-иона. "Растягивали" и "сжимали" диапазон относительных зарядов расчетной кривой таким образом, чтобы интервалы относительного заряда переходов бромид-бром и бром-бромид экспериментальных и расчетной кривой совпадали. Это позволило нам выделить на графике фарадеевские потери (серая область справа) а также разделить наблюдаемое отличие экспериментальных кривых от расчетной на вклады омической (перенос заряда ионами в мембране электролите) и активационной природы (замедленное протекание электродных реакций).

Во-первых, отметим, что из сопоставления на рис. 4.10 видно, что активационные потери окисления бромид-аниона до брома практически ничтожны, что связано с высоким током обмена этой реакции на углеродных электродах [25, 32]. Однако окисление брома до соединений с более высокими степенями окисления приводит к их существенному увеличению.



Рис. 4.10. Экспериментальные зарядная и разрядная кривые (рис. 4,8), рассчитанная кривая напряжение – пропущенный заряд по алгоритму, описанному в главе 3.

Ход экспериментальных зависимостей U(Q) в интервале зарядов, когда образование бромат-ионов еще не началось (при заряжении), или он полностью исчерпан (при разряде), довольно точно совпадает с расчетным, исправленным на

омическое падение напряжения. Активационных потерь, связанных с замедленным протеканием электродных реакций, на этих участках не наблюдается. Активационные потери при заряде начинаются после исчерпания бромида и началом окисления брома до бромата в брутто-реакции:

 $1/2Br_2 - 5e^- + 3H_20 = BrO_3^- + 6H^+$ (4.10)

Параллельно с этим процессом протекает реакция окисления воды. В результате этого побочного процесса, а также вследствие потери части бромсодержащих частиц (абсорбция компонентами установки и кроссовер в пространство анода) мы получаем фарадеевские потери этапа заряжения, отмеченные на графике серой областью справа.

Процесс разряда (на графике разрядная кривая отсчитывается от относительного заряда, равного 6) начинается с участка относительно невысоких активационных потерь. Предположительный брутто-процесс:

 $BrO_3^- + 5e^- + 6H^+ = 1/2Br_2 + 3H_2O, \qquad (4.11)$

близок к квазиравновесному. По мере расходования бромат-ионов скорость одной из стадий переноса 5 электронов, по всей видимости, резко замедляется, в результате чего экспериментальная кривая напряжение-заряд обнаруживает резкий спад от квазиравновесного для реакции бромат/бром к квазиравновесному для реакции бром/бромид. Поскольку речь идет о падении напряжения вследствие замедления электродной полуреакции (пусть, вероятно, также за счет объемных стадий, а не электронного переноса) мы интерпретируем его как активационные потери стадии разряда. После исчерпания бромата снова наблюдаем квазиравновесное электровосстановление брома, завершающееся при меньшем относительном заряде за счет фарадеевских потерь разряда, отмечено серым участком слева.

Отметим также, что скорость побочных фарадеевских реакций при разряде на положительном полуэлементе существенно падает по сравнению с зарядным полуциклом, поэтому фарадеевские потери этого этапа существенно ниже, чем при заряде. Это дает нам повод интерпретировать разницу фарадеевских потерь этапов заряжения и разряда как заряд, затраченный на побочные реакции и

«исчезновение» молекулярного брома из электролита вследствие абсорбции и кроссовера. Заряд, затраченный на побочную реакцию выделения кислорода, составляет 0.29 эквивалента заряда (344 Кл), потери брома из объёма электролита на абсорбцию материалами МЭБ и контура циркуляции составляют 0.83 эквивалента заряда (987 Кл), а на окисление электродного материала затрачивается 0.03 эквивалента заряда (36 Кл).

В ходе электрохимического окисления кислого бромидсодержащего раствора снимались спектры с периодичностью каждые 20 с (рис. 4.11). На спектрах наблюдаются характерные пики Br_2 и Br_3^- при $\lambda(Br_2) = 390$ нм и $\lambda(Br_3^-) = 260$ нм, причем трибромид-анион регистрируется в основном на начальных стадиях зарядного полуцикла и на завершающих разрядного, когда в электролите отсутствует бромат-анион.



Рис. 4.11. Серия спектров поглощения бромсодержащего электролита на различных этапах прямого (слева) и обратного (справа) преобразования, количество пропущенных эквивалентов электричества указано на графиках.

Так как в кислой среде возможен разряд, то были определены характеристики заряд-разрядного цикла. Количество заряда, пропущенного при разряде ВБИТ, составляет 5.14 эквивалентов заряда (рис. 4.86), что дает отношение к количеству электричества, пропущенного на зарядном полуцикле, равное 72%. Отношение средних напряжений для разрядного и зарядного полуциклов составляет 64 %. Произведение этих величин дает энергоэффективность зарядразрядного цикла равную 46%.

Таким образом, осуществить заряд-разрядный цикл ВБИТ возможно только в кислых средах, поскольку в нейтральной и щелочной средах реакция диспропорционирования кинетически замедлена, а также побочный процесс выделения кислорода в кислой среде приводит к меньшим фарадеевским потерям зарядного тока, чем в нейтральной. Бромид-броматный цикл в кислой среде оказался более перспективным также вследствие увеличения плотности тока в 2 раза по сравнению с экспериментами в щелочной и нейтральной средах, что говорит об облегчении протекания реакций. Поэтому далее проводились многоцикловые испытания ВБИТ в кислой среде как перезаряжаемого ХИТ для проверки возможности многократного перезаряжения.

Многоцикловые испытания. Анализ устойчивости материалов ячейки

Для анализа устойчивости материалов ячейки собрали новый МЭБ того же состава. Испытания начали на растворе бромида натрия, осуществляли цикл заряжения-разряда без заранее заданных пределов напряжения и варьируемой в зависимости от результатов величиной плотности тока. Перед каждым следующим зарядным полуциклом меняли порцию «отработавшего» электролита на новую. Это дает возможность проанализировать, насколько разрушается материал положительного электрода и как деградация электродного материала влияет на процессы заряжения и разряда, поскольку при замене электролита на каждом цикле нивелируются накапливающиеся в нем изменения, такие как промежуточные соединения недоокисленного бромид-иона до бромата (и наоборот), а также потери вследствие кроссовера и абсорбции брома. Таким образом, при замене католита перед каждым циклом на характеристики ячейки будет влиять только деградация материалов электродов.

На рис. 4.12 показана зависимость U-t, полученная в ходе шести последовательно проведенных заряд-разрядных циклов, а в табл. 4.1 – результаты
обработки проведенного измерения. На первом цикле гальваностатического заряжения при токе 1.5 А величина стационарного напряжения процесса превысила 2.5 В. При таком значении напряжения возможно ускорение побочной реакции выделения кислорода и деградации положительного электрода. В связи с этим был выбран ток 1 А для изменения зарядных кривых в гальваностатическом режиме. По завершению 6-го цикла заряд-разрядных испытаний ВБИТ углеродная бумага заметно разрушилась, а проточные поля забились частицами материала положительного электрода.



Рис. 4.12. Зависимость U-t, полученная в ходе заряд-разрядных испытаний ВБИТ.

В табл. 4.1 представлены результаты расчетов отношения зарядов для полуциклов заряда и разряда, отношения средних напряжений ячейки в ходе заряда и разряда и найденных из них энергоэффективностей проведенных зарядразрядных циклов. Во время 1-го и 2-го циклов кислород практически не выделялся, а величины Q_{ch} и Q_{disch} были ниже на втором цикле. В результате для 2-го цикла были получены наилучшие результаты отношения зарядов для стадий заряда и разряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и заряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и заряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и заряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и заряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и заряда и заряд-разрядного цикла, равные, соответственно, 88%, 66% и 53%, однако коэффициент использования электролита оказался одним из самых

низких. На 3-ем цикле получены высокие параметры η_Q , η_U , η_E , CU, несмотря на побочную реакцию выделения кислорода. На 4-ом цикле реакция выделения кислорода усилилась, потери на нее составили 23%, однако при вычитании ее вклада из заряда, пропущенного через ячейку, выход по току преобразования бромид-бромат составляет 95%. Также следует заметить, что выходы по току за вычетом побочной реакции для 3, 4 и 5 циклов достаточно высоки: соответственно, 91%, 95%, 93%.

Таким образом, разброс, который обнаруживают значения эффективностей цикла, находится в пределах погрешности эксперимента и не обнаруживает систематической тенденции к снижению.

N⁰	Q _{ch} ,	Q _{disch} ,	Q ₀₂ ,	$(Q_{ch} - Q_{O2}) /$	U _{av.ch} ,	U _{av.disch} ,	η _Q ,	$\eta_{\mathrm{U}},$	$\eta_{\mathrm{E}},$	CU,
цикла	Кл	Кл	Кл	Q _{teor} , %	В	В	%	%	%	%
1	7737	5875	-	-	1.60	0.99	76	61	46	82
2	6542	5755	-	-	1.65	1.09	88	66	53	80
3	7026	6078	496	91	1.67	1.09	87	65	49	84
4	8541	6179	1681	95	1.70	1.08	72	64	46	86
5	8064	5453	1387	93	1.67	1.07	68	60	41	76
6	8467	6118	-	-	1.68	1.08	72	65	47	85

Таблица 4.1. Характеристики ВБИТ при циклировании.

Возможно, негативный эффект в измеренные характеристики вносило образование фазы жидкого брома, которое наблюдалось в виде капель на стенках сосуда, поэтому в следующих экспериментах общую концентрацию брома в электролите дополнительно снизили до 0.3 М. Возможным фактором падения характеристик является также кросссовер бромсодержащих частиц на

отрицательный электрод (в ходе единичного цикла), вследствие этого может снижаться активность Pt/C- катализатора в его составе.

Деградация отрицательного электрода (водородного газодиффузионного анода) анализировалась с помощью микроскопии каталитического покрытия с оценкой элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA).

До циклических заряд-разрядных испытаний поверхность платинового катализатора, нанесенного на углеродную бумагу, представляет собой равномерно распределенное покрытие (рис. 4.13а). После циклических заряд-разрядных испытаний на поверхности отрицательного электрода, представляющего собой углеродную бумагу с нанесенным платиновым катализатором, появились трещины и пятна, которые могут указывать на деградацию материала электрода (рис. 4.13б).



Рис. 4.13. СЭМ поверхности отрицательного электрода: до циклических испытаний ВБИТ (а), после циклических испытаний (б).

Для анализа областей, отличающихся по цвету, был проведен РСМА поверхностей до и после испытаний (рис. 4.14). По результатам рис. 4.146 на поверхности после циклических испытаний присутствует бром, что указывает на кроссовер электролита. Наличие ионов натрия также обусловлено кроссовером.



Рис. 4.14. EDS-спектр и распределение элементов по поверхности до испытаний (а) и после испытаний (б).

Исследовался также состав каталитического покрытия в области "пятна" (спектр 5 рис. 4.15а) и в области, в которой видимым образом каталитический слой не деградировал (спектр 6 рис. 4.15а). Результаты анализа поверхностного состава в этих двух точках представлены на рис. 4.156 и 4.158.





Рис. 4.15. Снимок поверхности методом СЭМ (а) для анализа и EDSспектр и распределение элементов по поверхности до и после испытаний, соответственно (б, в).

Из данных спектров на рис. 4.156 и 4.15в следует, что на поверхности присутствуют компоненты электролита, что указывает на отравление каталитического слоя. Кроме того, поскольку каталитический слой обнаруживает трещины, В дальнейших измерениях вместо механического прижима каталитического слоя к мембране использовали горячее прессование углеродной бумаги с каталитическим слоем к мембране для улучшения контакта и увлажнения покрытия.

Промежуточные выводы по разделу 4.1:

1. В ходе электрохимического окисления бромид-иона до бромат-иона в щелочной среде достигнута плотность тока 16 мА/см². Основным интермедиатом, выявленным в ходе операндо-спектрофометрии, является BrO⁻ -анион. Возможность осуществления разрядного полуцикла отсутствует, при задании на ячейке напряжения, более отрицательного по сравнению с напряжением разомкнутой цепи после зарядного этапа, ток в обратном направлении (разрядный) не протекает.

2. В процессе заряжения ВБИТ в нейтральной среде достигнута плотность тока 18 мА/см². В процессе окисления бромида наблюдалось достаточно высокое напряжение на ячейке, т.е. велика вероятность разрушения материала на положительном электроде. Кроме того, смещение потенциала в отрицательную сторону после окончания полуцикла заряда не позволяло осуществлять обратный процесс преобразования бромата в бромид. Поэтому данный состав электролита также непригоден для осуществления заряд-разрядного цикла.

3. В кислой среде удалось реализовать заряд-разрядный цикл ВБИТ. Ход экспериментальных зависимостей U(Q) в интервале зарядов, когда образование броматионов еще не началось (при заряжении), или он полностью исчерпан (при разряде), полностью совпадает с расчетным, исправленным на омическое падение напряжения. Активационных потерь, связанных с замедленным протеканием электродных реакций, не наблюдается. Активационные потери при заряде начинаются после исчерпания бромида и началом окисления брома до бромата.

4. Фарадеевские потери этапа разряда существенно ниже, чем при заряде. Основные потери при циклировании ВБИТ в кислой среде: побочная реакция выделения кислорода, потери брома (кроссовер и абсорбция компонентами МЭБ) и окисление электродного материала.

5. В дальнейшем необходимо оптимизировать плотность тока, снимаемую с ячейки ВБИТ, а также использовать другие материалы для снижения фарадеевских потерь. Необходимо оптимизировать также состав электролита, так как для электролита 0.5 M NaBr + 1 M H₂SO₄ во время циклирования ВБИТ наблюдались капли фазы жидкого брома-в резервуаре, что может вести к потере электроактивного вещества.

6. В ходе 6 заряд-разрядных циклов на сернокислом католите с его заменой после каждого из них (ячейка H₂, Pt-C/Nafion 117/Toray EC-TP1-120, 0.5 M NaBr + 1 M H₂SO₄ при плотности заряд-разрядного тока 35 мA/см²), величина энергоэффективности цикла и коэффициент использования емкости католита не обнаруживают систематической тенденции к снижению и находятся на уровне 46-49% и 80-82%, соответственно.

Резюмируя, можно предположить основные источники потерь при циклировании, которые необходимо исследовать более подробно: деградация материала положительного электрода, кроссовер бромсодержащих частиц на отрицательный электрод ВБИТ, полнота протекания процесса на момент переключения направления тока, т.е. непрореагировавшие бромсодержащие частицы во время заряд-разрядных испытаний.

4.2 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/Sigracet 39AA.

Электролиты с различным содержанием кислоты

Далее исследования были сосредоточены на оптимизации условий циклирования: выбор состава электролита и повышение плотности тока.

Для повышения плотности тока была выбрана углеродная бумага с более развитой поверхностью Sigracet 39AA, так как она изготавливается по аналогичной технологии, что и Toray EC-TP1-120, однако в статье [104] отмечено ее важное

преимущество - удельная площадь поверхности, измеренная методом Брунауэра-Эммета-Теллера, больше в 16 раз по сравнению с Тогау. В дальнейших экспериментах увеличили плотность тока вдвое, рассчитывая на то, что удельная плотность тока в расчете на истинную поверхность не приведет к значительному росту поляризации жидкостного электрода. Для измерений была собрана ячейка с МЭБ состава Freidenberg H23C8 Pt-C / GP-IEM 103 / Sigracet 39AA. Замена мембраны с Nafion 117 на GP-IEM 103 (аналог Nafion китайского производителя) меньшей толщины также обусловлена попыткой снизить полное сопротивление МЭБ.

Для выбора состава электролита с наивысшим показателем ресурс/эффективность исследовали заряд-разрядные циклы с одинаковой концентрацией бромат-аниона (0.3 М BrO₃⁻), но разной концентрацией кислоты для анализа разряда батареи, который протекает согласно катодной полуреакции 4.6.

Концентрация 0.3 М BrO_3^- была выбрана из расчетных данных в главе 3, исходя из предположений, что отдельная фаза жидкого Br_2 не образуется и он находится в растворенном состоянии. Концентрации кислоты были выбраны следующие: 0.3, 1, 3 М.

Таким образом, для исследования восстановления бромат-ионов по механизму ЕС" в ВБИТ использовали по 13 мл следующих растворов:

- 0.3 M NaBrO₃ 3 M H₂SO₄;
- 0.3 M NaBrO₃ 1 M H₂SO₄;
- 0.3 M NaBrO₃ 0.3 M H₂SO₄;

На рис. 4.16 представлены зависимости U-t, полученные в ходе зарядразрядных испытаний ВБИТ в гальваностатическом режиме.



Рис. 4.16. Зависимости U-t, полученные в ходе заряд-разрядных испытаний ВБИТ в гальваностатическом режиме, заряд/разряд: (a,6) 0.3 A/ -0.3 A; (в) 0.15 A/ -0.15 A. Через катод при заряде пропускались: 0.3 M NaBrO₃ + 3 M H₂SO₄ (a), 0.3 M NaBrO₃ + 1 M H₂SO₄ (б), 0.3 M NaBrO₃ + 0.3 M H₂SO₄ (в); через анод – 0.5 л/ч H₂. Производительность насоса на катоде - 40 мл/мин. Площадь МЭБ - 4 см².

