На правах рукописи



Задёр Павел Александрович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РЕДОКС-МЕДИАТОРНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНАТ-АНИОНОВ

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Воротынцев Михаил Алексеевич**

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет», профессор кафедры физической химии

Узденова Аминат Магометовна
доктор физико-математических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Карачаево-Черкесский государственный университет имени У.Д. Алиева», профессор кафедры информатики и вычислительной математики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита состоится в 13:00 «02» февраля 2027 г. на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 по адресу: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 7, актовый зал корпуса 1/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Zader/Disser_Zader.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н. Шмыглева Любовь Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Интерес к водородно-воздушным топливным элементам с протонообменной мембраной обусловлен высокой удельной энергией водорода. Однако низкая скорость кислородного процесса требует катализаторов на основе благородных металлов, а необходимость подачи воздуха ограничивает применение в безвоздушных средах.

Одним из подходов к преодолению описанных ограничений является замена кислорода воздуха водным раствором окислителя с высокой растворимостью, который способен к быстрому восстановлению на недорогих электродных материалах.

В перспективе таким реагентом могут стать водные растворы галогенатов (бромата или хлората), теоретическая плотность энергии которых может достигать 1150 Вт·ч/л (водород-хлоратная батарея) за счет способности атома галогена в степени окисления +5 принимать до 6 электронов, а также высокой растворимости галогенатных солей.

Поскольку галогенат-анионы неэлектроактивны в нужном интервале потенциалов, для быстрого электровосстановления BrO_3^- до Br^- можно использовать автокаталитический медиаторный цикл на основе редокс-пары Br_2/Br^-[1,2].

Для восстановления BrO_3^- на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при избытке бромата или протонов были получены[1,2] как точные численные решения, так и приближенные аналитические выражения, однако оставался не проанализирован наиболее практически важный случай *сопоставимых* значений объемных концентраций BrO_3^- и H^+.

В литературе[3,4] был проведен термодинамический анализ электрохимического превращения бромат-бромид в водных растворах при различных *фиксированных* значениях pH. Однако реакция между BrO_3^- и Br^- сопровождается потреблением 6

[1] DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.099
[2] DOI: 10.1515/pac-2017-0306
[3] DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.01.070
[4] DOI: 10.1134/S1023193520100109

протонов, так что постоянство pH в отсутствие избытка кислоты требует pH-буфера. При отсутствии буфера необходим учет изменения pH раствора в ходе процесса; такой анализ в литературе ранее не проводился.

При превышении в ходе электровосстановления бромата предельной концентрации Br_2 в растворе (0.185M)[5] может происходить образование его жидкой фазы, блокирующей поверхность катода, особенно при высокой концентрации бромата.

Преимуществами использования хлоратов являются их более высокая растворимость в воде и меньшая стоимость по сравнению с броматами, а также отсутствие проблемы образования жидкой фазы интермедиата.

В литературе[6,7] большинство исследований восстановления хлората проводилось без введения каталитически активного компонента, причем либо при относительно невысокой концентрации кислоты, либо с целью *частичного* восстановления ClO_3^- до ClO_2.

Были созданы образцы водородно-хлоратного генератора тока[8], где в качестве медиатора процесса выступает автокаталитическая пара $ClO_2/HClO_2$ [9], однако детальный механизм превращения ClO_3^- до Cl^- не был установлен. Из-за существенно меньших скоростей редокс-стадий для соединений хлора электровосстановление хлората проводится при избытке кислоты, т.е. при постоянном pH.

В настоящее время водные растворы обоих галогенатов (бромат и хлорат) рассматриваются как перспективные реагенты для проточных химических источников тока. Поэтому теоретические аспекты процессов электровосстановления обоих галогенатов являются самостоятельными важными областями исследования.

Цель работы состояла в разработке методов нахождения равновесных и кинетических характеристик процессов редокс-преобразования водных растворов хлорат- и бромат-анионов на

[5] DOI: 10.1016/0022-0728(93)87034-S
[6] U.S. Patent 4,767,510
[7] DOI: 10.1590/S0103-50532012005000017
[8] DOI: 10.1134/S1023193522110088
[9] DOI: 10.3390/molecules27175638

основе экспериментальных данных с помощью теоретического анализа термодинамических и кинетических закономерностей этих процессов.

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

1) термодинамический анализ эволюции состава водного раствора хлорат-аниона в зависимости от потенциала индикаторного электрода при различных фиксированных значениях pH раствора;

2) термодинамический анализ эволюции состава водного раствора бромат-аниона в зависимости от потенциала индикаторного электрода с учетом изменения концентрации ионов водорода в ходе процесса;

3) моделирование медиаторно-каталитического процесса восстановления хлорат-аниона с добавлением дополнительного каталитического компонента в катодное полупространство проточной редокс-батареи;

4) изучение транспортных особенностей EC-autocat механизма электровосстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде при любых соотношениях концентраций H^+ и BrO_3^- в объеме раствора; вывод аналитических выражений, описывающих рассматриваемый процесс для токов, лимитируемых транспортом бромат-аниона и/или протонов;

5) формулировка последовательности стадий и математическое описание кинетических закономерностей автокаталитического редокс-медиаторного восстановления хлорат-аниона до хлорид-аниона без добавления дополнительного каталитического компонента.

Научная новизна результатов работы

1. Построен алгоритм расчета равновесного состава водного хлорсодержащего раствора электролита в зависимости от величины его редокс-потенциала и pH, основанный на термодинамических параметрах гомогенных и гетерогенных равновесий между одиннадцатью соединениями хлора в различных степенях окисления от –1 до +5, девять из которых находятся в водном растворе (Cl^-, Cl_3^-, Cl_2, HClO, ClO^-, $HClO_2$, ClO_2^-, ClO_2, ClO_3^-), а два в газовой фазе над раствором (Cl_2^{gas} и ClO_2^{gas}). В явном виде продемонстрированы эволюции концентраций всех хлорсодержащих компонентов системы при различных величинах pH.