Заряд-разрядные испытания для католитов с концентрацией серной кислоты 1 и 3 М проводились в гальваностатическом режиме при токе 0.3/-0.3 А, однако для концентрации 0.3 М H₂SO₄ ток пришлось уменьшить в два раза, так как кислотности электролита оказалось недостаточно для поддержания высокой скорости редокс-медиаторного электровосстановления бромат-аниона, как видно из данных на рис. 4.17.



Рис. 4.17. Зависимость U-t, полученная в ходе испытаний ВБИТ в гальваностатическом режиме на стадии разряда при -0.3 А. Через катод 0.3 M NaBrO₃ + 0.3 M H₂SO₄, через анод -0.5 л/ч H₂. Производительность насоса на катоде - 40 мл/мин. Площадь МЭБ - 4 см².

Результаты расчета характеристик заряд-разрядных циклов ВБИТ при различных составах католита (данные рис. 4.16.) представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Характери	истики ВБИТ в условиях	эксперимента (рис. 4	1.16).
· 1 1	2	1 1	

Nº	0.3 M Na	0.3 M NaBrO ₃ +		0.3 M NaBrO ₃ +		0.3 M NaBrO ₃ +		
цикла/состав	0.3 M H ₂	$2SO_4$	$1 \text{ M H}_2 \text{SO}_4$		$3 \text{ M} \text{H}_2 \text{SO}_4$			
католита								
	Q, Кл	U _{cp} , B	Q, Кл	U _{cp} , B	Q, Кл	U _{cp} , B		
1 цикл разряд	1751	1.09	2076	1.07	2136	1.15		
2 цикл заряд	1192	1.66	2260	1.68	2651	1.63		
2 цикл разряд	865 1.04		1502 1.05		1921	1.19		
	$\eta_{Q} = 72\%, \eta_{U} = 63\%,$		$\eta_{\rm Q} = 76\%, \eta_{\rm U} = 62\%,$		$\eta_{\rm Q} = 72\%, \eta_{\rm U} = 73\%$			
	$\eta_E = 45\%$		$\eta_E\!=\!41\%$		$\eta_E = 53\%$			

По результатам расчетов наибольшие показатели отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда и энергоэффективности заряд-разрядного цикла показал ВБИТ, в качестве католита на положительном электроде которого использовался раствор с наибольшей концентрацией кислоты – 0.3 M NaBrO₃ + 3 M H₂SO₄. Однако при таком составе электролита по данным циклической вольтамперометрии на рис. 4.18 углеродный материал сильнее всего деградирует (вывод сделан по увеличению тока заряжения двойного электрического слоя на ЦВА в фоновом электролите после выполнения циклических испытаний).



Рис. 4.18. Исследование характеристик H_2 -BrO₃⁻ батареи до и после циклических заряд-разрядных испытаний. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) H_2 -BrO₃⁻ источника тока до и после циклирования, через катод пропускали х М H_2 SO₄ (x = 0.3, 1 или 3), через анод – 0.5 л/ч H_2 , скорость развертки 20 мB/с, 5 цикл.

Поскольку полного отсутствия деградации материала углеродного электрода при рабочих значениях напряжения перехода бромид/бромат сложно ожидать, использование данного состава электролита сочли целесообразным для проведения дальнейших исследований работы ВБИТ. Промежуточные выводы:

1. В результате замены углеродной бумаги Toray EC-TP1-120 на Sigracet 39AA увеличили плотность тока с 35 мA/см² (ток: 0.15 A) до 75 мA/см² (ток: 0.3 A).

2. Наиболее высокий показатель энергоэффективности заряд-разрядного цикла (53% при 75 мА/см²) показал ВБИТ, в качестве католита на положительном электроде которого использовался раствор концентрацией кислоты 3 М H₂SO₄.

4.3. Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/Sigracet 39AA. Определение поляризации полуэлементов водородно-броматного источника тока

Следующей задачей стало определение поляризаций положительного и отрицательного электродов, а также возможных других причин, влияющих на ухудшение характеристик ВБИТ в ходе нескольких заряд-разрядных циклов, например, кроссовер бромсодержащего электролита. Для исследования поляризации электродов использовали измерения с внешним электродом сравнения, описанные в подразделе 2.4.6 главы 2. Электрод подключался к МЭБу путем организации ионного контакта, для чего был применен пленочный капилляр Луггина оригинальной конструкции.

В предыдущем подразделе был выбран электролит состава: 0.3 M NaBrO₃ + 3 M H₂SO₄. В данном разделе циклирование ВБИТ будет начинаться со стадии заряда, т.е. стартовый состав электролита содержит бромид-анион. Для исключения влияния дополнительного катиона Na⁺ на мембранный транспорт, в качестве вещества - источника бромида использовалась бромоводородная кислота. Таким образом, начальный состав электролита для циклических испытаний ВБИТ в испытаниях, описанных в этом разделе, таков: 0.3 M HBr + 3 M H₂SO₄.



Рис. 4.19. Заряд-разрядные кривые H₂/BrO₃⁻ источника тока, снятые в гальваностатическом режиме при поляризации током 0.3 A/- 0.3 A. Подача сред: (а) положительный электрод – 0.3 M NaBr + 3 M H₂SO₄, отрицательный электрод – открыт на атмосферу; (б) положительный электрод – продукт окисления раствора (а), отрицательный электрод – водород. Производительность насосов: на аноде - 10 мл/мин, на катоде - 30 мл/мин. Площадь МЭБ - 4 см². (в) спектры в ходе зарядного полуцикла(а); (г) спектры в ходе разрядного полуцикла (б).

В данном подразделе исследовали брутто-процесс окисления бромида:

 $6Br^{-} + 3H_2O \rightarrow BrO_3^{-} + 5Br^{-} + 6H^{+} + 6e^{-},$ (4.12)

начиная с полуцикла заряжения путем пропускания тока плотностью 75 мА/см² (ток: 0.3 А) через МЭБ ВБИТ (на установке рис. 2.3, пункт 2.4.4). При достижении напряжения ячейки, равного 1.9 В, направление тока изменяли на противоположное, реализуя тем самым разрядный полуцикл. На рис. 4.19а и 4.19б показаны полученные при этом зависимости напряжения от количества эквивалентов заряда для первого заряд-разрядного цикла. В ходе пропускания 1

эквивалента заряда (1/6 от теоретического заряда для 13 мл 0.3 М HBr + 3 М H₂SO₄) часть образовавшегося Br₂ из-за наличия в растворе Br⁻ дает Br₃⁻, вклад которого доминирует в спектрах раствора из-за высокого значения его молярной экстинкции при 266 нм (40900 M⁻¹·cm⁻¹) [124-125], который более чем на два порядка превосходит таковые для остальных бромсодержащих интермедиатов.

После пропускания 1 эквивалента заряда, количество бромид-аниона в растворе уменьшается, а, следовательно, и количество трибромид-анионов начинает резко падать, так что на спектрах раствора на рис. 4.19в появляется пик брома. Затем количество Br_2 растет, что подтверждается увеличением интенсивности его спектрального пика. Далее происходит окисление Br_2 с образованием промежуточных продуктов с положительной степенью окисления (+1), так что наблюдаются спектры интермедиатного соединения HBrO, максимум поглощения которого выходит за пределы доступной для измерения области УФ-видимого диапазона длин волн. При пропускании 8 эквивалентов зарядная кривая демонстрирует резкий рост напряжения, что является критерием исчерпания электроактивных бромсодержащих частиц в степени окисления ниже (+5). После 8.2 эквивалентов заряда наблюдаем протекание только побочной реакции электролиза воды с выделением O_2 .

В момент переключения зарядного тока на разрядный (т.е. перед началом этого разрядного полуцикла) спектрофотомерия демонстрирует отсутствие брома и HBrO (в кислой среде диссоциация этой кислоты полностью подавлена) в заметных количествах, т.е. основной формой брома является бромат, который не поглощает в данном интервале длин волн (рис. 4.19в).

На рис. 4.196 представлена разрядная кривая, на которой величина напряжения ячейки на участке от 0 до примерно 4.3 эквивалентов заряда соответствует процессу электровосстановления бромата. Спад напряжения на завершающем этапе разряда (от 4.3 эквивалента заряда до окончания) обусловлен исчерпанием в католите бромат-анионов. Этому моменту соответствует переход от накопления в системе брома к его расходованию согласно результатам спектроскопии (рис. 4.19г и рис. 4.19б). Снижение концентрации брома

сопровождается увеличением содержания в системе бромид-анионов, а также комплекса Br₃⁻, причем концентрация последнего проходит через максимум при средней степени окисления атомов брома в системе (-0.33). На момент завершения разряда (спектр на рис. 4.21б) в католите присутствуют в основном бромид-анионы. Добавочное поглощение по сравнению с исходным спектром HBr + H₂SO₄ (голубая линия на 4.20б) обусловлено, скорее всего, следовыми количествами Br₃, комплекс характеризуется крайне интенсивной полосой поскольку ЭТОТ образом, молекулярный бром накапливается поглощения В УΦ. Таким пропорционально пропущенному заряду в ходе разряда батареи, пока весь броматанион не перейдет в бром, а потом бром переходит в бромид через стадию образования трибромид-аниона. После пропускания 5.1 эквивалентов заряда наблюдается падение напряжения до нуля, что является критерием завершения концентрации способных процесса заряжения, т.е. снижению к электровосстановлению бромсодержащих частиц ниже уровня, необходимого для поддержания заданного разрядного тока.

Все вышесказанные наблюдения подтверждаются спектрами на рис. 4.19г. Из рис. 4.19в и 4.19г следует, что при заряде и разряде ВБИТ траектории эволюции состава электролита различны.

На рис. 4.20 представлены результаты циклических испытаний ВБИТ увеличенной продолжительности в диапазоне напряжений 0.4 - 1.9 В. Помимо зависимости напряжения от времени (рис. 4.20, кривая 1) в ходе измерений осуществлялась также регистрация потенциала положительного электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (рис. 4.206, кривая 2). Обработка спектров католита в ходе этих испытаний проводилась согласно процедуре [55] с целью выделения из суммарных спектров поглощения доли молекулярного брома; полученный результат показан на рис. 4.206 в виде зависимости относительного количества атомов брома в составе молекул Br₂ от времени.

Сопоставление хода кривых для 2-го – 4-го циклов с обсуждавшимися ранее данными для первого цикла обнаруживают заметное различие: с ростом номера

цикла снижается его длительность - главным образом за счет сокращения продолжительности этапа зарядного полуцикла, в ходе которого происходит повышение степени окисления брома от +1 до +5. В результате к моменту достижения порогового напряжения (смены направления тока на разрядный при 1.9В) католит содержит снижающееся от цикла к циклу количество бромат-иона, тогда как доля атомов брома в составе НВгО возрастает. На рис. 4.21а этому соответствует прирост поглощения в УФ области по сравнению с кислым раствором бромата натрия (модельный состав электролита, отвечающий полному заряду), обусловленный для 2-го – 3-го цикла интермедиатами со степенью окисления брома +1. В четвертом цикле обнаруживается заметный вклад молекулярного брома к окончанию зарядного полуцикла. Средняя степень окисления атомов брома в католите к концу заряжения заметно снижается от цикла к циклу: от примерно +5 после первого заряжения до менее +1 после четвертого.



Рис. 4.20. Заряд-разрядные кривые H_2/BrO_3^- источника тока с углеродным катодом (Sigraset 39AA), снятые в гальваностатическом режиме при поляризации током 0.3A/-0.3A, и кривые поляризации положительного электрода ВБИТ (а) и график для отношения количества атомов брома в Br₂ к начальному содержанию атомов брома в системе (б). Подача сред при заряде: положительный электрод - 0.3 M HBr + 3 M H₂SO₄, отрицательный электрод открыт на атмосферу. Подача сред при разряде на положительный электрод - раствор после этапа заряжения, отрицательный электрод – H₂. Производительность насосов: на аноде - 10 мл/мин, на катоде - 30 мл/мин. Площадь МЭБ - 4 см².

Длительность разрядных этапов вследствие этого также снижается. На кривых U(t) для этих этапов сокращается и практически исчезает плато, которое при описании первого цикла мы отнесли к процессу восстановления бромата с образованием брома. Увеличение доли интермедиатов брома в промежуточных степенях окисления сказывается и на полноте восстановления католита к концу разряда - об этом говорит рис. 4.216. На нем отмечается увеличение доли остаточного Br₃⁻. Однако "недоразряд" батареи существенно слабее "недозаряжения": средняя степень окисления атомов брома как в первом, так и в четвертом цикле близка к -1.

В табл. 4.3 представлены результаты расчетов для каждого из четырех циклов. Для циклов 1-2 коэффициенты использования редокс-емкости электролита CU (Q_{disch}/Q_{teor}) завышены из-за вклада побочной реакции электролиза воды. Значения энергетических эффективностей достаточно высокие, однако длительность циклов и пропускаемый заряд значительно уменьшились. Отметим, что наиболее заметным негативным эффектом следует считать снижение CU. Его причиной является существенное "недозаряжение" батареи, причины которого могут быть различны. Первая из них - снижение общего количества атомов брома в системе. Обратимся к результатам анализа содержания брома в католите и ячейке до и после измерений.

N⁰	$Q_{ch} \cdot 10^3$	$Q_{disch} \cdot 10^3$	U _{av.che} ,	Uav.disch,	η _Q , %	$\eta_U, \%$	η _E , %	CU, %
	Кл	Кл	В	В				
1	3.1	1.9	1.6	1.2	61	75	46	90
2	2.3	1.6	1.6	1.1	70	69	48	70
3	1.1	0.9	1.6	1	82	62	51	40
4	0.5	0.4	1.5	1	80	67	54	20

Таблица 4.3. Характеристики заряд-разрядного цикла ВБИТ по данным рис. 4.20.

Рис. 4.20 б демонстрирует, как меняется содержание атомов брома в молекулах Br₂ (отнесенное к начальной концентрации бромсодержащих частиц) во время

циклических заряд-разрядных испытаний. Определение концентрации брома осуществлялось с помощью деконволюции спектров, которая подробно описана в статье [55]. Следует отметить, что при заряжении Br₂ присутствует только при пропускании первой трети суммарного заряда для преобразования бромид-иона в бромат-ион. Однако при разряде бром присутствует в течении всего полуцикла. На третьем зарядном цикле бром присутствует на первой трети полуцикла, однако время этого цикла в разы сокращается по сравнению с предыдущими двумя циклами. 4-ый цикл значительно отличается от предыдущих: во время всего заряжения присутствует молекулярной бром.

Из спектров на рис. 4.21 видно, что состав раствора по окончании n+1 зарядного полуцикла не возвращается к таковому по окончании n-го, а на рис. 4.21а после 3 и 4 полуциклов наблюдаются спектры HBrO, Br₂ и HBrO, соответственно. Спектры в конце разрядных полуциклов также изменяются с ростом номера цикла (рис. 4.21б).



Рис. 4.21. Спектры католита в конце стадий заряда (а) и разряда (б) каждого цикла работы ВБИТ.

Чтобы оценить потери бромсодержащих частиц в электролите в ходе испытания, измерялась концентрация соединений брома в нем после циклических заряд-разрядных испытаний. Анализировалось также их количество в гидрозатворе, через который пропускался водород, выходящий из анодного полуэлемента, к которому добавляли их количество в порции воды, пропущенной через анод после испытаний. Так как электролит (судя по рис. 4.216) не вернулся к исходному составу, его восстанавливали в режиме короткого замыкания при 0 В до прекращения протекания тока, считая при этом, что все содержащиеся соединения брома восстановлены до бромида. Вода из водородного гидрозатвора и промывочная вода с анода процедуре довосстановления не подвергались, т.к. в ходе измерений находились в контакте с платиновым катализатором отрицательного электрода в атмосфере водорода. Методом квадратно-волновой вольтамперометрии были определены содержания бромид-анионов в этих средах, с использованием калибровочной кривой (рис. 2.6) были рассчитаны концентрации и мольные отношения бромсодержащих частиц в них (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Оценка потерь бромсодержащих частиц после заряд-разрядных испытаний.

Компонент	Количество атомов	Количество	Относительное						
ячейки	брома до	атомов брома	изменение						
	циклирования,	после	содержания						
	ММОЛЬ	циклирования,	брома, %.						
		ММОЛЬ							
Католит	3.98	3.07	77						
Водород + анод	0	0.06	1.6						
Суммарно	3.98	3.19	80.2						

Суммарно в конце работы ВБИТ в электроактивных средах (электролит + водород) содержалось 80.2 % от исходного количества атомов брома в электролите стартового состава. Неучтенные при анализе потери (19.8%) связаны с абсорбцией брома материалами МЭБ, компонентами ячейки и системы циркуляции католита (насос, фторполимерные трубки). Можно также заметить, что основные потери бромсодержащих частиц вследствие абсорбции, судя по спектроскопическим данным, происходят на первом цикле, по всей видимости из-за абсорбционного насыщения молекулярным бромом контактирующих с электролитом материалов.

Обратимся к анализу зависимости потенциала положительного полуэлемента относительно внешнего электрода сравнения в ходе циклирования (рис. 4.19а, кривая 1). Из "зарядных" участков этой зависимости следует, что

перенапряжение окисления католита возрастает от цикла к циклу, несмотря на развитие поверхности положительного электрода, 0 котором отчетливо свидетельствует увеличение его емкости до и после циклирования - более чем в 20 раз по данным ЦВА измерений (рис. 4.22a). По всей видимости, увеличение емкости / развитие поверхности имеет причиной разрушающее воздействие высоких потенциалов и сильных окислителей на углеродный материал, приводящее на начальных этапах к развитию его удельной поверхности. Однако в течение 4-х проделанных циклов это разрушающее воздействие не вызвало заметного роста высокочастотного сопротивления ячейки (рис. 4.22б), обычно интерпретируемого как омическая составляющая полного сопротивления. Прирост этой величины после проведения 4-х циклов не превышает 16%, что не может объяснить существенное падение CU в ходе 4-х циклов (табл. 4.3). Однако полное сопротивление ячейки при пропускании тока (определяемое отношением скачка напряжения к скачку тока в момент переключения заряд/разряд: см. черные точки рис. 4.226) растет существенно сильнее - практически втрое.

Причиной роста полного сопротивления ячейки (включающего в себя вклады транспортных и активационных потерь на обоих полуэлементах) может происходить по причине возрастания поляризации как катода, так и анода. Эффекты «пассивации» анода, работающего в водородно-бромной ПРБ, отмечались в работах [25, 71] и были отнесены на счет отравления каталитической поверхности платины соединениями брома. Отметим, что рост поляризации анода может вызывать "затопление" анодного катализатора водой, переносимой с потоком ионов водорода от катода к аноду в процессе заряжения.



Рис. 4.22. Исследование характеристик H₂-BrO₃⁻ батареи до и после циклических заряд-разрядных испытаний: (a) циклическая вольтамперометрия H_2 -BrO₃⁻ батареи до (1) и после (2) циклирования; через катод пропускали 3 М H₂SO₄, через анод – 0.5 л/ч H₂ скорость развертки 20 мВ/с, 3-й цикл; (б) черные точки (1) - полное удельное сопротивление ячейки, рассчитанное по скачку напряжения при смене разрядный; красные точки зарядного тока на (2) удельное сопротивление ячейки до и после 4-х заряд-разрядных циклов по данным метода э/х импеданса); (в) полное удельное сопротивление ячейки и ее полуэлементов, рассчитанные по результатам измерения поляризации катода и анода в ходе 4-х заряд-разрядных циклов.

Измеренные зависимости потенциала положительного электрода в ходе циклирования (рис. 4.20a, кривая 2) позволяют разделить напряжение ячейки под током на поляризации катода и анода, а из них извлечь данные о их средних удельных поляризационных сопротивлениях и проследить их изменение от цикла к циклу (рис. 4.22в). Из полученных данных видно, что причиной падения используемой редокс-емкости электролита в ходе четырех циклов является практически четырехкратный рост полного сопротивления ячейки, за который в гораздо большей степени ответственен положительный полуэлемент. Циклическая

вольтамперометрия этого полуэлемента в фоновом растворе до и после зарядразрядного циклирования показывает, что углеродный электрод в составе чем положительного полуэлемента более В 20 раз увеличивает свою двойнослойную емкость (рис. 4.22a), по всей видимости, вследствие развития поверхности углеродных волокон при высоких потенциалах из-за образования трещин и расслаивания. Также вероятно, что наряду с этим существенно замедляется скорость реакций электронного переноса с молекулярного брома на окисленную поверхность электрода в ходе зарядного полуцикла, т.е. наблюдаемый рост полного сопротивления ячейки практически полностью вызван ростом активационных потерь на положительном полуэлементе. Отметим, что средние за цикл поляризационные сопротивления анода с мембраной по величине очень близки высокочастотному сопротивлению всей ячейки. Это позволяет считать незначительным вклад в него сопротивления анодного каталитического слоя и поляризационного сопротивления реакции окисления/выделения водорода, т.е. эффект отравления Pt-C соединениями брома существенно менее значим по сравнению с негативными явлениями на поверхности катода.

Промежуточный вывод по разделу состоит в том, что снижение отношения зарядов для стадий заряда и разряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда, а также энергоэффективностей заряд-разрядных циклов при испытании ВБИТ имеет основной причиной окисление поверхности материала положительного электрода. Кроссовер бромсодержащих частиц через протонообменную мембрану снижает количество электроактивных частиц католита на ~3 %. Следовательно, повысить эффективность ВБИТ можно за счет использования материалов, устойчивых при условиях эксплуатации ХИТ. Дальнейшие исследования посвящены таким материалам.

4.4 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO₂/TiO₂/Ti. Характеризация смешанно-оксидного электрода

Проведенные заряд-разрядные испытания ВБИТ с углеродным катодом (непрерывные 4 цикла) выявили его существенную деградацию, дающую доминирующий вклад в рост полного сопротивления ячейки. Для преодоления этой проблемы представляется перспективным использовать материал, предложенный на замену углеродных анодов в хлорном электролизе - DSA (Dimensionally Stable Anodes – пространственно-стабильные аноды) [46-49, 103], т.е. материалы на основе смешанных оксидов титана и металлов платиновой группы, обладающие высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. Образцы такого типа были изготовлены на подложке из пористого титанового войлока (пористость 80 %, Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co. Ltd, KHP) с нанесённым на него смешанным металлооксидным покрытием из оксидов иридия, олова и титана (методика описана в разделе 2.6.4).

Морфология и элементный состав электрода IrO₂/TiO₂/Ti были изучены методом СЭМ с использованием картирования, которое проводили методом РСМА. На рис. 4.23 представлено картирование IrO₂/TiO₂/Ti- электрода, которое подтверждает однородность распределения металлооксидного покрытия по всем волокнам титанового войлока.

На рис. 4.24 приведены РФЭС спектры высокого разрешения для элементов Ir, Sn, O, Ti и Cl на поверхности электрода. На РФЭС спектрах покрытия (рис. 4.24а), энергиям связывания 62.2 эВ и 65.2 эВ соответствуют сигналы Ir 4f7/2 и Ir 4f5/2, т.е. атомы иридия в покрытии находятся в высоковалентном состоянии Ir^{IV}, что соответствует литературным данным [109, 126-131], а также сходится с результатами KP-спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света) на рис. 4.25. На рис. 4.246 линии оксидов олова SnO₂ и SnO имеют незначительное смешение друг относительно друга, поэтому можно выделить только линии Sn 3d. Также осложняет деконволюцию линий олова на рис. 4.246 присутствие пиков Ir 4p₃, поэтому содержание олова в составе покрытия пористого титана определяли по рис. 4.248. Хорошее количественное соответствие позволяет

выделить два пика, относящиеся к олову на линии кислорода (рис. 4.24в). На спектрах (рис. 4.24в) энергия связи 530.6 эВ соответствует IrO₂, 530.2 эВ – TiO₂, 531.8 эВ – SnO, 530.9 эВ – SnO₂. Пик, соответствующий энергии связи 533.3 эВ (H₂O), по всей видимости, возникает из-за частичной гидратации сформированных оксидов атмосферной водой. Оставшиеся низкоинтенсивные пики: 532.3 эВ (C-O, C-OH); 534.5 эВ (NaKLL) 531.3 эВ (O*=C-O) обусловлены тем, что пористую титановую подложку получают в ходе синтеза с использованием углеродной основы. Пик на участке спектра 455 – 470 эВ (рис. 4.24г) соответствует TiO₂. Деконволюция участков спектров с отнесенными пиками дает следующий состав покрытия титанового войлока по данным РФЭС: 21% IrO₂ / 3.5% SnO + 1.5%SnO₂ / 8% TiO₂.



Рис. 4.23. СЭМ-картирование IrO₂/TiO₂/Ti-электрода: СЭМ-(a) изображение электродного материала; распределение Ti (б) ПО поверхности материала; (в) распределение О по поверхности материала; (г) распределение Ir по поверхности материала; д - распределение Sn по поверхности материала.



Рис. 4.24. РФЭС спектры высокого разрешения: Ir 4f (a), Sn 3d (б), O 1s (в), Ti 2p (г) электронных уровней IrO₂/TiO₂/Ti -электрода.

Фазовый состав $IrO_2/TiO_2/Ti-электрода$ анализировали методом КР (рамановской) спектроскопии. Как показано на рис. 4.25, полосы при 129, 148, 199, 396 и 513 см⁻¹ могут быть отнесены к фазе анатаза TiO₂, где полосы 148 и 199 соответствуют моде E_g , 396 см⁻¹ - моде B_{1g} и 513 см⁻¹ - моде A_{1g} [132]. Полосы при 543 и 726 см⁻¹ были отнесены к фазе IrO_2 [133], а полоса при 631 см⁻¹ и небольшая полоса при 726 см⁻¹ - к фазе SnO₂ [134]. Таким образом, можно сделать вывод, что покрытие электрода состоит из фаз IrO_2 , TiO₂ и небольшого количества фазы SnO₂.



Рис. 4.25. КР-спектр $IrO_2/TiO_2/Ti$ -электрода, используемого в H_2 -BrO₃⁻ источнике тока.

Полученный электродный материал был протестирован в составе ячейки МЭБ методами ЦВА и спектроскопии электрохимического импеданса в фоновом растворе 3 М серной кислоты. На рис. 4.26 представлена циклические вольтамперограммы ячеек для двух материалов катода – для полученного металлооксидного покрытия на пористом титане и для углеродного материала. Максимумы тока при 1.0 В (анодный) и при 0.8 В (катодный) для металлооксидного электрода соответствуют процессу перехода между состояниями Ir(III) и Ir(IV). Эти результаты согласуются с данными для электродов типа IrO₂/TiO₂/Ti [134-137]. Большие плотности тока (на три порядка больше, чем у углеродной бумаги Sigraset 39АА) можно объяснить большей электрохимически активной площадью поверхности и наличием у оксидного покрытия фарадеевской псевдоемкости вследствие редокс-переходов иридия. Для вычисления сопротивления водороднобромной ПРБ анализировали величину действительного сопротивления Re Z при Im Z = 0 на высокочастотном участке годографа. До заряд-разрядных испытаний сопротивление ячейки составляло 0.43 Ом см². Для данной конструкции такая величина сопротивления МЭБ является приемлемой для начала испытаний.



Рис. 4.26. ЦВА ячейки с различными материалами катода при пропускании через него фонового раствора 3 М H₂SO₄: 1 – IrO₂/TiO₂/Ti-электрод, 2 – углеродная бумага Sigraset 39AA. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 3-й цикл, подача водорода на анод – 0.5 л/ч.

Вывод:

Исследованы морфология, фазовый и количественный состав покрытия электродного материала (IrO₂/TiO₂/Ti) методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии соответственно.

Дальнейшие работы направлены на исследования циклического зарядразрядного процесса единичной ячейки ВБИТ, в качестве катода которого использован изготовленный образец – пористый титановый войлок с покрытием на основе оксидов переходных металлов (DSA-анод). Высокая эффективность электродного материала такого типа в бромсодержащих электролитах показана ранее [48-49, 54, 138]. Поскольку изготовленный образец заметно отличается от применявшихся ранее углеродных материалов по структуре и пористости, его первоначальное исследование проводили в диапазоне напряжений водороднобромного заряд-разрядного цикла с целью выбора для нового катодного материала приемлемых величин плотности заряд-разрядного тока.

4.5 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO₂/TiO₂/Ti. Реализация водородно-бромного источника тока

В данном подразделе приведены циклические заряд-разрядные испытания оксидного электрода в условиях работы водородно-бромной ПРБ для начального состава пропускаемого католита: 0.3 М HBr + 3 М H₂SO₄. Состав электролита и условия зарядного полуцикла (верхний предел по напряжению и пропускаемый заряд) выбраны, исходя из минимизации содержания в нем бромид-анионов относительно образующегося молекулярного брома в конце стадии заряда (окисления Br⁻), что моделирует работу бром-бромидной редокс-пары в присутствии кислородсодержащих соединений брома. В качестве верхнего предела напряжению задавали 1.4 Β, что образования ПО делает процессы кислородсодержащих соединений брома термодинамически невозможными согласно расчетам, приведенным в главе 3.

На рис. 4.27а представлены первые циклы заряд-разрядных кривых (напряжение – редокс-заряд) при различных плотностях тока: 25, 50 и 75 мА/см². При заряжении на положительном электроде протекало окисление бромид-иона в бром (1). Резкое повышение напряжения до 1.4 В являлось критерием того, что почти все бромсодержащие частицы превратились в молекулярный бром. Когда напряжение достигало 1.4 В, направление тока менялось на противоположное (чтобы исключить побочные реакции [139]), тем самым начиная разрядный полуцикл. При разряде на положительном электроде протекало восстановление брома в бромид-ион. Цикл завершался при достижении потенциала 0.4 В.

При каждой плотности тока (25, 50 и 75 мА/см²) было проведено несколько (от 3 до 6) заряд-разрядных циклов ячейки в условиях работы водородно-бромной ПРБ. В табл. 4.5, 4.6 и 4.7 представлены полученные для каждой из этих плотностей тока данные для измеренных параметров в ходе серии циклов.



Рис. 4.27. Заряд-разрядные кривые H₂-Br₂ источника тока с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом, диапазон напряжений 0.4 – 1.4 В (а); зависимости отношения (для стадий заряда и разряда) зарядов (б), отношения средних напряжений (в) и энергоэффективностей (г) от номера заряд-разрядного цикла при различных плотностях тока. Площадь МЭБ - 4 см².

В таблице 4.5 приведены эти характеристики для тока 75 мA/см². Редоксзаряды как при зарядном полуцикле $Q_{\rm ch}$, так и при разрядном полуцикле $Q_{\rm disch}$ постепенно уменьшаются на (10±2)% за 6 полных циклов, видимо, из-за абсорбции брома конструкционными элементами ячейки. Что касается их отношения, т.е. η_0 (рис. 4.276), то оно принимает наименьшее значение во время первого цикла (91%), а во всех дальнейших циклах остается постоянным (95%). Среднее напряжение как в ходе заряжения $U_{\text{av.ch}}$, так и в ходе разряда $U_{\text{av.disch}}$ почти не изменяется в серии циклов (глобальные изменения каждого из напряжений составляют 10-12 мВ за 6 циклов). Их отношение, т.е. ₁ (рис. 4.27в) медленно убывает в первых четырех 81% 78%, стабилизируется. циклах OT до а затем эта величина Энергоэффективность η_Е (рис. 4.27г) является мультипликативной величиной отношений зарядов и напряжений, вследствие чего она убывает на 2 % между

соседними циклами, начиная с 2 по 6 циклы. Отметим довольно высокие абсолютные величины обсуждаемых величин, в частности, энергоэффективность во всей серии измерений лежит между 73% и 76%.

Таблица 4.5. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 75 мA/см².

<i>i</i> , мА/см ²	№	$Q_{ m ch},$ Кл	$Q_{ m disch},$ Кл	U _{av.ch.} , B	U _{av.disch.} , B	η _Q , %	η _U , %	η _E , %
75	1	158	144	1.12	0.90	91	81	73
	2	148	141	1.12	0.90	95	80	76
	3	146	139	1.13	0.89	95	79	75
	4	144	137	1.13	0.89	95	78	74
	5	142	135	1.13	0.88	95	78	74
	6	139	133	1.13	0.88	95	78	74

Измеренные характеристики водородно-бромной ПРБ при плотности тока 50 мА/см² представлены в табл. 4.6. В целом, все вышеупомянутые величины Q_{ch} , Q_{disch} , η_Q , $U_{av.ch.}$, $U_{av.disch.}$, η_U , η_E при данной плотности тока показывают зависимости от номера цикла, *качественно* сходные с результатами для 75 мА/см². В частности, зарядовые характеристики (табл. 4.6, рис. 4.276) принимают приблизительно такие же значения: в интервале номеров циклов с 2 до 6 величины зарядов медленно спадают от 147 Кл до 141 Кл для Q_{ch} и от 138 Кл до 134 Кл для Q_{disch} , т.е. падают на 3-4% за 6 циклов, тогда как величина отношения зарядов η_Q остается практически постоянной и очень высокой: в основном 94-95%, как и при большей плотности тока (табл. 4.5). Величины средних напряжений как при заряде, так и при разряде (рис. 4.27в) для 50 мА/см² сохраняют (как и при токе 75 мА/см²) практически постоянные значения для всех циклов с первого до шестого (кроме выброса для цикла 2). В то же время величины средних напряжений на стадиях заряда и разряда

при токе 50 мА/см² оказались для каждого цикла существенно ближе между собой, чем при токе 75 мА/см²: 1.11-1.12 V для $U_{av.ch}$ (кроме цикла 2) и 0.92-0.93 В для $U_{av.disch}$, т.е. их разница составляет менее 0.2 В (заметно меньше, чем для тока в 75 мА/см²), а их отношение η_U близко к 83% (вместо 78-81% при токе 75 мА/см²). Это отличие всех параметров для напряжения в благоприятную сторону при токе 50 мА/см² по сравнению с параметрами для 75 мА/см² обусловлено уменьшением омических потерь при меньшей плотности тока. В результате величина энергоэффективности заряд-разрядного цикла η_E (рис. 4.27г) при плотности тока 50 мА/см² лежит в интервале от 81% (n = 1) до 78% (для номеров цикла от 3 до 6), т.е. достигает наиболее высоких значений, в частности, выше на 4 % по сравнению с данными для плотности тока 75 мА/см².

Таблица 4.6. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 50 мA/см².