2. Проведён термодинамический анализ эволюции равновесного состава броматно-сернокислого водного раствора (начальные концентрации: 0.1M или 1M для BrO_3^-, от 0.015M до 0.3M для H_2SO_4) при его электровосстановлении с учетом как переходов между соединениями брома, так и изменения концентрации протонов за счет химических стадий и трансмембранного транспорта. Продемонстрировано, что уменьшение начальной концентрации серной кислоты относительно концентрации BrO_3^- существенно изменяет механизм превращения BrO_3^- в Br^-, в частности, количество образовавшегося промежуточного компонента (Br_2). Показан вклад второй ступени диссоциации серной кислоты при понижении ее начальной концентрации, а также неприменимость приближений как о диссоциации только по первой ступени, так и о полной диссоциации по двум ступеням в ходе всей эволюции.

3. Выполнено теоретическое исследование медиаторного восстановления хлорат-анионов в проточной редокс-батарее при гальваностатическом режиме с участием дополнительной обратимой окислительно-восстановительной пары. Предсказаны зависимости концентраций компонентов системы и потенциала электрода от времени. Обнаружено существование двух различных сценариев эволюции системы (короткого и продолжительного) в зависимости от соотношения между проходящим током и величиной критического тока, характеризующей границу между сценариями.

4. Разработана процедура приближенного решения системы уравнений конвективно-диффузионного транспорта для процесса электровосстановления бромат-аниона на ВДЭ для токов, лимитируемых транспортом бромат-аниона и/или протонов, при стационарных условиях, позволяющая найти в аналитической форме как распределения концентраций компонентов раствора (BrO_3^-, Br^-, Br_2, H^+) внутри диффузионного слоя, так и величину максимального тока в зависимости от параметров системы. Установлено критическое значение отношения объемных концентраций H^+ и BrO_3^- (H^o/A^o), разделяющее области, в которых максимальный ток определяется предельным диффузионным током либо BrO_3^-, либо H^+.

5. Проведено теоретическое исследование кинетики медиаторного электровосстановления кислого водного раствора

хлорат-аниона при наложении скачка потенциала постоянной амплитуды без добавления посторонней редокс-пары. На основании экспериментальных данных предложен EC-autocat механизм такого процесса, состоящий из одной электрохимической и двух химических стадий для компонентов раствора: ClO_3^-, ClO_2, $HClO_2$ и Cl^-. Посредством фитирования кинетических данных для транзиентов тока и концентрации ClO_2 определены величины констант скоростей всех стадий процесса; полученные значения для констант скоростей химических стадий соответствуют литературным данным или получены впервые.

Теоретическая значимость работы

Проведенный термодинамический анализ преобразования ClO_3^- в Cl^- внутри водного раствора с заданной величиной его pH позволяет предсказать состав хлорсодержащих компонентов раствора при любой величине потенциала индикаторного электрода или суммарного редокс-заряда при условии, что превращения между этими компонентами посредством электрохимических и/или химических стадий происходят достаточно быстро для достижения их равновесных состояний.

Разработанная процедура, описывающая процесс электровосстановления бромат-аниона в кислых растворах на ВДЭ для токов, лимитируемых транспортом бромат-аниона и/или протонов, позволяет проводить аналитические расчеты максимальной величины проходящего тока в зависимости от состава объема раствора, в частности, от величин концентраций BrO_3^- и H^+ (A^o и H^o), в том числе для случая их сопоставимых величин, не прибегая к использованию программ для численного решения системы транспортных уравнений. Выведено выражение для отношения этих концентраций (H^o/A^o), основанное на отношениях коэффициентов диффузии компонентов раствора, определяющее границу между режимами лимитирования максимального тока транспортом H^+ или BrO_3^-.

Предложен механизм электровосстановления хлорат-аниона в кислом водном растворе при потенциостатическом режиме; установлены основные хлорсодержащие компоненты раствора; определены константы скорости каждой из стадий процесса преобразования этих компонентов; проведен расчет эволюций во времени всех компонентов системы. Результаты работы

представляют теоретическую основу для дальнейшего изучения данного механизма и роли отдельных стадий применительно к разрядному устройству источника тока на основе электровосстановления хлорат-аниона.

Практическая значимость работы

На основе термодинамического анализа процесса медиаторного восстановления бромат-аниона в его кислом водном растворе внутри проточной редокс-батареи установлена зависимость состава раствора (концентраций как всех бромсодержащих компонентов, так и протонов) от глубины прохождения процесса, т.е. пропущенного заряда электролиза. Разработанный алгоритм позволяет определить оптимальную добавку кислоты к раствору бромат-аниона (в том числе при его высокой концентрации), при которой в ходе процесса электровосстановления до бромид-аниона не происходит образования отдельной жидкой фазы брома.

Разработанная модель процесса электровосстановления хлорат-аниона через дополнительную медиаторную редокс-активную пару позволяет прогнозировать его прохождение внутри разрядного устройства при постоянной величине тока. Предсказаны и охарактеризованы режимы короткой и продолжительной эволюции, реализующиеся в зависимости от отношения величины пропускаемого тока к значению критического тока. Выведены аналитические выражения, позволяющие по экспериментальным данным определить величины критического тока и константы скорости химической стадии.

Предложенная теория электровосстановления хлорат-аниона в кислом водном растворе позволяет предсказывать эволюцию состава раствора и изменение скорости процесса в зависимости от начального состава раствора как для условий электрохимической ячейки, так и при реализации рассматриваемого катодного процесса в проточной редокс-батарее.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Проведенные в ходе диссертационной работы исследования относятся к химическим превращениям галогенатов (броматов $MBrO_3$ и хлоратов $MClO_3$) в электрохимических ячейках и в разрядных устройствах химических источников тока. Теоретическое описание электрохимических систем, приводящих к превращению

галогенат-анионов в соответствующие соединения с более низкими степенями окисления, вплоть до галогенидов, осуществлялось на основе транспортно-кинетических и термодинамических уравнений, справедливость которых применительно к рассматриваемым системам обоснована всей совокупностью электрохимической литературы, а решение этих уравнений осуществлялось посредством приближенных асимптотических методов или численными методами, представляющими в настоящее время стандартную основу теоретического анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамический анализ процесса восстановления хлорат-хлорид в водном растворе позволяет определить для каждой величины редокс-заряда или потенциала индикаторного электрода концентрации всех участвующих в процессе хлорсодержащих компонентов как в растворе (включая хлорат- и хлорид-анионы), так и в газовой фазе для набора различных значений pH раствора.