N⁰	$Q_{\rm ch}$,	$Q_{\rm disch}$,	$U_{\text{av.ch.}}$,	$U_{\text{av.disch.}}$,	$\eta_{\rm Q},$	$\eta_{\rm U}$,	$\eta_{\rm E}$,
	Кл	Кл	В	В	%	%	%
1	144	140	1.11	0.93	97	83	81
2	147	138	1.08	0.92	94	85	80
3	145	137	1.11	0.92	94	83	78
4	144	136	1.12	0.92	94	82	78
5	143	135	1.11	0.92	94	83	78
6	141	134	1.11	0.92	95	83	78

В табл. 4.7 представлены заряд-разрядные характеристики водороднобромной ПРБ при плотности тока 25 мА/см². Редокс-заряды на стадии заряжения Q_{ch} и на стадии разряда Q_{disch} в первом цикле намного превышают их величины для более высоких токов, однако их отношение η_Q составляет лишь 82% (рис. 4.27б). Во время последующих циклов величины обоих зарядов (Q_{ch} и Q_{disch}) быстро понижаются – примерно на 10% за цикл, тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (81-82%), однако существенно меньшим, чем для более высоких плотностей тока (94-95%, рис. 4.27б). Подобное резкое уменьшение зарядов может быть связано с более сильной абсорбцией брома конструкционными деталями ячейки из-за увеличения времени полного преобразования при заряде и разряде водородно-бромной ПРБ. Напротив, существенно сближаются между собой величины средних напряжений на стадиях заряда ($U_{av.ch.}$) и разряда ($U_{av.disch.}$) – разница между ними составляет всего 0.11-0.12 В, причем их значения стабильны в ходе циклирования. Соответственно, величина отношения средних напряжений η_U тоже не изменяется при циклировании и имеет наиболее высокое значение (около 90%. рис. 4.27в). Эти свойства являются непосредственным следствием уменьшения омических потерь при низкой величине тока. Что касается энергоэффективности заряд-разрядного цикла, ее величина является наименьшей среди данных для трех величин пропускаемого тока (рис. 4.27г), что является следствием сильного уменьшения отношения зарядов (рис. 4.27б).

Таблица 4.7. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 25 мA/см².

N⁰	$Q_{ m ch},$ Кл	$Q_{ m disch},$ Кл	U _{av.ch.} , B	U _{av.disch.} , B	17Q, %	η _U , %	η _E , %
1	192	158	1.08	0.97	82	90	74
2	174	143	1.08	0.97	82	90	74
3	157	128	1.08	0.96	81	89	72

Таким образом, величины как редокс-зарядов на обеих стадиях процесса $(Q_{ch} u Q_{disch})$, так и отношения этих зарядов (η_Q) примерно одинаковы для токов 75 мА/см² и 50 мА/см². В зависимости от номера цикла редокс-заряды медленно убывают, особенно для тока 50 мА/см² (падение на 3-4% за 6 циклов), а отношение зарядов остается примерно постоянным в ходе циклирования и одинаковым для двух токов (около 95%). Напротив, при переходе к наименьшей величине тока (25 мА/см²) оба редокс-заряда существенно убывают при циклировании (уменьшение

примерно на 10% между соседними циклами), тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (81-82%), т.е. существенно ниже, чем для более высокой плотности тока, что, по-видимому, объясняется уменьшением суммарного количества атомов брома в католите от цикла к циклу из-за увеличения времени цикла при меньшей плотности тока.

Для токов 50 мА/см² и 75 мА/см² среднее напряжение как в ходе заряда $U_{av.ch}$, так и в ходе разряда $U_{av.disch.}$ почти не изменяется в серии циклов: глобальные изменения каждого из напряжений не превышают 10-12 мВ за 6 циклов, а их разница для одного цикла меняется от 0.22 до 0.25 В для плотности тока 75 мА/см², тогда как при плотности тока 50 мА/см² значения как обоих напряжений, так и их разницы (менее 0.19 В) остаются практически постоянными. Их отношение η_U для плотности тока 75 мА/см² медленно убывает в ходе циклирования (изменение менее 4% в серии из 6 циклов), тогда как отношение средних напряжений примерно постоянно (около 83%). Величины средних напряжений на стадиях заряда (Q_{ch}) и разряда (Q_{disch}) существенно сближаются между собой при плотности тока 25 мА/см²: разница составляет всего 0.11-0.12 В, а отношения средних напряжений η_U близка к 90%, причем их значения стабильны в ходе циклирования. Эта эволюция значений всех параметров для напряжения в благоприятную сторону при уменьшении величины проходящего тока (особенно, для 25 мА/см²) обусловлено уменьшением омических потерь.

Таким образом, максимальное значение энергоэффективности зарядразрядного цикла водородно-бромной ПРБ с IrO₂/TiO₂/Ti-электродом на уровне 78-81 % при плотности тока 50 мА/см² незначительно уступает значениям порядка 85%, полученным в [139]. Далее электродный материал будет испытан в качестве катода ВБИТ в гальваностатическом режиме при плотности тока 50 мА/см².

Для оценки работы водородно-бромной проточной редокс-батареи были рассчитаны также коэффициенты использования редокс-емкости электролита (*CU*) (рис. 4.28а) и энергии (*EU*) (рис. 4.28б) для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см².



Рис. 4.28. (а) Зависимость коэффициентов использования редокс-емкости CU и энергии EU водородно-бромной проточной батареи с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом от номера цикла; (б) зависимость коэффициента использования редокс-емкости от времени циклирования для плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см². Площадь МЭБ 4 см².

На рис. 4.28а представлены зависимости коэффициентов использования редокс-емкости и энергии от номера цикла, а на рис. 4.28б зависимость редоксемкости от времени заряд-разрядных испытания ПРБ для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см². Для всех плотностей тока эти характеристики падают с увеличением номера цикла (рис. 4.28а) – особенно резко при токе 25 мА/см², что можно объяснить постепенным уменьшением суммарной редокс-емкости католита абсорбции бромсодержащих за счет В начале каждого пикла частиц конструкционными элементами ячейки (этот эффект особенно силен при наименьшем пропускаемом токе, т.е. при наибольшей длительности процесса циклирования при 25 мА/см²). Влияние омических потерь возрастает с увеличением тока, что объясняет более высокие значения параметров цикла на рис. 4.28а для тока 50 мА/см² по сравнению с более сильным током. В результате комбинированного влияния обоих факторов наибольшие величины параметров на рис. 4.28а достигаются для промежуточной величины тока 50 мА/см². Наклоны зависимости CU(t) на рис. 4.286 для различных плотностей тока принимают следующие значения: -5 для 75 мА/см², -2 для 50 мА/см², - 9 для 25 мА/см², т.е. меняются немонотонно с величиной плотности тока. Из этих данных можно

сделать вывод, что абсорбция брома компонентами установки носит (по крайней мере, частично) обратимый характер и сложным образом зависит от состава окружающего электролита и скорости нарастания/спада концентрации молекул Br₂ в нем.

Вывод:

IrO₂/TiO₂/Ti-электрод, нанесенный на поверхность титанового войлока, способен работать в качестве катода водородно-бромной ПРБ, давая величины коэффициентов использования редокс-емкости и энергии на уровне 95 и 75% при плотности тока 50 мA/см²[140]. При такой плотности тока имеет место наиболее эффективный компромисс между двумя противоположными тенденциями: ростом отношения зарядов с повышением плотности заряд/разрядного тока и увеличением падения напряжения за счет сопротивления ячейки. Основная характеристика заряд-разрядного цикла ячейки – его энергоэффективность – в интервале токов 25- 75 мA/см^2 находится на уровне 72-81%, с максимумом, приходящимся на 50 мA/см². Максимальное значение энергоэффективности заряд-разрядного цикла водороднобромной ПРБ с IrO₂/TiO₂/Ti-электродом на уровне 78-81 % при плотности тока 50 мА/см² незначительно уступает значениям (порядка 85%), полученным в работе [139]. Наилучшие результаты отношения средних напряжений при токе 25 мА/см² (порядка 90 %) близки к рекордным значениям, полученным в работе [25]. Для плотностей тока 50-75 мА/см² значения фарадеевской эффективности (отношения зарядов разряда и заряжения) принимает значения 90-97%, аналогичные полученным в работе [139]. Падение коэффициента использования емкости от цикла к циклу в МЭБе исследованного состава обусловлено абсорбцией молекулярного брома компонентами ячейки, контактирующими с электролитом; в цитируемых выше работах этот процесс был подавлен за счет использования большого избытка бромид-аниона по сравнению с генерируемым молекулярным бромом, который в этом случае превращается в трибромид-анион.

4.6 Мембранно-электродный блок: Pt-C/GP-IEM 103/ IrO₂/TiO₂/Ti. Реализация водородно-броматного источника тока

В данном подразделе приведены результаты циклических испытаний ВБИТ с IrO₂/TiO₂/Ti-электродом на положительном полуэлементе. На рис. 4.29а показана зависимость напряжения от количества эквивалентов пропущенного заряда в ходе первого цикла. В начале зарядного процесса вплоть до прохождения через ячейку 1 эквивалента заряда бромид-анион Br⁻ окисляется до Br₂. При этом до тех пор, пока в растворе есть ионы бромида, согласно [55] будут образовываться ионы Br₃⁻, интенсивное поглощение света которыми не позволяет наблюдать отдельную полосу поглощения Br₂ (около 394 нм) на рис. 4.29в.

Для нахождения концентрации брома при различных пропущенных зарядах во время этой стадии процесса заряжения проводилась обработка спектров католита согласно процедуре [55] для выделения из суммарных спектров вклада за счет поглощения молекулярным бромом. Результаты представлены на рис. 4.29д для зависимости нормированной концентрации брома от пропущенного заряда (в единицах заряда одного эквивалента: Q / Q_{1e}).

В согласии с результатами [55] концентрация брома внутри начальной области стадии заряда ($0 < Q < Q_{eq}$) возрастает с зарядом Q, причем практически все атомы брома в начальном растворе переходят в молекулярный бром после пропускания 1 эквивалента заряда ($Q = Q_{1e}$).

Соответственно, при приближении к 1 эквиваленту заряда концентрация бромид-иона в растворе становится очень низкой, так что и концентрация трибромид-иона начинает резко падать. В результате на рис. 4.29в при этом заряжении становится видимой полоса поглощения брома (коэффициент экстинкции при 394 нм равен 175 М⁻¹ см⁻¹, свидетельствуя о полном преобразовании к этому моменту Br⁻ в Br₂, причем концентрация атомов брома в форме Br₂ (рис. 4.29д) становится близкой к ее начальному значению перед началом стадии заряда (сернокислый раствор HBr).

При дальнейшем пропускании заряда (Q > Q_{eq}) концентрация брома уменьшается (рис. 4.29д), как видно на UV-Vis спектрах (рис. 4.29в) вплоть до конца заряжения ВБИТ. Однако скорость расходования брома (т.е. его превращения

в кислородосодержащие формы) по мере пропускания заряда существенно медленнее, чем в случае использования углеродного катода, см. рис. 4.20б. Наиболее вероятным объяснением этого наблюдения является больший расход пропускаемого заряда на побочный процесс окисления воды в этой области потенциалов вследствие того, что на оксидном электроде перенапряжение реакции выделения кислорода ниже, чем на углеродном. Прямым следствием этого также можно считать отсутствие роста напряжения после пропускания 8 эквивалентов заряда (вместо шести): побочный процесс электролиза воды с выделением O₂ становится потенциалопределяющим без характерной ступени на кривой U(t), как это имело место на углеродном электроде (рис. 4.20а).

При достижении напряжения ячейки 1.63 В с пропусканием 8 эквивалентов заряда зарядный ток был переключен на разрядный. В момент переключения (окончание зарядного полуцикла) на спектрах рис. 4.29в детектируется остаточное количество брома (0.02 C_{tot}), тогда как при использовании углеродного катода по данным операндо-спектрофотометрии весь бром был «выработан» уже после пропускания примерно 3-х эквивалентов заряда (рис. 4.20б).

Данные, соответствующие стадии разряда ВБИТ с металло-оксидным катодом, представлены на рис. 4.296,г,е, причем заряд-разрядного полуцикла на них отсчитывается от 0 в момент переключения заряд-разряд. При пропускании от 0 до 2.6 эквивалентов заряда наблюдается плато напряжения, отвечающее 1.43 В (рис. 4.296). При этом на спектрах (рис. 4.29г) наблюдается монотонное увеличение интенсивности полосы поглощения брома. Изменение концентрации брома в зависимости от пропущенного заряда показано на рис. 4.29е. Видно, что максимальная концентрация брома при разряде (чуть более 46% при заряде Q, примерно равном 2.94 Q_{eq}) оказывается существенно ниже меньше, чем на стадии заряжения (почти 100%, рис. 4.29д) и, соответственно, чем суммарная концентрация атомов брома в начальном растворе бромида. Отметим, что при этом пропущенном заряде потенциал катода (рис. 4.29б) все еще слишком высок для перехода брома в бромид-анион, т.е. компоненты Br⁻ и Br₃⁻ отсутствуют. Термодинамические расчеты главы 3 и экспериментальные данные на ячейке с
углеродным катодом (рис. 4.20б) свидетельствуют, что при разряде броматного католита в кислой среде существует момент, когда весь исходно содержащийся практически бромат количественно переходит В молекулярный бром. Следовательно, полученные данные свидетельствуют о том, что к моменту достижения максимальной концентрации брома (рис. 4.20е) суммарное содержание атомов брома в растворе составляло порядка 0.46 · C_{tot}. Далее (по мере протекания разрядного тока с ростом пропущенного заряда) следует переход от накопления в системе брома к его исчерпанию (рис. 4.29e) – с образованием Br⁻ посредством электровосстановления Br2. Снижение концентрации брома сопровождается вначале увеличением также концентрации трибромид-аниона (см. спектры раствора на рис. 4.29г), затем его концентрация проходит через максимум при пропускании заряда Q, примерно равного 3.2 Q_{1e}, что отвечает средней степени окисления атомов Br около – 0.5. На момент завершения электролиза в растворе присутствуют небольшие количества Br₂ (порядка 0.02 C_{tot}), а также трибромиданиона, поглощение которого хорошо видно на спектрах (рис. 4.29г) из-за высокого коэффициента экстинкции. Резкий спад напряжения на завершающем этапе разряда (от 3.5 эквивалентов заряда до окончания) обусловлен исчерпанием в католите всех окисленных соединений брома и является критерием завершения процесса разряда.



Рис. 4.29. Заряд-разрядные кривые ВБИТ с $IrO_2/TiO_2/Ti-катодом$ и эволюция спектров католита: (а,б) зависимость напряжения на ячейке (U) от числа пропущенных эквивалентов заряда: Q / Q_{eq}: (а) зарядная кривая: гальваностатический режим при токе +0.05 A/cm², начальный состав католита, подаваемого на положительный электрод: 0.3 M HBr + 3 M H₂SO₄, скорость прокачки: 30 мл/мин, отрицательный электрод открыт на атмосферу; (б) разрядная кривая: гальваностатический режим при токе - 0.05 A/cm². Начальный состав католита, подаваемого на положительный электрод открыт на атмосферу; (б) разрядная кривая: гальваностатический режим при токе - 0.05 A/cm². Начальный состав католита, подаваемого на положительный электрод подается водород со скоростью 10 мл/мин; (в,г) серия спектров раствора католита: (в) в процессе заряжения; (г) в процессе разряжения; (д,е) эволюция нормированной концентрации брома, т.е. 2 C(Br₂) / C_{tot} : (д) в процессе заряжения, (е) в процессе разряжения. Площадь МЭБ: 4 см².

Следует отметить, что величина заряда на заключительном этапе разряда – от максимума концентрации брома до его исчезновения (Q / Q_{eq} = 0.79) существенно превышает заряд для восстановления этого количества брома (0.46), тогда как напряжение ячейки лежит в области 1.0 - 1.2 В, что исключает побочные реакции. Поэтому можно сделать вывод, что в этой области происходит восстановление не только Br₂, но и других Br-содержащих компонентов электролита – видимо, с положительными степенями окисления. Например, указанное выше превышение (0.79 – 0.46 = 0.33) могло бы быть обусловлено присутствием в растворе HBrO с концентрацией 0.11 С_{tot} для максимума концентрации брома, что означало бы C(Br⁻) = 0.57 в конце первого цикла. Эта величина хорошо согласуется с максимальной концентрацией брома для процесса заряда во втором цикле (0.58, см. ниже), а также с зарядом для окисления бромида до брома для этого процесса (около 0.6). Остальной дисбаланс по атомам брома в системе в интервале времени между максимумами концентрации брома на стадиях заряда и разряда (около 0.4 C_{tot}) связан, видимо, с его необратимыми потерями во время первого цикла – например, с насыщением бромом и/или бромированием конструкционных материалов ячейки и др.

Таким образом, можно сделать вывод из сравнения рис. 4.29в и 4.29г о качественном сходстве эволюций состава электролита (в противоположных направлениях) при заряде и разряде ВБИТ с IrO₂/TiO₂/Ti положительным электродом.

Эти результаты отличаются от полученных нами ранее на слабоактивных углеродных электродах (рис. 4.20б) [141]. При заряжении ВБИТ с углеродным катодом в интервале зарядов от 0 до 1 эквивалента наблюдается (как и на рис. 4.29д для оксидного электрода) практически полное электрохимическое преобразование из бромид-ионов в бром. При дальнейшем повышении заряда на углеродном электроде наблюдается примерно столь же резкий спад концентрации брома за счет его превращения в кислородсодержащие соединения – до его малой концентрации при 2 эквивалентах заряда и практически полного исчезновения в области зарядов выше 3 эквивалентов (тогда как значительная концентрация брома при оксидном

электроде сохраняется во всем этом интервале зарядов). В той же области зарядов (с 3 до 8.2 эквивалентов) при углеродном электроде на спектрах наблюдается кислота HBrO, которая представляет собой промежуточный продукт при окислении Br₂ в BrO₃⁻. Следовательно, подтверждается, что в процессе эволюции состава участвуют электролита время электролиза разные бромсодержащие BO интермедиаты в зависимости от материала положительного электрода. Можно также сделать вывод, что и электроокисление бромид-иона протекает для изученных материалов электрода посредством различных реакций двух бромсодержащих частиц.

На рис. 4.30 представлены результаты циклических испытаний ВБИТ с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом в гальваностатическом режиме (диапазон напряжений: 04 – 1.63 В). Сопоставляя кривые, полученные при циклических испытаниях с обсуждавшимися ранее данными для первого цикла (рис. 4.29), можно сделать вывод, что все последующие заряд-разрядные кривые имеют аналогичный вид. Помимо зависимости напряжения от времени (рис 4.30 а) в ходе измерений также регистрировались спектры католита, которые обрабатывались (для интервалов заряда, в которых средняя степень окисления атомов брома была отрицательной) посредством той же процедуры [55], что и спектры для первого цикла.

Результаты представлены на рис. 4.306 в виде зависимости относительного количества атомов брома в составе молекул Br₂, т.е. 2 C(Br₂) / C_{tot} от времени. Характер этой зависимости в целом одинаков для 10 проведенных циклов: в начале каждого зарядного полуцикла рост концентрации брома близок к линейной зависимости, тогда как после достижения максимального значения ее спад подчиняется более сложной закономерности (сначала быстрое изменение, которое потом становится более медленным, см. также рис. 4.29д). Это говорит об опосредованном переносе электронов между катодом и соединениями брома: роль кинетической преобразования химических стадий В схеме брома В кислородсодержащие анионы здесь явно выше, чем в случае использования углеродного катода. Начальный участок разрядной кривой концентрация брома – заряд также существенно нелинеен – в отличие от картины, наблюдавшейся при

использовании углеродного катода (рис. 4.20б). В сочетании с более высоким значением напряжения этапов разряда по сравнению с углеродными катодами это позволяет говорить о каталитическом эффекте реакции электровосстановления бромата на IrO₂/TiO₂/Ti -электроде, отличном от механизма редокс-медиаторного катализа, описанного в работах [1, 39, 40].



Рис. 4.30. (а) Заряд-разрядные кривые ВБИТ с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом и (б) график отношения количества атомов брома в виде Br₂ к общему количеству атомов брома в системе от времени, остальные экспериментальные условия указаны в подписи рис. 4.29.

В табл. 4.8 представлены следующие данные по циклированию ВБИТ. Как и в экспериментах на ячейке с углеродным катодом, снижение величин Q_{ch} , Q_{disch} , а также Q_{disch}/Q_{tot} от цикла к циклу связано, видимо, с абсорбцией брома полимерными материалами, из которых состоят линии циркуляции электролита (PFA), а также контактирующие с электролитом детали насоса [142-144], а также рамки-ограничители потока в конструкции ячейки. Однако, помимо «абсорбционной» составляющей фарадеевских потерь на $IrO_2/TiO_2/Ti-электроде$ существенно возрастает вклад потерь, связанных со снижением перенапряжения реакции выделения кислорода. Более интенсивное прохождение этой побочной реакции приводит к уменьшению доли тока на Вг-содержащие процессы, что заметно сказывается на величине кулоновской эффективности заряд-разрядного цикла: она в среднем снижается с 65 на углеродном катоде до 44% на оксидном. Больший заряд, затрачиваемый на этом электроде на кислородную реакцию, отражается и на форме кривой: концентрация брома – пропущенный заряд для зарядного полуцикла (рис. 4.29д и 4.30б), а именно на постепенном уменьшении наклона этой кривой во второй половине этой стадии.

Таблица 4.8. Характеристики заряд-разрядного цикла ВБИТ с IrO₂/TiO₂/Ti-катодом по данным рис. 4.30.

N⁰	Q _{ch} ·10 ³ , Кл	Q _{disch} ·10 ³ , Кл	U _{ch} , B	U_{disch} , B	η _U , %	η _Q , %	η _E , %	$c_{max.ch}$ (Br ₂)/c _{tot}	$\frac{c_{max.disch}}{(Br_2)/c_{tot}}$	CU, %
1	1.15	0.50	1.53	1.34	87	43	37	1.00	0.46	58
2	0.81	0.38	1.57	1.32	84	47	39	0.57	0.39	44
3	0.68	0.32	1.57	1.31	83	47	39	0.52	0.34	37
4	0.74	0.32	1.59	1.31	82	43	35	0.44	0.33	36
5	0.68	0.29	1.59	1.30	82	43	35	0.44	0.31	33
6	0.60	0.26	1.59	1.30	82	43	35	0.42	0.30	29
7	0.53	0.23	1.59	1.29	81	41	33	0.36	0.27	29
8	0.49	0.20	1.59	1.28	80	41	33	0.33	0.25	24
9	0.40	0.17	1.58	1.27	80	42	34	0.28	0.23	20
10	0.30	0.14	1.58	1.23	78	47	37	0.25	0.22	16

С другой стороны, по сравнению с заряд-разрядными характеристиками ВБИТ на углеродных электродах [141] на $IrO_2/TiO_2/Ti$ -электроде на этапе разряда наблюдалось более высокое напряжение, что позволило значительно повысить показатель η_U (табл. 4.8). По сравнению с данными, полученными на углеродных электродах, источник тока с $IrO_2/TiO_2/Ti$ -электродом (табл. 4.8) показывает стабильные значения отношений зарядов для стадий заряда и разряда, отношение

средних напряжений для стадий заряда и разряда, а также энергоэффективности заряд-разрядных циклов ВБИТ.

На рис. 4.31 представлены результаты исследования стабильности IrO₂/TiO₂/Ti -электрода методом ЦВА до и после циклических испытаний, а также сопротивления ячейки, рассчитанному по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный.



Рис. 4.31. Исследование характеристик H₂-BrO₃⁻ источника тока с IrO₂/TiO₂/Tiкатодом до и после циклических заряд-разрядных испытаний: (а) Циклическая вольтамперометрия H₂-BrO₃⁻ - источника тока до(1) и после (2) циклирования, через катод пропускали 3 M H₂SO₄, через анод – 0.5 л/ч H₂, скорость развертки 20 мB/с, 3-й цикл; (б) сопротивление ячейки, рассчитанное по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный по данным рис.4.30а.

Рис. 4.31а свидетельствует о том, что площадь поверхности электрода после заряд-разрядных испытаний практически не изменилась по сравнению с ее состоянием до испытаний, что говорит о коррозионной устойчивости IrO₂/TiO₂/Ti - электрода. На рис. 4.316 представлены результаты определения сопротивления ячейки по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный. Постоянство этой характеристики для ячейки с металло-оксидным электродом (в отличие от углеродного электрода, рис. 4.22) также указывает на существенно возросшую деградационную стабильность материала положительного электрода при зарядразрядных испытаниях.

Заключение к главе 4

В настоящей главе исследована возможность заряда в средах с различными величинами pH раствора. В ходе электрохимического окисления бромид-иона до бромат-иона в щелочной и нейтральной средах достигнуты плотности тока, соответственно, 16 и 18 мА/см²; основным интермедиатом процесса является гипобромит-анион, а в составе конечных продуктов зарегистирировано также наличие пербромат-аниона. Установлено, что возможность осуществления разрядного полуцикла в этих средах отсутствует: даже при существенном смещении потенциала в отрицательную сторону относительно равновесного ток в обратном направлении не протекает. Таким образом, заряд-разрядный цикл ВБИТ осуществим только в кислых средах.

Сравнение хода экспериментальных зависимостей U(Q) в интервале зарядов, когда образование бромат-ионов еще не началось (при заряжении), или он полностью исчерпан (при разряде), полностью совпадает с расчетным, исправленным на омическое падение напряжения. Основные фарадеевские потери при циклировании ВБИТ: побочная реакция выделения кислорода, потери бромсодержащего электролита и окисление электродного материала.

Оптимизирована плотность тока, снимаемая с углеродного электрода: за счет замены углеродной бумаги Toray EC-TP1-120 на Sigracet 39AA увеличили плотность тока с 35 мA/см² до 75 мA/см². Был также подобран состав электролита 0.3 M NaBrO₃ + 3 M H₂SO₄ для получения лучших характеристик заряд-разрядного цикла BБИТ.

Выявлено, что снижение отношения зарядов для стадий заряда и разряда, отношения средних напряжений для стадий заряда и разряда, а также энергоэффективностей заряд-разрядных циклов при испытании ВБИТ связано прежде всего с деградацией материала положительного электрода. Кроме того, за счет кроссовера бромсодержащих частиц через протонообменную мембрану количество электроактивных частиц католита уменьшается на 3 %.

Изготовлен IrO₂/TiO₂/Ti–электрод, а также исследованы морфология, фазовый и количественный состав покрытия этого электродного материала

методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. Изготовленный материал был протестирован прежде всего в составе водородно-бромного источника тока для оптимизации снимаемой плотности тока с IrO₂/TiO₂/Ti–электрода. Установлено, что IrO₂/TiO₂/Ti-электрод, нанесенный на поверхность титанового войлока, способен работать в качестве катода водородно-бромной проточной редокс-батареи, давая величины коэффициентов использования редокс-емкости (CU) и энергии (EU) на уровнях, соответственно, 95 и 75% при плотности тока 50 мА/см².

IrO₂/TiO₂/Ti–электрод был протестирован также в составе ВБИТ. По результатам циклической вольтамперометрии и измерений сопротивления ячейки, которое рассчитано по скачку напряжения при смене зарядного тока на разрядный, а также данных для серии из 10 заряд-разрядных циклов IrO₂/TiO₂/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 IrO₂/TiO₂/Ti-электроде, отличный на OT описанного ранее автокаталитического редокс-медиаторного катализа. Благодаря этому эффективность заряд-разрядного цикла по напряжению удалось повысить с 68 до 82%.

По результатам, изложенным в этой главе, опубликованы работы [140, 141].

Глава 5. Кроссовер компонентов броматного электролита через перфторированные сульфокатионобменные мембраны

В связи с тем, что в ходе циклических заряд-разрядных испытаний ВБИТ происходит уменьшение содержания бромсодержащих частиц в сернокислом электролите, в данной главе решался вопрос определения интенсивности кроссовера компонентов бромсодержащего электролита (Br⁻ и Br₂) через перфторированные сульфокатионообменные мембраны. Исследование транспорта бромид-иона и брома обусловлено тем, что восстановление бромат-ионов протекает согласно ЕС"-механизму, в котором на электроде участвует редокс-пара бром/бромид.

В настоящей главе описано применение нового подхода к измерению коэффициента диффузии редокс-активного вещества и его коэффициента распределения на границе мембрана/раствор. Метод основан на непосредственном измерении плотности диффузионного потока исследуемого компонента через мембрану, закрепленную механически на поверхности компактного (непористого) электрода. Подобные модифицированные электроды (с покрытой пленкой поверхностью) используются в аналитической практике - в основном в составе сенсора Кларка [145-148], в котором прижатая к электроду пленка стандартизирует массоперенос анализируемого компонента, обеспечивая воспроизводимость его амперометрического определения. Применительно к анализу проницаемости ионообменных мембран в отношении электроактивных компонентов в растворе такой подход впервые применен нами [149].

В настоящей главе рассмотрены теоретические основы метода и его приложение к исследованию бромид-аниона и брома через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в сернокислых растворах, содержащих различное количество брома для мембраны Nafion 212 и одинаковую концентрацию бромистоводородной кислоты для мембран различной толщины.

5.1 Теоретические основы метода измерения коэффициента диффузии электроактивного компонента через ионообменную мембрану

Рассматривается электрод вышеописанной конструкции (рис. 5.1) в форме круглого диска с прижатой к нему мембраной, погруженный в раствор электролита, который содержит компонент А концентрации с₀, способный при надлежащем выборе потенциала электрода подвергаться быстрому и необратимому превращению на границе раздела мембрана/электрод, например, окислению с переносом п электронов между частицей компонента А и электродом.



Рис. 5.1. Фотография (слева) и схема рабочего электрода (справа) для измерения параметров транспорта в ионообменных мембранах в разобранном и собранном видах, использованного для проведения измерений. Цифрами показаны: 1 – токоподвод; 2 – корпус; 3 – фиксатор мембраны; 4 – крышка; 5 – платиновый стержень; 6 – уплотнительная/ограничительная шайба; 7 – мембрана.

Предполагается, что радиус поверхности электрода намного больше, чем толщина мембраны. В этом случае на основной части поверхности реализуется одномерное распределение концентрации компонента А внутри мембраны вдоль одной пространственной переменной *x*, направленной по нормали к границе электрод/мембрана. На рис. 5.2 показаны концентрационные профили компонента А внутри мембраны и на границе мембрана/раствор в различные моменты времени.

До момента t = 0 ток равен нулю, и система находится в равновесном состоянии, т.е. концентрация компонента А одинакова во всех точках мембраны:

$$c(x,t) = c_m$$
 при $0 < x < L, t \le 0$ (5.1)

где x = 0 отвечает границе мембрана/электрод, а x = L – границе мембрана/раствор, причем отношение концентраций в мембране и в растворе удовлетворяет условию:

$$c_m/c_0 = K, (5.2)$$

где *К* – константа межфазного равновесия для этого компонента.

При t = 0 потенциал изменяется скачком до значения, при котором компонент A реагирует на электроде настолько быстро, что его концентрация на границе мембрана/электрод становится равной нулю, и это условие сохраняется в течение всего последующего периода времени:

$$c(0,t) = 0$$
 при $t \ge 0$ (5.3)

В результате распределение концентрации компонента А внутри мембраны c(x,t) претерпевает изменение во времени по сравнению с его начальной формой при t = 0. Предполагается, однако, что благодаря интенсивному перемешиванию раствора и большей величине коэффициента диффузии компонента А в нем, концентрация компонента А в растворе у поверхности мембраны остается равной таковой в объеме раствора, c_0 , а благодаря быстрому межфазному обмену между раствором и мембраной сохраняется и концентрация внутри мембраны у границы с раствором:

$$c(L,t) = c_m = K \cdot c_0 \quad \text{при } t > 0 \tag{5.4}$$

Если компонент А является *коионом*, то его концентрация внутри мембраны (в частности, c_m) намного ниже, чем концентрация противоионов, которая определяется концентрацией заряженных ионогенных групп мембраны. Благодаря этому противоионы играют роль *фонового электролита*, избыток которого по сравнению с компонентом А приводит к подавлению миграционного вклада в его плотность потока j_A , так что основную роль в его транспорте играет диффузионный перенос: $j_A = -D dc/dx$, где D - коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны. В результате нестационарное распределение его концентрации внутри мембраны описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{при } 0 < x < L, \ t > 0$$
(5.5)

с начальным условием (5.1), при t = 0 и граничными условиями (5.3) и (5.4) около границ мембраны со стороны электрода и раствора.



Рис. 5.2. Слева: концентрационные профили компонента А внутри мембраны и на границе мембрана/раствор в различные моменты времени c(x,t). Справа: токовый транзиент I(t) за счет электрохимического преобразования А на границе раздела мембрана/электрод при x = 0; I_{ss} – стационарный ток.

Такая же формулировка справедлива для концентрации растворенного электроактивного компонента, если он является незаряженной частицей.

На рис. 5.1 качественно показана эволюция профиля концентрации и токового транзиента во времени. В течение начального интервала времени ($t \ll L^2/D$) толщина нестационарного диффузионного слоя δ мала по сравнению с толщиной мембраны: $\delta \sim (Dt)^{1/2} \ll L$. В этом случае распределение концентрации c(x,t) близко к результату Коттрелла [150] для скачка концентрации на границе полубесконечного пространства ($0 < x < \infty$), так что ток изменяется пропорционально $t^{-1/2}$ (уравнение Коттрелла):

$$I(t) \cong CC \cdot t^{-1/2} \tag{5.6}$$

где

$$CC = nFSKc_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}}.$$
(5.7)

При больших временах ($t \gg L^2/D$) профиль концентрации приближается к линейному, а ток – к своему стационарному значению I_{SSP} :

$$I_{ss} = nFSDK\frac{c_0}{L} = kc_0, \tag{5.8}$$

где S – площадь электрода, n – количество электронов, участвующих в необратимой электрохимической реакции преобразования A в окисленную или восстановленную форму.

Рассматривая (5.7) и (5.8) как систему уравнений относительно *D* и *K*, найдем выражение для них:

$$D = \left(\frac{I_{ss} \cdot L}{\pi^{1/2} CC}\right)^2 \tag{5.9}$$

$$K = \frac{\pi \cdot CC^2}{nFS \cdot I_{ss} \cdot L \cdot c_0}$$
(5.10)

Следовательно, из различных участков одной хроноамперограммы с использованием (5.9) и (5.10) можно найти два параметра – коэффициент диффузии компонента А внутри мембраны *D* и константу его распределения между мембраной и раствором *K*.