2. Разработанный алгоритм термодинамического анализа процесса восстановления водного раствора бромат-аниона с учетом изменения концентрации протонов позволяет подобрать начальную концентрацию кислоты, исключающую образование отдельной жидкой фазы брома внутри катодного пространства, для заданной начальной концентрации бромата BrO_3^-.

3. При медиаторном восстановлении хлорат-анионов дополнительной обратимой редокс-парой в проточной редокс-батарее с пористым электродом при гальваностатическом режиме существует критическая величина пропускаемого тока; при более сильных токах реализуется короткая эволюция системы с преобразованием небольшой части хлората; при токах слабее критического имеет место продолжительная эволюция с высокой долей преобразования хлората.

4. Аналитическая процедура, описывающая редокс-медиаторное восстановление водного раствора бромат-аниона и кислоты на ВДЭ для токов, лимитируемых транспортом бромат-аниона и/или протонов, в отсутствие посторонней редокс-пары, позволяет получить как профили концентраций всех компонентов, участвующих в процессе, так и величину максимальной плотности тока для любых соотношений концентраций BrO_3^- и H^+ в объеме раствора.

5. Кинетическая схема и математическая модель потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона в водном растворе кислоты высокой концентрации по EC-autocat механизму, который включает (помимо электрохимической стадии за счет редокс-медиаторной пары ClO_2 / $HClO_2$) две химические стадии (конпропорционирование ClO_3^- и $HClO_2$, диспропорционирование $HClO_2$ по двум реакционным путям).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждаются их согласованностью с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими результатами, в том числе полученными численными расчётами.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, входящих в «Белый список» и в список журналов, рекомендованных ВАК (категории К1 и К2).

Все работы диссертанта, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Результаты работы апробированы на международных, всероссийских и молодёжных научных конференциях, в том числе на 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (2021 г.), Десятой и Одиннадцатой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2023 г., 2024 г.), Всероссийской конференции по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (2023 г.) и XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024 г.), а также на различных молодежных конференциях и школах.

Плановый характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках проектов РНФ (№ 20-63-46041, № 23-13-00428) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Личный вклад соискателя

Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении численных расчётов и разработке аналитического описания рассматриваемых процессов,

включая развитие ранее предложенных теоретических подходов по исследуемой тематике. Экспериментальные данные по электровосстановлению хлорат-аниона в кислом водном растворе получены сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ РАН О. А. Гончаровой. Построение кинетических моделей процесса, интерпретация экспериментальных зависимостей составленными математическими алгоритмами и анализ полученных результатов выполнены лично соискателем.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 160 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержит 23 рисунка и 7 таблиц. Список литературы включает в себя 119 библиографических наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой** главе представлен литературный обзор проточных источников тока и перспектив использования галогенат-анионов как многоэлектронных окислителей для этих устройств. Рассмотрены механизм восстановления бромат-аниона, проблемы использования высокой концентрации этого католита и перспективы использования процесса электровосстановления хлорат-аниона.

Во **второй** главе выполнен термодинамический анализ эволюции состава галогенатных электролитов при изменении потенциала индикаторного электрода. Первый раздел главы посвящён восстановлению хлорат-аниона.

Состав системы, полный редокс-заряд Q и средняя степень окисления атомов Cl определялись на основании решения системы равновесных термодинамических уравнений между хлорсодержащими компонентами (ClO_3^-, ClO_2, ClO_2^{gas}, ClO_2^-, $HClO_2$, ClO^-, HClO, Cl_2, Cl_2^{gas}, Cl_3^-, Cl^-), связанных балансовым выражением для суммарного числа атомов хлора, при фиксированной величине pH раствора.

На рис. 1 показана вычисленная зависимость средней степени окисления атомов хлора от равновесного потенциала при pH 0, 3, 6 и 10.

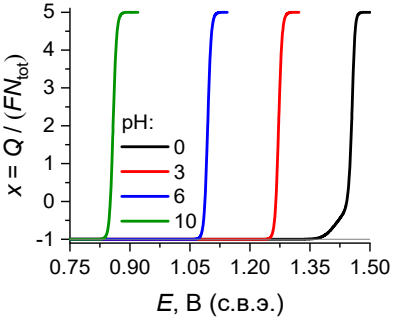


Рис. 1. Зависимость средней степени окисления атомов хлора, $x = Q/FVc_{tot}$, от равновесного потенциала индикаторного электрода, E, для нескольких значений pH раствора: 0, 3, 6, 10.

При pH 3, 6 и 10 ClO_3^- преобразуется напрямую в Cl^-: концентрации прочих хлорсодержащих компонентов не превышают 0.01% исходного содержания хлората. Ситуация меняется при pH = 0: при промежуточных потенциалах как в растворе, так и в газовой фазе накапливается значительное количество молекул Cl_2 (рис. 2).

При pH = 0 равновесный потенциал превращения ClO_3^- наиболее высок (рис. 1), однако образование промежуточных, в том числе газообразных, компонентов требует осторожного выбора исходной концентрации хлорат-аниона.

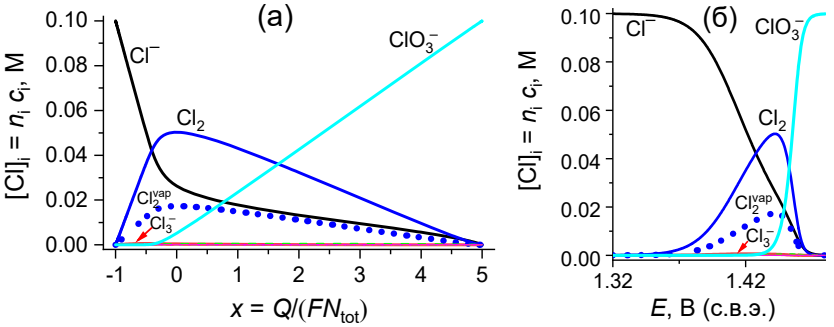


Рис. 2. Зависимость концентрации основных хлорсодержащих компонентов от средней степени окисления атомов хлора, $x = Q/FVc_{tot}$ (а) или от равновесного потенциала индикаторного электрода, E (б) при pH = 0 и c_{tot} = 0.1 М.

Во втором разделе проведено моделирование электровосстановления бромат-аниона для катодного полупространства, отделенного от анодного протонообменной мембраной. Равновесный состав определялся из решения системы термодинамических соотношений между бромсодержащими компонентами (BrO_3^-, HBrO, BrO^-, Br_2, Br_2^{vap}, Br_2^{liq}, Br_5^-, Br_3^-, Br^-), связанных балансовым уравнением по числу атомов брома, для каждого значения потенциала индикаторного электрода. Расчет произведен с учетом изменения концентрации протонов в ходе превращений, трансмембранного транспорта H^+ и неполной диссоциации серной кислоты.

Моделирование выполнено для начальных концентраций серной кислоты, c_A (0.3 М или 0.03 М) и бромат-аниона, c_{tot} = 0.1 М. При c_A = 0.3 М (рис. 3а) уменьшение потенциала ниже 1.4 В приводит к почти полному преобразованию BrO_3^- в Br_2, окончательное электровосстановление которого до Br^- начинается лишь при $E \approx 1.2$ В. Максимальная промежуточная концентрация Br_2 близка к $0.5 \cdot c_{tot}$. Такой механизм электровосстановления в концентрированных растворах бромат-аниона приведет к выделению неэлектроактивной фазы жидкого брома при достижении предела растворимости Br_2 = 0.185 М[6].

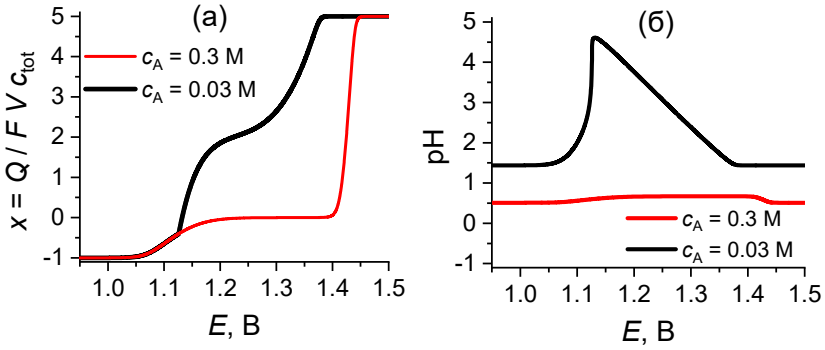


Рис. 3. Зависимость средней степени окисления атомов брома, $x = Q/FVc_{tot}$ **(а)** и pH раствора **(б)** от потенциала индикаторного электрода, E, для различных значений c_A: 0.03М (черная линия), 0.3М (красная линия).

Уменьшение концентрации серной кислоты на порядок – до c_A = 0.03 М – существенно изменяет механизм восстановления. При понижении потенциала убывание концентрации бромат-аниона приводит к генерации как Br_2, так и Br^-. В результате максимальная концентрация молекулярного брома в системе уменьшается до величины $0.25 \cdot c_{tot}$.

Из рис. 3б видно, что при c_A = 0.3 М pH католита меняется слабо, тогда как при c_A = 0.03 М с началом восстановления BrO_3^- он резко возрастает, проходит через максимум, после чего резко снижается почти до исходного значения.

Для c_A = 0.03 М и c_{tot} = 0.1 М проведены также приближенные расчеты для двух предельных случаев: диссоциация H_2SO_4 по второй ступени не происходит вообще (α_H = 1) или проходит полностью (α_H = 2). Оба приближения заметно отклоняются от точного расчета (рис. 4).

Уменьшение концентрации H_2SO_4 снижает максимальную концентрацию Br_2 при восстановлении BrO_3^-. Такой анализ позволяет подбирать кислотность высококонцентрированных броматных водных растворов для предотвращения образования жидкой фазы брома.

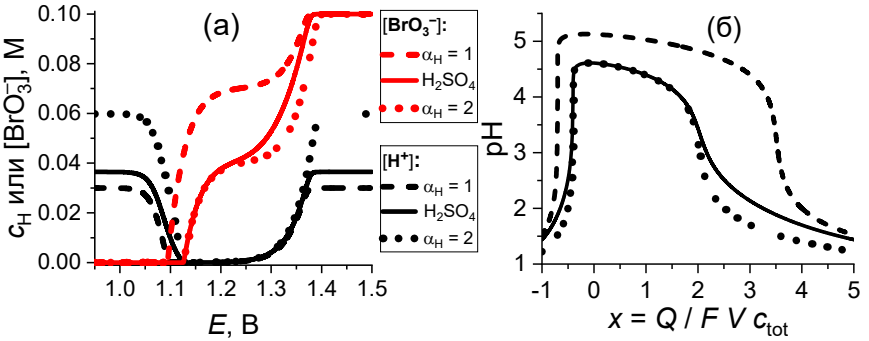


Рис. 4. Влияние учета диссоциации H_2SO_4 на расчетную эволюцию состава водного раствора бромат-аниона при c_{tot}=0.1М и c_A=0.03М: (а) зависимости концентраций H^+ и BrO_3^- от потенциала индикаторного электрода, E; (б) зависимость pH раствора от средней степени окисления атомов брома, $x = Q/FVc_{tot}$. Сплошные линии – учет $pK_{a,2}(H_2SO_4)$, пунктир – приближения α_H = 1, точки – α_H = 2.