5.2 Измерение транспортных характеристик мембран в отношении молекулярного брома

На рис. 5.3а показаны стационарные вольтамперограммы восстановления брома на покрытом мембраной электроде в контакте с сернокислым раствором Br₂ (концентрации указаны в легенде). Их измерение имело целью определить диапазон потенциалов, в котором восстановление брома на границе раздела электрод/мембрана идет в предельном диффузионном режиме. Для представленных кривых характерно резкое убывание тока в интервале от 0.9 до 0.8 В. В интервале потенциалов 0.8 - 0.5 В наблюдается плато предельного тока при стационарном

режиме. Зависимость тока плато I_{plateau} от концентрации брома показана на рис. 5.36, концентрация брома определялась спектрофотометрически.



Рис. 5.3. Результаты (а) стационарной вольтамперометрии для платинового электрода с диаметром 2 мм, покрытого мембраной Nafion 212, в 2 М серной кислоте при различных добавках Br_2 (концентрации указаны для каждой линии на рисунке); (б) Зависимость предельного диффузионного тока, найденного как ток плато $I_{plateau}$ на стационарных вольтамперограммах на рис. 5.2a, или как стационарный ток I_{ss} на хроноамперограммах на рис. 5.4a от концентрации Br_2 в растворе, а также прямая, иллюстрирующая пропорциональность тока $I_{plateau}$ концентрации Br_2 в растворе.

На основании этих результатов нестационарные измерения хроноамперограмм в режиме предельного диффузионного тока для количественного извлечения данных о параметрах D и K для молекулярного брома проводили при скачке потенциала от 1.1 В до 0.5 В по ХСЭ.

Результаты измерения токовых транзиентов восстановления брома представлены на рис. 5.4. Отметим, что токовые транзиенты I(t), полученные для концентраций 22.7 и 50.7 мМ, имеют два характерных участка – начальный монотонный спад тока с последующим (спустя примерно 10 с) выходом на стационарный ток I_{ss} , что соответствует теоретическому прогнозу в рамках принятой модели процесса (рис. 5.2). Величины полученных стационарных токов

 I_{ss} пропорциональны концентрации брома в объеме раствора, коэффициент пропорциональности k: $I_{ss} = k$ [Br₂], что согласуется с уравнением (8). Предельные диффузионные токи, полученные из данных стационарной вольтамперометрии I_{plateau}, несколько отклоняются от прямой $I_{ss} = k$ [Br₂]. Это можно связать с эффектом накопления в мембране брома, который может изменять физические свойства мембраны (набухание гидрофобных фрагментов при абсорбции молекул брома, экранирование ионогенных групп бромом в собственной фазе), также из-за появления комплекса Br₃⁻ в процессе восстановления Br₂ электроде до Br⁻[149].



Рис. 5.4. (а) Токовые транзиенты на платиновом электроде с диаметром 2 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2М серной кислотой с добавкой молекулярного брома (концентрации указаны в легенде) после скачка потенциала от 1.1 до 0.5 В; (б) Данные рис. 5.4а в координатах ($I \cdot t^{1/2}$) – lg t; коттрелловскому участку хроноамперограммы отвечает горизонтальная линия; (в) Данные рис. 5.4а в координатах lg*I* – lg*t*; коттрелловскому участку отвечает прямая линия с наклоном -¹/₂.

С целью извлечения из хроноамперометрических данных величин коттрелловского коэффициента СС, определенного формулой (5.6) и входящего в соотношения (9) и (10), токовые транзиенты рис. 5.4а перестроили в координатах (I·t^{0.5}) - lg t (рис. 5.4б), в которых горизонтальный участок на оси абсцисс от -1 до 0.5 соответствует коттрелловскому. Участки от -3 до -1 и от 0.5 до 1.5 отклоняются от горизонтального участка. Отклонение кривой от коттереловского участка при больших временах обусловлены постепенным переходом концентрационного профиля брома в мембране и проходящего тока от коттрелловского вида (5.6) к распределению концентрации мембраны стационарному по толщине И постоянному току (5.8). На малых временах отклонение транзиента OT коттрелловского поведения объясняется процессами, которые не учитывается Коттрелла [150]. На моделью рис. 5.4в представлены транзиенты в билогарифмических координатах, на которых также прослеживаются коттрелловские участки, имеющие в данных координатах наклон -1/2, а также горизонтальные участки при больших временах, отвечающие протеканию через электрод стационарного тока I_{ss} .

Результаты расчета *D* и *K* применительно к переносу брома при помощи уравнений (5.9) и (5.10) из хроноамперометрических данных рис. 5.4 приведены в таблице 5.1. Полученные величины *D* и *K* мало меняются, что дает право усреднить их для исследованного концентрационного диапазона, усредненные величины коэффициента диффузии брома и константы его распределения между мембраной и раствором равны $(4.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ см²/с и 3.24 ± 0.03 соответственно.

Таблица 5.1. Результаты стационарной вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии на платиновом электроде с диаметром 2 мм, покрытом мембраной Nafion 212, в контакте с 2М серной кислотой при различных добавках Br₂ (рис. 5.4a). Обработка данных измерений на основе уравнений (5.9) и (5.10).

[Вr ₂], мМ	б, мкм	I _{ss} , мкА	СС, мкА·с ^{0.5}	D·10 ⁶ , см²/с	K
22.7	50	18.4	81.1	0.42	3.27
50.7	50	42.9	183.6	0.44	3.21

5.3 Измерение транспортных характеристик мембран в отношении бромиданиона

На рис. 5.5а показаны стационарные вольтамперограммы окисления бромид-иона на покрытом мембранами различной толщины электроде в контакте с раствором 0.5M NaBr 2M H₂SO₄. Эти измерения проводились для определения окисление Br⁻ диапазона потенциалов, В котором границе на раздела электрод/мембрана идет в предельном диффузионном режиме. Для представленных кривых характерно резкое возрастание тока в интервале от 0.9 до 0.95 В. В. интервале потенциалов 1.0 - 1.1 В наблюдается плато предельного диффузионного тока. Зависимость тока плато І_{plateau} от толщины мембраны δ показана на рис. 5.56.



Рис. 5.5. (а) Стационарной вольтампероммы стеклоуглеродного электрода с диаметром 1 мм, покрытого мембранами различной толщины, при контакте с раствором 0.5M NaBr 2M H₂SO₄; (б) Зависимость тока плато I_{plateau} и стационарного тока I_{ss} от обратной толщины мембраны в растворе 0.5M NaBr 2M H₂SO₄.

На основании этих результатов нестационарные измерения хроноамперограмм в режиме предельного диффузионного тока для количественного извлечения данных о параметрах D и K для бромид-аниона проводили при скачке потенциала от 0.7 до 1.1 В.

Токовые транзиенты окисления бромид-ионов после наложения скачка потенциалов представлены на рис. 5.6. Заметим, что данные в координатах I(t), полученные для мембран разных толщин, имеют два характерных участка – монотонный спад в течение 10 с и выход на стационарный ток *I*_{ss} соответственно, что сходится с теоретическими представлениями, изложенными в предыдущем

разделе. Величины полученных стационарных токов I_{ss} хорошо согласуются со значениями предельных диффузионных токов $I_{plateau}$, полученных из рис. 5.5а, что подтверждается рис. 5.5б. Зависимость I_{ss} и $I_{plateau}$ пропорционально связаны с обратной толщиной мембраны согласно уравнению (5.8), что также видно из рис. 5.5б.



Рис. 5.6. (а) Токовые транзиенты после наложения скачка потенциала от 0.7 до 1.1 В на платиновом электроде с диаметром 1 мм, покрытом перфторированными сульфокатионобменными мембранами различной толщины, в контакте с раствором 0.5M NaBr 2M H₂SO₄; (б) Данные рис. 5.6a в координатах (I·t^{1/2}) – lg t; коттрелловскому участку хроноамперограммы отвечает горизонтальная линия; (в) Данные рис. 5.6a в координатах lg*I* – lg*t*; коттрелловскому участку отвечает прямая линия с наклоном -¹/₂.

На рис. 5.66 представлены токовые транзиенты в координатах ($I \cdot t^{1/2}$) – lg t, из горизонтальных участков в интервале от -1 до 0 по оси абсцисс извлекали коттрелловский коэффициент СС, определяемый формулой (5.6) и входящий в соотношения (9) и (10). Кривая в диапазоне от -3 до -1 и от 0 до 1.5 по оси абсцисс имеет участки, отличающиеся от горизонтальной прямой, т.е. от коттрелловской

зависимости. На малых временах отклонение транзиента от коттрелловского поведения объясняется процессами, которые не учитывается моделью Коттрелла [150]. Они связаны с существованием лакун между мембраной и электродом, заполненных электролитом, содержащем бромид-анион [149]. Оценка толщины лакун выполнена согласно закону Фарадея и предположению, что концентрация бромид-ионов в лакунах отвечает концентрации Br⁻ в растворе, позволяет дать оценку их толщины порядка 1 мкм [149]. Это заметно меньше толщины мембраны и примерно соответствует размеру частиц абразива, использованного для полировки поверхности электрода. Отклонения от горизонтали при сравнительно больших временах обусловлены постепенным переходом концентрационного профиля бромид-иона в мембране и проходящего тока от коттрелловского вида (5.6) к стационарному распределению концентрации по толщине мембраны и постоянному току (5.8). Рассмотрим данные зависимости тока от времени на рис. 5.6а в билогарифмических координатах (рис. 5.6в). Отметим прежде всего, что в области самых малых времен (ниже 10⁻² с) наблюдается постоянный ток, притом зависящий от толщины мембраны. Однако, выбивается из этой зависимости результат для мембраны Nafion XL, что может быть связано с добавлением армирующей перфторированной сетки В структуру данной сульфокатионообменной мембраны. В последующем интервале времени до начала коттрелловского участка с наклоном ¹/₂ (от 10⁻² до 1) на рис. 5.6в наблюдается резкий спад тока, в координатах ($I \cdot t^{1/2}$) – lg t в этой области наблюдаются пики, величины которых зависят от толщины мембраны. Их наличие связано с окислением раствора, который содержится в вышеописанных лакунах. Также на рис. 5.6в отчетливо виден коттрелловский участок, пропорциональный корню из времени по уравнению (5.9), а также горизонтальные участки, отвечающие протеканию через электрод стационарного тока Iss в интервале времени от нескольких секунд до окончания измерений.

Из данных хроноамперограмм на рис. 5.6 получены величины *I*_{ss} и *CC*, приведенные в Таблице 5.2, а также рассчитаны транспортные характеристики *D* и *К* для бромид-иона через перфторированные сульфокатионообменные мембраны

различной толщины. Разброс значений коэффициента диффузии и коэффициента распределения на границе мембрана/раствор бромид-иона можно связать с разнотолщинностью мембран в связи со спецификой производства(экструзия). Таким образом, средние значения D и K равны (2.94 ± 0.27) $\cdot 10^{-6}$ см²/с и 0.23 ± 0.02 соответственно, и хорошо коррелируют с ранее измеренными значениями этих параметров при исследованиях транспорта компонентов бром-бромидной редокспары через мембраны сходного типа: $D = 1.45 \cdot 10^{-6}$ см²/с, K = 0.29 [151-152]. Следует упомянуть, что количественное сопоставление наших результатов с этими работами невозможно, поскольку в них изучался трансмембранный перенос *брома* в присутствии высоких концентраций бромида с образованием *трибромид-аниона*, что приводило к неясности, какой из этих компонентов дает основной вклад в диффузию внутри мембраны.

Таблица 5.2. Результаты стационарной вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии на стеклоуглеродном электроде с диаметром 1 мм, покрытом мембранами различной толщины, в контакте с раствором 0.5M NaBr 2M H₂SO₄ (рис. 5.6а). Обработка данных измерений на основе уравнений (5.9) и (5.10).

Tun wawapanu	δ,	I _{ss} ,	CC,	$D \cdot 10^{6}$,	K	
тип мемораны	МКМ	мкА	мкА·с ^{0.5}	см ² /с		
Nafion 211	28	92.4	89.1	2.14	0.28	
Nafion XL	29	76.2	72.6	2.65	0.21	
Nafion 212	51	63.2	98.1	3.30	0.25	
GEC 103	78	30.6	82.2	2.48	0.24	
GEC 105	145	20.4	82.2	3.08	0.22	
Nafion 117	180	15.7	77.7	3.98	0.18	

Для наших исследований была выбрана система, где не возникает вопроса о диффундирующем компоненте раствора, для того чтобы установить количественные характеристики именно для этой частицы, поскольку при условии сохранения пермселективности они должны оставаться применимыми и при других составах внешнего раствора.

5.4 Определение вклада компонентов броматного электролита в кроссовер через ионообменные мембраны

Для определения вкладов бромид-иона и брома в кроссовер броматного электролита через перфторированные сульфокатионообменные мембраны в предыдущих разделах были определены коэффициенты диффузии и коэффициенты распределения частиц на границе мембрана/раствор. Оценить отношение потоков брома и бромид-иона через мембрану можно, используя первый закон Фика и уравнение (5.4), которое связывает концентрацию компонента А внутри мембраны с коэффициентом распределения К и концентрацией компонента А в растворе:

$$I = -D\frac{\partial\varphi}{\partial x} \approx -D\frac{c_m}{L} = -D\frac{Kc_0}{L}$$
(5.11)

Распишем потоки компонентов броматного электролита, т.е. Br2 и Br-:

$$J_{Br_2} = -D_{Br_2} \frac{K_{Br_2} \cdot c_{Br_2}}{L}$$
(5.12)

$$J_{Br^{-}} = -D_{Br^{-}} \frac{K_{Br^{-}} c_{Br^{-}}}{L}$$
(5.13)

В уравнениях (5.12) и (5.13) необходимо определиться с концентрациями бромид-иона и брома. Для определения максимально возможного потока через мембрану возьмем максимальные концентрации. Для бромид-иона максимальная концентрация, которую мы имеем в процессе работы ВБИТ в начале зарядразрядных испытаний, т.е. 0.3 М НВг. При протекании одного эквивалента заряда в процессе заряжения бромид-ион при пропускании одного эквивалента заряда полностью окисляется до брома, и его максимальная концентрация равна 0.15 М. Таким образом, отношение максимальных концентраций бромид-иона и брома во время заряд-разрядных испытаний ВБИТ равно 0.5.

Оценим отношение максимальных диффузионных потоков бромид-иона и брома через сульфокатионообменную мембрану во время заряд-разрядных испытаний ВБИТ, используя коэффициенты *D* и *K*, вычисленные в предыдущих разделах:

$$\frac{J_{Br_2}}{J_{Br^-}} = \frac{D_{Br_2} \cdot K_{Br_2} \cdot c_{Br_2}}{D_{Br^-} \cdot K_{Br^-} \cdot c_{Br^-}} = \frac{2.11 \cdot 10^{-7} \cdot 3.24 \cdot 1}{2.94 \cdot 10^{-6} \cdot 0.23 \cdot 2} \approx 0.5$$
(5.14)

Таким образом, что максимально возможные потоки брома и бромид-ионов через мембрану одинаковы. Следовательно, количество того или иного компонента,

проникающего кроссовером в пространство водородного анода, будет определяться длительностью контакта мембраны с электролитом, содержащим этот компонент. Проведенные в главе 4 испытания показывают, что пропускание одного эквивалента заряда на этапе заряжения полностью преобразует содержащийся в электролите бромид в бром, тогда как дальнейший процесс заряжения (еще 5 эквивалентов заряда) осуществляется в присутствии в электролите молекулярного брома и отсутствии бромид-аниона. Следовательно, подавляющую часть потерь элеткроактивного компонента электролита за счет кроссовера следует отнести на счет молекулярного брома.

Заключение к главе 5

Предложенный метод и использованная для обработки упрощенная физическая модель процесса продемонстрировали возможность получения воспроизводимых характеристик транспорта бромид-анионов и брома через сульфокатионообменную мембрану Nafion. Определены коэффициенты диффузии D и коэффициенты распределения частиц между мембраной и раствором электролита K бромид-ионов и брома равные $(2.94 \pm 0.27) \cdot 10^{-6}$ см²/с, 0.23 ± 0.02 и $(4.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$ см²/с и 3.24 ± 0.03 соответственно. Полученные данные согласуются с литературными данными [151].

В отличие от применявшихся для решения данной задачи двухкамерных ячеек и способов проведения измерений предложенный метод позволяет существенно упростить измерительную установку, а также снизить длительность измерений и размер исследуемого образца мембраны.

Оценили вклад компонентов броматного электролита в кроссовер через перфторированные сульфокатионообменные мембраны. Максимальные потоки бромид-ионов и брома одинаковы, однако бром является более коррозионноактивным агентом и приводит к деградации элементов ВБИТ. Таким образом, дальнейший прогресс перезаряжаемых источников тока с броматбромидным католитом связан с выбором составов католита и режимов разряда,

минимизирующих содержание молекулярного брома в ходе как зарядного, так и разрядного полуциклов.

По результатам, изложенным в этой главе, опубликована работа [149].