Третья глава посвящена гальваностатическому восстановлению хлорат-аниона с добавлением дополнительного каталитического компонента (Ox) в катодный контур проточной редокс-батареи.

В модельной системе предполагается, что католит представляет собой раствор компонента A (ClO_3^-) с добавкой окисленного компонента редокс-пары O малой концентрации O^0: $O^0 \ll A^0$. Электровосстановление компонента A происходит благодаря реакции (1) на электроде, где окисленная форма редокс-пары (O) преобразуется в восстановленную форму (R), способную реагировать в объеме резервуара с компонентом A (ClO_3^-), регенерируя форму O (2). Концентрации компонентов раствора в резервуаре (зависящие от времени) обозначены A, O и R. Предполагается, что химическая реакция имеет первый порядок по реагентам A и R, раствор в резервуаре считается идеально перемешанным. При прохождении раствора через разрядное устройство концентрации O и R изменяются, соответственно, до значений O' и R', тогда как концентрация A практически не изменяется.

На электроде:

$n_O \cdot O + n \cdot e^- = n_R \cdot R$, где n = 6 (1)

В растворе:

$A + n_R \cdot R = P + n_O \cdot O$, где $A = ClO_3^- + 6\ H^+$; $P = Cl^- + 3\ H_2O$; (2)

Для проведения расчета необходимо ввести обозначение концентрации компонента O на выходе из электродного блока (O') и набор безразмерных параметров (3):

$$a = \frac{A}{A^0}, \quad o = \frac{O}{n_O A^0}, \quad o' = \frac{O'}{n_O A^0}, \quad r = \frac{R}{n_R A^0}, \quad \tau = \frac{tu}{V},$$
$$o^0 = \frac{O^0}{n_O A^0} \ll 1, \qquad K = \frac{n_R k A^0 V}{u}, \qquad i = \frac{n_O I}{nFuO^0} < 1, \tag{3}$$

т.е. $io^0 = \frac{I}{nFuA^0}$, где τ – безразмерное время, u – объёмная скорость прокачки раствора, V – объём резервуара, k – константа скорости химической реакции, F – постоянная Фарадея.

Анализ показывает, что имеется критическое значение безразмерного тока: $i_{crit} = K\cdot(1+K)^{-1}$, которое разделяет процесс электровосстановления хлорат-аниона на два режима: короткой и продолжительной эволюции. При наложении тока $i > i_{crit}$ концентрация Ox-компонента на выходе из разрядного устройства O' быстро достигает нуля, процесс восстановления компонента A останавливается при малых τ. При наложении тока $i < i_{crit}$ концентрация O' достигает нуля уже при значительно бóльших значениях τ.

При решении системы кинетических уравнений в безразмерном виде зависимости от времени для концентраций $a(\tau)$, $o(\tau)$, $r(\tau)$ и $o'(\tau)$ можно выразить через зависимость $r(\tau)$ (4) для компонента R, которая имеет вид приближенного выражения (5):

$$o(\tau) = o^0 - r(\tau), \qquad o'(\tau) = o(\tau) - io^0, \qquad a(\tau) = 1 - io^0\tau + r(\tau) \qquad (4)$$

$$r(\tau) \approx r^*\cdot[1-\exp(-K\cdot\tau)]\cdot(1-i\cdot o^0\cdot\tau)^{-1}, \quad \text{где } r^* = io^0/K \qquad (5)$$

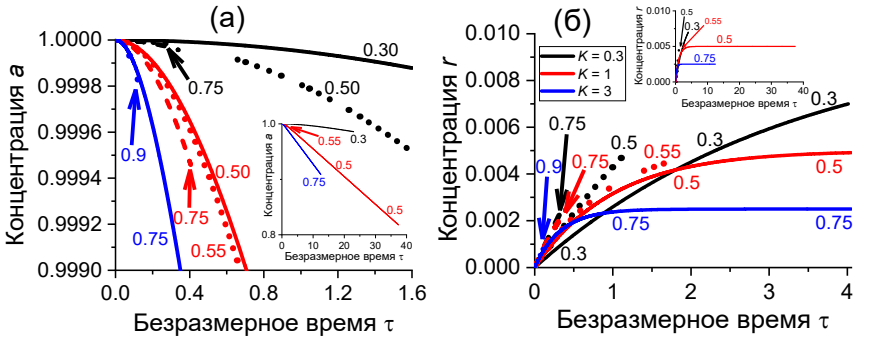


Рис. 5. Зависимость концентраций A и R от времени в безразмерных переменных для режима короткой эволюции ($i > i_{crit}$): $a(\tau)$ **(а)**, $r(\tau)$ **(б)**. Величины параметров: $o^0 = 0.01$; $K = 0.3$, 1, 3; величины параметра i указаны около каждой линии. Для сравнения приведены эволюции концентраций при критических величинах тока для $K = 1$ и 3.

При наложении достаточно сильного тока: $i > i_{crit}$ (режим короткой эволюции), безразмерная концентрация r в объёме раствора стремится к квазистационарному значению r^*, а концентрация компонента O на выходе из разрядного устройства o'

быстро спадает практически до нуля. В результате восстановление компонента A останавливается при малых τ, и его основная часть остается непрореагировавшей.

По мере приближения величины i к i_{crit} растет продолжительность эволюции, причем для случая $i = i_{crit}$ продолжительность эволюции увеличивается в несколько раз.

При наложении более слабого тока: $i < i_{crit}$ (режим длительной эволюции), концентрация o' быстро стабилизируется во время переходного периода, после чего начинается значительно более длительный этап эволюции, когда концентрация компонента A монотонно убывает за счет редокс-медиаторного цикла.

В режиме продолжительной эволюции ($i < i_{crit}$), рис. 6, преобразуется высокая доля компонента A (ClO_3^-), причем уменьшение величины тока увеличивает максимальную степень его преобразования.

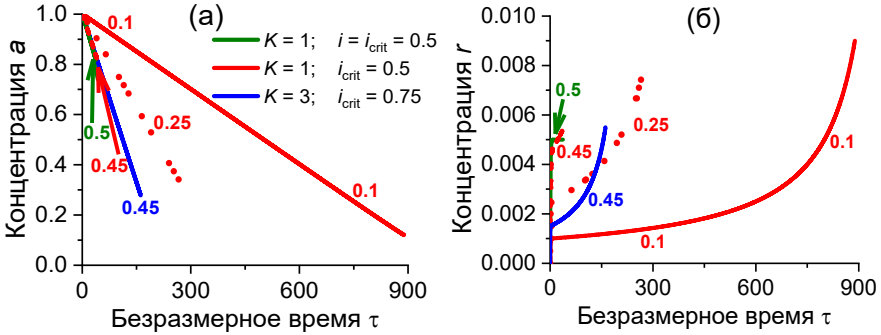


Рис. 6. Зависимость концентраций A и R от времени в безразмерных переменных для режима продолжительной эволюции ($i < i_{crit}$): $a(\tau)$ **(а)**, $r(\tau)$ **(б)**. Величины параметров: $o^0 = 0.01$; $K = 1$ и 3; величины параметра i указаны около каждой линии.

Выполненный анализ показывает, что при экспериментальном исследовании восстановления хлорат-аниона с помощью редокс-медиаторного катализатора в режиме короткой эволюции ($i > i_{crit}$) по формуле (5) можно определить параметр K, а из него значение константы скорости химической реакции, k, и величину критического тока, i_{crit}. В результате, с помощью

аналитических формул (5) и (4) можно предсказать транзиенты концентраций компонентов раствора при электровосстановлении хлорат-аниона для различных величин скорости прокачки и тока, а также определить условия достижения высокой степени преобразования хлорат-аниона.

В четвертой главе описан способ теоретического моделирования максимальной плотности тока, j^{max}, потенциостатического восстановления бромат-аниона по EC-autocat механизму на ВДЭ при стационарном режиме в водном растворе, содержащем относительно низкое количество Br_2, для ***любых*** соотношений объемных концентраций BrO_3^- и H^+.

Автокаталитическое электровосстановление бромат-аниона до Br^- (6) проходит через цикл из стадий (7) и (8):

$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$ *(глобальная схема процесса)* (6)
$Br_2 + 2\ e^- = 2Br^-$ (*на поверхности электрода*) (7)
$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$ (*внутри раствора*) (8)

Для EC-autocat процесса наибольшая плотность тока, j^{max}, достигается при низких скоростях вращения ВДЭ, когда образовавшийся на электроде Br^- реагирует с BrO_3^- и H^+ ***в диффузионном слое***, создавая новую порцию электроактивного Br_2, почти полностью реагирующего на электроде.

При таких условиях j^{max} определяется транспортом Br_2 (компонент С) из зоны химической реакции к электроду, а также подводом BrO_3^- (компонент А) и/или H^+ (компонент Н) из объема раствора в зону реакции, поэтому величина j^{max} зависит и от формально введенных величин предельных диффузионных токов компонентов А (j_A^{lim}) и Н (j_H^{lim}).

Моделирование проводилось в безразмерной форме с использованием параметров $J^{max} = j^{max}/j_A^{lim}$, $J_{HA} = j_H^{lim}/j_A^{lim}$ и отношений коэффициентов диффузии: $D_{CA} = D_C/D_A$, $D_{CH} = D_C/D_H$, $D_{AH} = D_A/D_H$.

Верхний предел J^{max}, т.е. $(J^{max})^*$, достигается при обращении в нуль концентрации транспортно-лимитирующего компонента на границе электрод/раствор. Таким компонентом является А или Н в зависимости от состава объема раствора, что и определяет наличие

двух режимов процесса, когда его глобальная скорость лимитирует транспорт А или Н.

Граница между этими двумя режимами определяется условием, при котором компоненты А и Н одновременно достигают нулевой концентрации внутри зоны химической реакции. Величина параметра J_{HA} на этой границе режимов $(J_{HA})^*$ задается формулой (9), а отношение объёмных концентраций компонентов Н и А определяется формулой (10):

$$(J_{HA})^* \cong \frac{6}{5} \cdot \frac{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} \cong 1.3 \qquad (9)$$

$$\left(\frac{H^o}{A^o}\right)^* \cong 6\left(D_{AH}\right)^{2/3} \frac{1 - \frac{\left(D_{CH}\right)^{1/3}}{6}}{1 - \frac{\left(D_{CA}\right)^{1/3}}{6}} \cong 1.91 \qquad (10)$$

Численные оценки в этих формулах получены на основании литературных величин коэффициентов диффузии в разбавленном водном растворе.

При $J_{HA} > (J_{HA})^*$ верхний предел максимального тока определяется транспортом бромат-аниона, а при $J_{HA} < (J_{HA})^*$ – транспортом ионов водорода. Для случая, когда максимальная плотность тока ограничивается подводом компонента А, величина $(J^{max})^*$ определяется выражением (11), а при ограничении по компоненту Н – выражением (12):

$$(J^{max})^*_A \cong \left[1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}\right]^{-1} \qquad (11)$$

$$(J^{max})^*_H \cong \frac{5J_{HA}}{6} \cdot \left[1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}\right]^{-1} \qquad (12)$$

Полученные выражения и рассчитанные критические отношения концентраций позволяют моделировать режим сильных

токов при электровосстановлении бромат-аниона на ВДЭ по аналитическим формулам для произвольного соотношения объёмных концентраций компонентов А (BrO_3^-) и Н (H^+), определяя лимитирующий компонент по величине параметра J_{HA} или отношения объемных концентраций H^o / A^o.