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 BrO⁻), +5 (образуется бромат-анион BrO₃⁻). 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 (рН) кардинальным образом меняет характер эволюции состава раствора в ходе элеткрохимического 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 мА/см². 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 – IrO₂/TiO₂/Ti - электроды для повышения ресурса броматного катода водородно-броматной проточной батареи. Для серии из 10 заряд-разрядных циклов в составе ячейки водородно-броматной батареи IrO₂/TiO₂/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 IrO₂/TiO₂/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 Br₂, а также коэффициенты их распределения на границе раздела мембрана-внешний раствор для перфторированных ионообменных мембран равны (2.9 ± 0.3) 10^{-6} см²/с, 0.23 ± 0.02 и (4.3 ± 0.1)· 10^{-7} см²/с и 3.24 ± 0.03 , соответственно.

5. Таким образом, полученные в ходе работы результаты испытаний водородноброматной батареи с углеродным и IrO₂/TiO₂/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.

Список литературы

1. Modestov A. D., Konev D. V., Antipov A. E., Vorotyntsev M. A. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? Journal of Solid State Electrochemistry// 2019. Vol. 23. P. 3075-3088.

2. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Yu.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC" mechanism. Theory for stationary 1D regime// Electrochimica Acta. 2015. 173. P. 779-795.

3. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E., Konev D.V. Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC") mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities// Pure and Applied Chemistry. 2017. Vol. 89. №10. P. 1429-1448.

4. Sutter J.D., Berlinger J., Ellis R. Obama: Climate agreement 'best chance we have' to save the planet [Электронный ресурс] // CNNentertainment: сайт. – 2015. – URL: https://edition.cnn.com/2015/12/12/world/global-climate-change-conference-vote/ (дата обращения: 30.03.2025).

5. Phillips S. Paris climate deal: Historic climate change agreement reached at COP21[Электронный ресурс]// ABC: сайт. – 2015. – URL:https://www.abc.net.au/news/2015-12-12/world-adopts-climate-deal-at-paris-talks/7023712?nw=0&r=Gallery (дата обращения: 30.03.2025).

6. Desa U.N. Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development [Электронный ресурс] // The Division for Sustainable Development Goals (DSDG) in the United Nations Department of Economic and Social Affairs (UNDESA): сайт. – 2015.

URL: https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld/
 publication# (дата обращения: 30.03.2025).

 Al-Dousari A., Al-Nassar W., Al-Hemoud A., Alsaleh A., Ramadan A., Al-Dousari N., Ahmed M. Solar and wind energy: challenges and solutions in desert regions// Energy.
 2019. Vol. 176. P. 184-194.

8. Berrada A., Loudiyi K. Gravity energy storage applications// In gravity energy storage/ ed. by Berrada A. Elsevier, 2019. P. 186-213. 9. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review// Journal of Applied Electrochemistry. 2011. Vol. 41. P. 1137-1164.

10. Rugolo J., Aziz M. Electricity storage for intermittent renewable sources// Energy & Environmental Science. 2012. Vol. 5. P. 7151-7161.

11. Добровольский Ю. А., Бушкова О. В., Астафьев Е. А. и др. Литий-ионные аккумуляторы для электротранспорта. М.: Центр компетенций НТИ ИПХФ РАН, 2019. 110 с.

12. Schlögl R. Sustainable energy systems: the strategic role of chemical energy conversion// Topics in Catalysis. 2016. Vol. 59. P. 772-786.

13. Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Lim T. M. Redox flow batteries for medium to large-scale energy storage // Electr. Transm. Distrib. Storage Syst., Woodhead Publishing Series in Energy. Cambridge, 2013. P. 398-441.

14. Ulaganathan M., Aravindan V., Yan Q. et al. Recent advances in all vanadium redox flow batteries // Advanced Materials Interfaces. 2016. Vol. 3. P. 1500309-1500330.

15. Soloweichik G. L. Flow batteries: current status and trends // Chemical Reviews. 2015. Vol. 115. P. 11533-11558.

16. Alotto P., Guarnieri M., Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014. Vol. 29. P. 325-335.

17. Global Vanadium Redox Battery (VRB) (All-vanadium redox flow batteries) market 2019 by manufacturers, regions, type and application, forecast to 2024 [Электронный pecypc] // Absolute reports Power&Energy: сайт. – 2015. – URL: https://www.absolutereports.com/global-vanadium-redox-battery-vrb-all-vanadium-redox-flow-batteries-market-13985469 (дата обращения: 30.03.2025).

18. Choi C., Kim S., Kim R., Choi Y., Kim S., Jung H.-Y., Yang J.H., Kim H.-T. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries// Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 69. P. 263-274.

19. Ulaganathan M., Aravindan V., Yan Q., Madhavi S., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M. Recent advancements in all-vanadium redox flow Batteries// Advanced Materials Interfaces. 2015. Vol. 3. №1. P. 1500309-1500331.

20. Rychcik M., Skyllas-Kazacos M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery// Journal of Power Sources. 1988. Vol. 22. P. 59-67.

21. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox battery: 300 studies// Journal of Power Sources. 2009. Vol. 189. P. 1212-1219.

22. Houser J., Pezeshki A., Clement J., Aaron D., Mench M.M. Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries// Journal of Power Sources. 2017. Vol. 351. P. 96-105.

23. Sun C.-N., Delnick F. M., Baggetto L., Veith G.M., Zawodzinski Jr. T.A. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries// Journal of Power Sources. 2014. Vol. 248. P. 560-564.

24. Bryans D., Amstutz V., Girault H.H., Berlouis L.E.A. Characterisation of a 200 kW/400 kWh vanadium redox flow battery// Batteries. 2018. № 4. 54-70.

25. Cho K.T., Ridgway P., Weber Z.A. et al. High performance hydrogen/bromine redox flow battery for grid-scale energy storage // Journal of the Electrochemical Society. 2012. Vol. 159. P. A1806-A1815.

26. Rajarathnam G.P., Vassallo A.M. Description of the Zn/Br RFB system// SpringerBriefs in Energy. 2016. P. 11-28.

27. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries. The McGraw-Hill Companies, 2002.P. 26-39.

28. The Future of Storage is Long [Электронный ресурс] // Primuspower: - 2025. -

URL: https://edition.cnn.com/2015/12/12/world/global-climate-change-conference-vote/ (дата обращения: 30.03.2025).

29. Beverskog B., Puigdomenech I. Revised pourbaix diagrams for zinc at 25–300 °C// Corrosion Science. 1997. Vol. 39. P. 107-114.

30. Takechi K., Kato Y., Hase Y. A highly concentrated catholyte based on a solvate ionic liquid for rechargeable flow batteries// Advanced Materials. 2015. Vol. 27. P. 2501-2506.
31. Livshits V., Ulus A., Peled E. High-power H₂/Br₂ fuel cell// Electrochemistry Communications. 2006. Vol. 8. P. 1358-1362.

32. Cho K.T., Albertus P., Battaglia V., Kojic A., Srinivasan V., Weber A.Z. Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage// Energy Technology. 2013. Vol. 1. №10. P. 596-608.

33. Energy storage: enstorage (Israel), partner of areva and schneider electric, is prensent at COP21[Электронный pecypc] // Israel Science Info: – 2015. – URL: https://www.israelscienceinfo.com/en/energie/stockage-de-lenergie-enstorage-israel-partenaire-dareva-et-de-schneider-electric-participe-a-cop21/ (дата обращения: 30.03.2025).

34. Tolmachev Yu.V. Hydrogen-halogen electrochemical cells: a review of applications and technologies// Russian Journal of Electrochemistry. 2014. Vol. 50. P. 301-316.

35. Modestov A.D., Andreev V.N., Antipov A.E., Petrov M.M. Novel aqueous zinchalogenate flow batteries as an offspring of zinc-air fuel cells for use in oxygen-deficient environment// Energy Technology. 2021. Vol. 9. P. 2100233-2100341.

Binder L., Metallic Negatives// Handbook of battery materials. Vol. 2. Completely revised and enlarged edition/ ed. by Daniel C., Besenhard J. O.: Wiley. 2010. P. 219-238.
 Mussini T., Longhi P. The Halogens. Bromine// Standard potentials in aqueous solutions. international union of pure and applied chemistry/ ed. Bard A.J, Parsons R., Jordan J. 1 ed. N.Y. Marcel Dekker Inc., 1985. P. 78-80.Tolmachev Y.V., Piatkivskyi A., 38. Ryzhov V.V., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion// Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. Vol. 19. P. 2711-2722.

39. Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E., Petrov M.M., Pichugov R.D., Vorotyntsev M.A. Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: Experimental study// Electrochimica Acta. 2018. 259. P. 655-663.

40. Modestov A.D., Konev D.V., Tripachev O.V., Antipov A.E., Tolmachev Y.V., Vorotynsev M.A. A hydrogen-bromate flow battery for air-deficient environments // Energy Technology. 2018. Vol. 6. №2. P. 242-245

41. Рыбакова А.Л., Спешилов И.О., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е. Влияние бромсвязывающего агента на характеристики водородно-броматной батареи// Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. 38. № 1. С. 106-108.

42. Speshilov I.O., Pichugov R.D., Loktionov P.A., Konev D.V., Petrov M.M., Rybakova A.L., Artemeva U.V., Karpenko K.A., Vereshchagin A.N., Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. Unraveling an interplay between factors affecting the performance of hydrogen-bromate fuel cell by operando monitoring methods// International Journal of Hydrogen Energy. 2024. Vol. 85. P. 88-96.

43. Ferro S., De Battisti A. The bromine electrode. Part I: Adsorption phenomena at polycrystalline platinum electrodes// Journal of Applied Electrochemistry. 2004. Vol. 34. №10. P. 981-987.

44. Ferro S., Orsan C., De Battisti A. The bromine electrode. Part II: reaction kinetics at polycrystalline Pt// Journal of Applied Electrochemistry. 2005. Vol. 35. №3. P. 273-278.

45. Ferro S. The bromine electrode Part III: reaction kinetics at highly boron-doped diamond electrodes// Journal of Applied Electrochemistry. 2005. Vol. 35. №3. P. 279-283.
46. Bergman H., Iourtchouk T., Rollin J. The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies// Journal of Applied Electrochemistry. 2011. Vol. 41. №9. P. 1109-1123.

47. Osuga T., Sugino K. Electrolytic production of bromates// Journal of the Electrochemical Society. 1957. Vol. 104. №7. P. 448-451.

48. Vacca A., Mascia M., Palmas S., Mais L., Rizzardini S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment// Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2013. Vol. 88. №12. P. 2244-2251.

49. Cettou P., Robertson P.M., Ibl N. On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate// Electrochimica Acta. 1984. Vol. 29. №7. P. 875-885.

50. Clovic O. Z., Krstajić N. V., Spasojević M. D. Formation of bromates at a RuO2/TiO2 titanium anode// Surface and Coatings Technology. 1988. Vol. 34. №2. P. 177-183.

51. Conway B.E., Phillips Y., Qian S. Y. Surface electrochemistry and kinetics of anodic bromine formation at platinum// Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1995. Vol. 91. №2. P. 283-293.

52. Xu J., Georgescu N. S., Scherson D. A. The oxidation of bromide on platinum electrodes in aqueous acidic solutions: electrochemical and in situ spectroscopic studies// Journal of the Electrochemical Society. 2014. Vol. 161. №6. P. 392-398.

53. Johnson D. C., Bruckenstein S. A ring-disk study of HOBr formation at platinum electrodes in $1.0M H_2SO_4//$ Journal of the Electrochemical Society. 1970. Vol. 117. No4. P. 460- 467.

54. Grgur B. N. Electrochemical oxidation of bromides on DSA/RuO_2 anode in the semi-industrial batch reactor for on-site water disinfection// Journal of the Electrochemical Society. 2019. Vol. 166. No 2. P. 50-61.

55. Petrov M.M., Loktionov P. A., Konev D. V., Antipov A. E., Astafiev E. A., Vorotyntsev M. A. Evolution of anolyte composition in the oxidative electrolysis of sodium bromide in a sulfuric acid medium// Russian Journal of Electrochemistry. 2018. Vol. 54. № 12. Р. 1233-1242. [Петров М.М., Локтионов П.А., Конев Д.В., Антипов А.Е., Астафьев Е.А., Воротынцев М.А. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе сернокислого раствора бромида натрия// Электрохимия. 2019. Т. 55. №1. С. 95-105.]

56. Mastragostino M., Gramellini C. Kinetic study of the electrochemical processes of the bromine/bromine aqueous system on vitreous carbon electrodes// Electrochimica Acta. 1985. Vol. 30. №3. P. 373-380.

57. Petrov M.M., Konev D.V., Kuznetsov V.V., Antipov A.E., Glazkov A.T., Vorotyntsev M.A. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition// Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. Vol. 836. P. 125-133.

58. Kelley C.M., Tartar H.V. On the system: bromine-water// Journal of the American Chemical Society. 2019. Vol. №78. P. 5752-5756.

59. Hill J.O., Worsley I.G., Hepler L.G. Calorimetric determination of the distribution coefficient and thermodynamic properties of bromine in water and carbon tetrachloride// The Journal of Physical Chemistry A. 1968. Vol. 72. P. 3695-3697.

60. Kelsall G.H., Welham N.J., Diaz M.A., Thermodynamics of Cl-H₂O, Br-H₂O, I-H₂O, Au-Cl-H₂O, Au-Br-H₂O and Au-I-H₂O systems at 298 K// Journal of Electroanalytical Chemistry. 1993. Vol. 361. P. 13-24.

61. Beckwith R.C., Wang T.X., Margerum D.W. Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis// Inorganic chemistry. 1996. Vol. 35. P. 995-1000.

62. Field R.J., Forsterling H.-D. On the oxybromine chemistry rate constants with cerium ions in the field-koros-noyes mechanism of the Belousov-Zhabotinskii reaction: the equilibrium $HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ = 2 BrO_2^* + H_2O//$ The Journal of Physical Chemistry A. 1986. Vol. 90. No21, P. 5400-5407.

63. Kshirsagar G., Field R. J., A kinetic and thermodynamic study of component processes in the equilibrium 5 HOBr= 2 Br₂+ BrO₃-+ 2 H₂O + H⁺// The Journal of Physical Chemistry. 1988. Vol. 92. No25. P. 7074-7079.

64. Gyorgyi L., Turanyi T., Field R.J. Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction// The Journal of Physical Chemistry A. 1990. Vol. 94. №18. P. 7162-7170.

65. Liebhafsky H.A. The equilibrium constant of the bromine hydrolysis and its variation with temperature// Journal of the American Chemical Society. 1934. Vol. 56. 3. 1500-1505.

66. Liebhafsky H.A. The hydrolysis of bromine. The hydration of the halogens. The mechanism of certain halogen reactions// Journal of the American Chemical Society. 1939. Vol. 61. P. 3513-3519.

67. Alves W.A., Téllez C.A., Sala S.O., Santos P.S., Faria R.B. Dissociation and rate of proton transfer of HXO_3 (X = Cl, Br) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy// Journal of Raman Spectroscopy. 2001. Vol. 32. P. 1032-1036.

68. Perry M.L., Saraidaridis J.D., Darling R. M. Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries// Current Opinion in Electrochemistry. 2020. Vol. 21. P. 311-318.

69. Saadi K., Nanikashvili P., Tatus-Portnoy Z., Hardisty S., Shokhen V., Zysler M., Zitoun D. Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery// Journal of Power Sources. 2019. Vol. 422. P. 84-91.

70. Darling R.M., Weber A.Z., Tucker M.C., Perry M.L. The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries// Journal of the Electrochemical Society. 2015. Vol. 163. P. A5014- A5024.

71. Oh K., Weber A. Z., Ju H. Study of bromine species crossover in H₂/Br₂ redox flow batteries// International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 3753-3766.

72. Shi Y., Wei Z., Liu H., Zhao J. Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes// Journal of Energy Storage. 2022. Vol. 50. P. 104171-104210.

73. Barton J.L., Brushett F.R. A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation// Batteries. 2019. Vol. 5. №1. P. 25-50.

74. Maurya S., Shin S.H., Lee J.Y., Kim Y., Moon S.H. Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery// RSC advance. 2016. Vol. 6. P. 5198-5204.

75. Peng S., Zhang L., Zhang C., Ding Y., Guo X., He G., Yu G. Gradient-distributed metal–organic framework–based porous membranes for nonaqueous redox flow batteries// Advanced Energy Materials. 2018. Vol. 8. P. 1802533-1802541.

76. Gvozdik N.A., Sanginov E.A., Abunaeva L.Z., Konev D.V., Usenko A.A., Novikova K.S., Dobrovolsky Y.A. A Composite membrane based on sulfonated polystyrene implanted in a stretched PTFE film for vanadium flow batteries// ChemPlusChem. 2020. Vol. 85. P. 2580-2585.

77. Leung P.K., Xu Q., Zhao T.S., Zeng L., Zhang C. Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion crossover for vanadium redox flow batteries// Electrochimica Acta. 2013. Vol. 105. P. 584-592.

78. Bukola S., Li Z., Zack J., Antunes C., Korzeniewski C., Teeter G., Pivovar B. Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity// Journal of Energy Chemistry. 2021. Vol. 59. P. 419-430.

79. Huang S.L., Yu H.F., Lin Y. S. Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications// Journal of Chemistry.
2017. Article ID 4590952.

80. Will F. G. Bromine diffusion through Nafion® perfluorinated ion exchange membranes// Journal of The Electrochemical Society. 1979. Vol. 126. №1. P. 36-43.

81. Park J. W., Wycisk R., Pintauro P. N. Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells// Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 490. P. 103-112.