В пятой главе выполнен анализ кинетики электровосстановления хлорат-аниона (13) в кислом водном растворе ***без добавки катализатора*** на основе экспериментальных данных для этой системы при потенциостатических условиях. Брутто-уравнение этой реакции дается схемой (13):

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O \qquad (13)$$

Эксперимент выполнен в трехэлектродной ячейке, позволяющей проводить одновременные хроноамперометрические и спектрофотометрические измерения, с водным католитом состава 50 мМ $NaClO_3$ + 8 М H_2SO_4 при E = 0.7 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl (нас. KCl) на платиновом электроде. Спектральные данные позволяли после скачка потенциала зарегистрировать зависимость концентрации диоксида хлора, ClO_2, от времени, в то время как следов молекулярного хлора не обнаружено.

На рис. 7 представлены результаты обработки экспериментальных данных в виде зависимостей концентрации диоксида хлора и нормированной величины тока (рис. 7а), а также средней степени окисления атомов хлора (рис. 7б) от времени.

Согласно данным рис. 7а, транзиенты концентрации диоксида хлора и нормированного тока накладываются друг на друга на протяжении всего времени эксперимента: обе зависимости начинаются от очень малых величин, резко растут, проходят через узкий максимум, после чего резко падают. Такая форма экспериментальных кривых соответствует редокс-медиаторным автокаталитическим процессам, причем ClO_2 является единственным электроактивным компонентом:

На электроде:

$$ClO_2 + e^- + H^+ \rightleftharpoons HClO_2, \qquad (14)$$

где k_1 – константа скорости прямой реакции

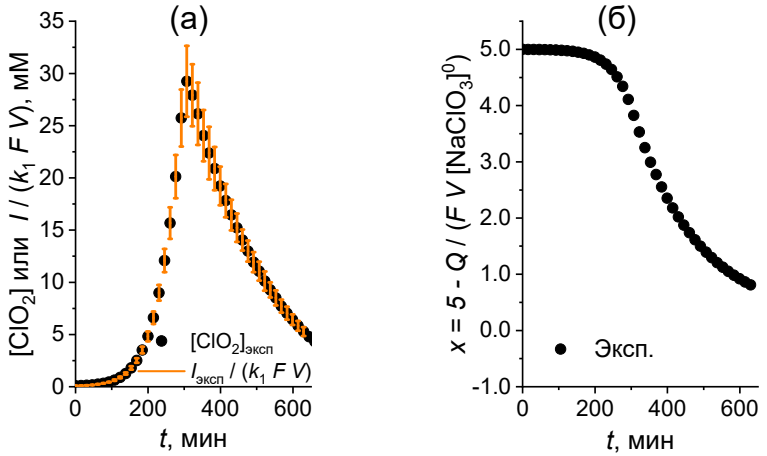


Рис. 7. (а) Зависимость концентрации ClO_2 (черные точки) и величины экспериментального значения тока, нормированного на константу скорости электрохимической стадии, k_1, объём реакционной системы, V, и постоянную Фарадея, F (оранжевые двутавры) от времени; (б) зависимость средней степени окисления атомов хлора, $x = 5 - Q/FV[NaClO_3]^0$, от времени.

Согласно литературным данным[7], химическое преобразование хлорат-аниона в сильнокислых растворах обусловлено реакцией его конпропорционирования с $HClO_2$ (15):

$$ClO_3^- + HClO_2 + H^+ \rightleftharpoons 2ClO_2 + H_2O, \qquad (15)$$

где k_2 – константа скорости прямой реакции

Помимо реакции (15), хлористая кислота $HClO_2$ вступает также в реакцию диспропорционирования, которая, согласно исследованиям Кифера и Гордона[10], протекает по двум параллельным схемам (16а) и (16б), причем реакция (16б) катализируется хлорид-анионом:

$$4HClO_2 \rightleftharpoons 2ClO_2 + ClO_3^- + Cl^- + 2H^+ + H_2O, \qquad (16а)$$

где k_{3B} – константа скорости прямой реакции

[10] DOI: 10.1021/ic50060a014

$$5HClO_2 \rightleftharpoons 4ClO_2 + Cl^- + H^+ + 2H_2O, \qquad (16б)$$

где k_{3C} – константа скорости прямой реакции

Кинетические параметры EC-autocat механизма, состоящего из одной электрохимической (14) и нескольких химических (15)-(16б) стадий, были определены процедурой минимизации среднеквадратичного отклонения между расчетными и экспериментальными зависимостями.

Предложенный механизм электровосстановления (14)-(16б) воспроизводит все результаты эксперимента (рис. 7) на всем временном интервале (рис. 8). Величины найденных констант скоростей стадий процесса: $k_1 = 5.2 \cdot 10^{-4}$ [с]$^{-1}$, $k_2 = 4.58 \cdot 10^{-2}$ [М·с]$^{-1}$, $k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2}$ [М·с]$^{-1}$, $k_{3C,KG} = 57.2 \cdot 10^{-2}$ [М·с]$^{-1}$. Более того, значения констант k_{3B} и k_{3C} согласуются с их прямыми измерениями для скоростей стадий (16а) и (16б)[10].

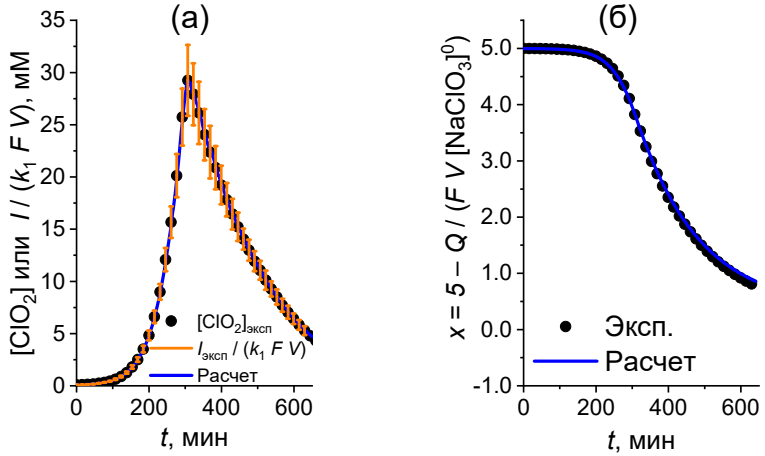


Рис. 8. Сравнение экспериментальных данных (см. подпись к рис. 7) с результатами моделирования электровосстановления хлорат-аниона (синяя линия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью разработаны методы нахождения равновесных и кинетических характеристик процессов редокс-преобразования водных растворов хлорат- и бромат-анионов, на основе которых получена новая информация о кинетике этих процессов, а также о способах их эффективного использования для генерации электрической энергии.

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

1. Выполненный термодинамический анализ изменения состава водного хлоратного католита в зависимости от потенциала индикаторного электрода при постоянной величине pH раствора в явном виде демонстрирует эволюцию концентраций основных хлорсодержащих компонентов водного раствора и в газовой фазе над ним. Для средних и высоких величин pH (3, 6 и 10) исследование предсказывает переход хлорат-аниона напрямую в хлорид-анион, в то время как для очень кислых растворов (pH=0) ожидается накопление значительного количества молекулярного хлора как в водном растворе, так и в газовой фазе внутри переходного интервала потенциалов.

2. Выполненный термодинамический анализ эволюции состава сернокислого броматного католита в зависимости от потенциала индикаторного электрода в проточной редокс-батарее с учетом изменения концентрации ионов водорода во время эволюции демонстрирует зависимость максимальной концентрации Br_2 в ходе процесса восстановления от концентрации серной кислоты; показано влияние адекватного учета диссоциации серной кислоты по второй ступени. Обнаружен способ предотвращения образования отдельной фазы жидкого брома при восстановлении водных растворов бромат-аниона, в том числе при его высокой концентрации.

3. Охарактеризован способ восстановления водного раствора хлорат-аниона внутри проточной батареи с помощью добавки компонента посторонней каталитической редокс-пары. Установлено существование двух режимов такого процесса, соответствующих короткой или продолжительной эволюции. Для обоих режимов выведены аналитические выражения для изменения во времени концентраций всех рассматриваемых компонентов электролита,

позволяющие с помощью экспериментальных данных определить величину константы скорости химической стадии процесса. Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными позволяет определять условия достижения наибольшей глубины преобразования хлорат-аниона.

4. Разработана аналитическая процедура, позволяющая описывать редокс-медиаторный автокаталитический процесс восстановления бромат-аниона на ВДЭ для режима сильных токов при любых соотношениях начальных концентраций BrO_3^- и H^+ (A^o и H^o). Выведенное отношение этих концентраций (H^o/A^o) для критического состава объема раствора позволяет определить для других отношений этих концентраций, транспорт какого из компонентов — BrO_3^- или H^+ — лимитирует величину максимального тока.

5. Впервые предложена полная последовательность стадий электровосстановления хлорат-аниона до хлорид-аниона в водных растворах с высокой концентрацией кислоты, которая включает (помимо электрохимической стадии за счет редокс-медиаторной пары ClO_2 / $HClO_2$) две химические стадии: конпропорционирование ClO_3^- и $HClO_2$, диспропорционирование $HClO_2$ по двум путям. Показано, что построенная кинетическая модель позволяет с высокой степенью точности описывать экспериментальные данные и находить величины констант скоростей всех стадий процесса. Для стадии диспропорционирования хлористой кислоты найденные величины констант для обеих ее реакционных путей согласуются с литературными данными их измерений неэлектрохимическим методом.

На основании полученных результатов рекомендуется использовать разработанные термодинамические и кинетические подходы при выборе состава галогенатных электролитов и параметров их электрохимического восстановления. Для броматных систем полученные зависимости могут быть использованы для выбора соотношения концентраций бромат-аниона и кислоты, обеспечивающего предотвращение образования жидкой фазы брома, а разработанная аналитическая процедура — для определения лимитирующего компонента и максимальной плотности тока. Для хлоратных систем предложенные модели могут быть использованы для анализа эволюции состава электролита, определения

кинетических параметров процесса и выбора условий, обеспечивающих высокую глубину преобразования хлорат-аниона.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с экспериментальной проверкой и уточнением разработанных моделей в более широком диапазоне составов электролита и электрохимических режимов.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в зарубежных рецензируемых журналах и изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. **Zader P.A.**, Konev D.V., Gun J., Lev O., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of System's Composition Changes in the Course of Electrolysis of Acidic Chloride Aqueous Solution // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 869–884.
2. **Zader P.A.**, Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of the pH Dependence of Evolution of the System Composition in the Course of Electrolysis of Acidic Aqueous Chloride Solutions // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 1114–1131.
3. Konev D.V., **Zader P.A.**, Vorotyntsev M.A. Evolution of the Bromate Electrolyte Composition in the Course of Its Electroreduction inside a Membrane–Electrode Assembly with a Proton-Exchange Membrane // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24. – No. 20. – 15297.
4. Vorotyntsev M.A., **Zader P.A.** Simulation of Mediator-Catalysis Process inside Redox Flow Battery // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – V. 58. – P. 1041–1056.
5. Vorotyntsev M.A., **Zader P.A.** Halogenate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Maximal steady-state convective-diffusion current for comparable concentrations of halogenate ions and protons // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2023. – V. 939. – 117331.
6. Vorotyntsev M.A., **Zader P.A.**, Goncharova O.A., Konev D.V. Mechanism and Kinetics of Non-Electroactive Chlorate Electroreduction via Catalytic Redox-Mediator Cycle Without Catalyst's Addition (EC-Autocat Process) // Molecules. – 2025. – V. 30. – No. 16. – 3432.