82. Heintz A., Illenberger C. Diffusion coefficients of Br_2 in cation exchange membranes// Journal of Membrane Science. 1996. 113. 2 p. 175-181.

83. Yeo R., McBreen J. Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative hydrogen/halogen cells// Journal of the Electrochemical Society. 1979. Vol. 126. №10. P. 1682-1687.

84. Baldwin R.S. Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen-bromine cell environment [Электронный ресурс]// NASA TM. 1987. P. 89862. URL: https://ntrs.nasa.gov/citations/19870014285 (дата обращения: 25.03.2025)

85. Kimble M., White R. Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane// Journal of the Electrochemical Society. 1990. Vol. 137.P. 2510-2514.

86. Haug A.T., White R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane// Journal of the Electrochemical Society. 2000. Vol.147. P. 980-983.
87. Li W., Jing S., Wang S., Wang C., Xie X. Experimental investigation of expanded graphite/phenolic resin composite bipolar plate// International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. №36. P. 16240-16246.

88. Hermann A., Chaudhuri T., Spagnol P. Bipolar plates for PEM fuel cells: a review// International Journal of Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. P. 1297-1302.

89. Antunes R.A., Oliveira M.C.L., Ett G., Ett V. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review// International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 3632-3647.

90. Caglar B., Fischer P., Kauranen P., Karttunen M., Elsner P. Development of carbon nanotube and graphite filled polyphenylene sulfide based bipolar plates for all-vanadium redox flow batteries// Journal of Power Sources. 2014. Vol. 256. P. 88-95.

91. Satola B., Kirchner C.N., Komsiyska L., Wittstock G. Chemical stability of graphite-polypropylene bipolar plates for the vanadium redox flow battery at resting state// Journal of The Electrochemical Society. 2016. Vol. 163. №10. P. A2318-A2325.

92. Wang M., Woo K.D., Kim D.K., Lou T., Huang Z. Study on impregnation of polytetrafluoroethylene in graphite for use as fuel cell collector// International Journal of Hydrogen Energy. 2005. Vol. 30. №9. Vol. P. 1027-1030.

93. Du C., Ming P., Hou M., Fu J., Fu Y., Luo X., Shen Q., Shao Z., Yi B. The preparation technique optimization of epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells// Journal of Power Sources. 2010. Vol. 195. №16. P. 5312-5319.

94. Liao W., Zhang Y., Zhou X., Zhuang M., Guo D., Jiang F., Yu Q. Low-carboncontent composite bipolar plates: a novel design and its performance in vanadium redox flow batteries// Chemistry Select. 2019. Vol. 4. P. 2421-2427.

95. Kim K.H., Kim B.G., Lee D.G. Development of carbon composite bipolar plate (BP) for vanadium redox flow battery (VRFB)// Composite Structures. 2014. Vol. 109. №1. P. 253-259.

96. Nam S., Lee D., Lee D.G., Kim J. Nano carbon/fluoroelastomer composite bipolar plate for a vanadium redox flow battery (VRFB)// Composite Structures. 2017. Vol. 159.
P. 220-227.

97. Ruban E., Stepashkin A., Gvozdik N., Konev D., Kartashova N., Antipov A., Lyange M., Usenko A. Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates// Materials Today Communications. 2020. Vol. 26. P. 101967-101971.

98. Liu Z., Wang B., Yu L. Preparation and surface modification of PVDF-carbon felt composite bipolar plates for vanadium flow battery// Journal of Energy Chemistry. 2018.
27. №5. 1369-1375.
99. Satola B., Komsiyska L., Wittstock G. Bulk aging of graphite-polypropylene current collectors induced by electrochemical cycling in the positive electrolyte of vanadium redox flow batteries// Journal of The Electrochemical Society. 2017. Vol. 164. Vol. 12. P. A2566-A2572.

100. Rzeczkowski P., Krause B., Pötschke P. Characterization of highly filled PP/graphite composites for adhesive joining in fuel cell applications// Polymers. 2019. Vol. 11. №3. P. 462-477.

101. Petrov M.M., Pichugov R.D., Loktionov P.A., Antipov A.E., Usenko A.A., Konev D.V., Vorotyntsev M.A., Mintsev V.B. Test cell for membrane electrode assembly of the vanadium redox flow battery// Doklady Physical Chemistry. 2020. Vol. 491. P. 19-23.

102. Glazkov A.T., Antipov A.E., Konev D.V., Pichugov R.D., Petrov M.M., Kartashova N.V., Loktionov P.A., Averina Ju.M., Plotko I.I. Dataset of a vanadium redox flow battery 10 membrane-electrode assembly stack// Data in Brief. 2020. Vol. 31. P. 105840-105850.
103. Pavlović O.Ž., Krstajić N.V., Spasojević M.D. Formation of bromates at a RuO₂/TiO₂ titanium anode// Surface and Coatings Technology. 1988. Vol. 34. P. 177-183.
104. Forner-Cuenca A., Penn E.E., Oliveira A.M., Brushett F.R. Exploring the role of electrode microstructure on the performance of non-aqueous redox flow batteries// Journal of The Electrochemical Society. 2019. Vol. 166. P. A2230-A2241.

105. Istakova O.I., Konev D.V., Tolstel D.O., Ruban E.A., Krasikova M.S., Vorotyntsev M. A. A high discharge power density single cell of hydrogen–vanadium flow battery// Russian Journal of Electrochemistry. 2024. Vol. 60. P. 716–727. [Истакова О.И., Конев Д.В., Толстель Д.О., Рубан Е.А. Красикова М.С., Воротынцев М.А. Единичная ячейка водородно-ванадиевого проточного источника тока с высокой удельной мощностью разряда // Электрохимия. 2024. Т. 60. №9. С. 716-727.]

106. Unihimtek company. [сайт] URL: https://www.graflex.ru (дата обращения: 25.03.2025).

107. ГОСТ 25428-82. Фторопласт-42. Технические условия. М., 1994. 21 с.

108. Loktionov P., Kartashova N. (Romanova N.), Konev D., Abunaeva L., Antipov A., Ruban E., Terent'ev A., Gvozdik N., Lyange M., Usenko A., Stevenson K. Fluoropolymer impregnated graphite foil as a bipolar plates of vanadium flow battery// International Journal of Energy Research. 2021. Vol. 46. P. 10123-10132.

109. De Pauli C.P., Trasatti S. Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed oxide electrocatalysts// Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. Vol. 396. P. 161-168.

110. Xu J., Liu G., Li J., Wang X. The electrocatalytic properties of an IrO_2/SnO_2 catalyst using SnO_2 as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction// Electrochimica Acta. 2012. Vol. 59. P. 105-112.

111. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold// Physical Review B. 1972. Vol. 5. P. 4709-4713.

112. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program// Journal of Applied Crystallography. 2010. Vol. 43. P. 1126-1128.

113. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E., Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical analysis of changes in the solution composition during anodic electrolysis of bromide// Russian Journal of Electrochemistry/ 2019. V. 55. № 11. P. 1058-1067. [Петров М.М., Конев Д.К., Антипов А.Е., Карташова Н.В. (Романова Н.В.), Кузнецов В.В., Воротынцев М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромида: зависимость от рН// Электрохимия. 2019 Vol. 55. №11. P. 1307–1317.]

114. Sander R. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. Germany: Version 3, 1999, P. 10 ("bromine (Br)" section) URL: https://www.ready.noaa.gov/documents/TutorialX/files/Chem_henry.pdf (дата обращения: 25.03.2025).

115. Tarasevich M.R., Sadkowsky A., Yeager E. Oxygen electrochemistry// Comprehensive treatise of electrochemistry. Vol. 7 Kinetics and mechanisms of electrode processes/ ed. by Conway B.E., Bockris J.O'M., Yeager E., Khan Sh.U.M., White R.E. Plenum Press, 1983. P. 301-391.

116. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E., Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical analysis of changes in the system's composition in the course of oxidative electrolysis of bromide solution: pH dependence//

Russian Journal of Electrochemistry/ 2020. V. 56. № 11. Р. 883-898. [Петров М.М., Конев Д.К., Антипов А.Е., Карташова Н.В. (Романова Н.В.), Кузнецов В.В., Воротынцев М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромида: зависимость от рН// Электрохимия. 2020. Т. 56. №11. С. 978-993.]

117. Reier T., Oezaslan M., Strasser P. Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials// ACS Catalysis. 2012. Vol. 2. P. 1765-1772.

118. Sáez C., Sánchez-Carretero A., Cañizares P., Rodrigo M.A., Electrochemical synthesis of perbromate using conductive-diamond anodes// Journal of Applied Electrochemistry. 2010. Vol. 40. № 10. P. 1715-1719.

119. Konev D.V., Antipov A.E., Petrov M.M., Shamraeva M.A., Vorotynsev M.A. Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC") reaction mechanism// Electrochemistry Communications. 2018. Vol. 86. P. 76-79.

120. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. 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 proton// Electrochimica Acta. 2018. Vol. 261. P. 113-122.

121. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. Bromate electroreduction from acidic solution at spherical microelectrode under steady-state conditions: Theory for the redox-mediator autocatalytic (EC") mechanism// Electrochimica Acta. 2017. Vol. 258. P. 544-554.

122. Konev D.V., Istakova O.I., Vorotyntsev M.A. Electrochemical measurement of interfacial distribution and diffusion coefficients of electroactive species for ion-exchange membranes// Membranes. 2022. Vol. 12. №11. P. 1975443-1975470.

123. Vorotyntsev M.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Halate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-migration-diffusion transport for comparable concentrations of halate ions and protons// Electrochimica Acta. 2022. Vol. 409. P. 139961-139976.

124. Wang T.X., Kelley M.D., Cooper J.N., Beckwith R.C., Margerum D.W. Equilibrium, kinetic, and UV-spectral characteristics of aqueous bromine chloride, bromine, and chlorine species// Inorganic Chemistry. 1994. Vol. 33. №25. P. 5872-5878.

125. Betts R. H. Mackenzie A. N. Formation and stability of hypobromous acid in perchloric acid solutions of bromine and bromate ions// Canadian Journal of Chemistry. 1951. Vol. 29. P. 666-677.

126. Cui M., Zhao Y., Wang C., Song Q. Synthesis of 2.5 nm colloidal iridium nanoparticles with strong surface enhanced Raмan scattering activity// Microchimica Acta. 2016. Vol. 183. №6. Р. 2047-2053.

127. Pfeifer V., Jones T.E., Velasco Vélez. J.J., Massué C., Arrigo R., Teschner D., Girgsdies F., Scherzer M., Greiner M.T., Allan J., Hashagen M., Weinberg G., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. The electronic structure of iridium and its oxides// Surface and Interface Analysis. 2016. Vol. 48. P. 261-273.

128. Pfeifer V., Jones T.E., Velasco Vélez. J.J., Massué C., Greiner M.T., Arrigo R., Teschner D., Girgsdies F., Scherzer M., Allan J., Hashagen M., Weinberg G., Piccinin S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting// Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. P. 2292-2296.

129. Zhao S., Yu H., Maric R., Danilovic N., Capuano C.B., Ayers K.E., Mustain W.E. Calculating the electrochemically active surface area of iridium oxide in operating proton exchange membrane electrolyzers// Journal of the Electrochemical Society. 2015. Vol. 162. №12. P. F1292-F1298.

130. Park Y.J., Lee J., Park Y.S., Yang J., Jang M.J., Jeong J., Choe S., Lee J.W., Kwon J.D., Choi S.M. Electrodeposition of high-surface-area IrO₂ films on Ti felt as an efficient catalyst for the oxygen evolution eeaction// Frontiers in Chemistry// 2020. Vol. 8. 593272. 131. Pavlovic Z., Ranjan C., Gao Q., Gastel M., Schlögl R. Probing the structure of a water-oxidizing anodic iridium oxide catalyst using Raman spectroscopy// ACS Catalysis. 2016. Vol. 6. №12. P. 8098-8105.

132. Rossella F., Galinetto P., Mozzati M.C., Malavasi L., Diaz Fernandez Y., Drera G., Sangaletti L. TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study// J. Raman Spectroscopy. 2010. Vol. 41. P. 558-565.

133. Ji Y.-G., Wei K., Liu T., Wu L., Zhang W.-H. "Naked" iridium(IV) oxide nanoparticles as expedient and robust catalysts for hydrogenation of nitrogen heterocycles: remarkable vicinal substitution effect and recyclability// Advanced Synthesis & Catalysis. 2017. Vol. 359. P. 933-940.

134. Lu Y.M., Jiang J., Becker M., Kramm B., Chen L., Polity A., He Y.B., Klar P.J., Meyer B.K. Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass// Vacuum. 2015. Vol. 122. P. 347-352.

135. Mousty C., Fóti G., Comninellis Ch., Reid V. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating// Electrochimica Acta. Vol. 45. №3. P. 451-456.

136. Kötz R., Stucki S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media// Electrochimica Acta. 1986. Vol. 31. №10. P. 1311-1316.

137. de Oliveira-Sousa A., da Silva M.A.S., Machado S.A.S., Avaca L.A., de Lima-Neto P. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes// Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. P. 4467-4473.

138. Jung Y., Yoon Y., Kwon M., Roh S., Hwang T.-M., Kang J.-W. Evaluation of energy consumption for effective seawater electrolysis based on the electrodes and salinity// Desalination Water Treatment. 2015. Vol. 57. №22. P. 10136-10145.

139. Cho K., Tucker M., Ding M., Ridgway P., Battaglia V., Srinivasan V., Weber A. Cyclic performance analysis of hydrogen/bromine flow batteries for grid-scale energy storage// ChemPlusChem. 2015. Vol. 80. P. 402-411.

140. Romanova N.V., Konev D.V., Muratov D.S., Ruban E.A., Tolstel D.O., Galin M.Z., Kuznetsov V.V., Vorotyntsev M.A. Characteristics of the charge-discharge cycle of a hydrogen-bromine battery with an IrO₂/TiO₂ cathode on a titanium felt in the full capacity utilization mode// Russian Journal of Electrochemistry. 2024, V. 60, P. 1061-1072. [Романова Н.В., Конев Д.В., Муратов Д.С., Рубан Е.А., Толстель Д.О., Галин М.С.,

Кузнецов В.В., Воротынцев М.А. Характеристики заряд-разрядного цикла водородно-бромной батареи с катодом IrO₂/TiO₂ на титановом войлоке в режиме полного использования емкости// Электрохимия. 2024. Т. 60. №12. С. 589-602.]

141. Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Konev D.V., Loktionov P.A., Glazkov A.T., Goncharova O.A., Petrov M.M., Antipov A.E., Vorotyntsev M.A. A hydrogen-bromate flow battery as a rechargeable chemical power source // Membranes. 2022. Vol. 12. №12. P. 1228-1238.

142. Flórez M.R., Resano M. Direct determination of bromine in plastic materials by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry// Spectrochimica Acta Part B. 2013. Vol. 88. P. 32-39.

143. Nagy I.P., Bazsa Gy. Artifacts caused by plastics in chemical experiments: absorption, degradation, catalysis and irreproducible behavior. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1991. Vol. 45. P. 15-25.

144. de Gois J.S., Van Malderen S.J.M., Cadorim H.R., Welz B., Vanhaecke F. A comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry for the direct determination of Bromine in polymers. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2017. Vol. 132. P. 50-55.

145. Karyakin A.A., Kotel'nikova E.A., Lukachova L.V., Karyakina E.E., Wang J. Optimal environment for glucose oxidase in perfluorosulfonated ionomer membranes: improvement of first-generation biosensors// Analytical Chemistry. 2002. Vol. 74. №7. P. 1597-1603.

146. Han J.H., Kim S., Choi J., Kang S., Pak Y.K., Pak J.J. Development of multi-wellbased electrochemical dissolved oxygen sensor array// Sensors and Actuators B: Chemical. 2020. 306. P. 127465-127489.

147. Zhang X. Real time and in vivo monitoring of nitric oxide by electrochemical sensors—from dream to reality// Frontiers in Bioscience. 2004. Vol. 9. P. 3434-3446.

148. Lawrence N. S., Jiang L., Jones T. G., Compton R. G. A thin-layer amperometric sensor for hydrogen sulfide: the use of microelectrodes to achieve a membrane-

independent response for Clark-type sensors// Analytical chemistry. 2003. Vol. 75. №10. P. 2499-2503.

149. Konev D.V., Istakova O.I., Kartashova N.V. (Romanova N.V.), Abunaeva L.Z., Pyrkov P.V., Loktionov P.A., Vorotyntsev M.A. Electrochemical measurement of co-ion diffusion coefficient in ion-exchange membranes. Russian Journal of Electrochemistry. 2022. Vol. 58. P. 1103-1113. [Конев Д.В., Истакова О.И., Карташова Н.В. (Романова Н.В.), Абунаева Л.З., Пырков П.В., Локтионов П.А., Воротынцев М.А. Электрохимическое измерение коэффициента диффузии коиона через ионообменную мембрану//Электрохимия. 2022. Т. 58. №12. С. 870-881].

150. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods fundamentals and applications. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 833 p.

151. Park J.W., Wycisk R., Pintauro P.N. Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells// Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 490. P. 103-112.

152. Park J.W., Wycisk R., Pintauro P.N. Membranes for a regenerative H₂/Br₂ fuel cell //ECS Transactions. 2013. T. 50. № 2. P. 1217-1231.