

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской
академии наук

На правах рукописи

Задёр Павел Александрович

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Воротынцев Михаил Алексеевич

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Обзор литературы: проточные редокс-батареи, термодинамические и кинетические закономерности галогенатного католита	16
1.1. Проточные редокс-батареи: особенности, основные системы и направления повышения энергоёмкости.....	16
1.1.1. Принцип работы и ключевые особенности проточных редокс-батарей	16
1.1.2. Сравнение проточных редокс-батарей с топливными элементами и аккумуляторными системами: преимущества и ограничения.....	18
1.1.3. Основные электрохимические системы проточных редокс-батарей.....	23
1.1.4. Перспективы использования галогенатов как многоэлектронных окислителей.....	29
1.2. Бромат-анион: особенности электровосстановления и степень проработанности темы.....	30
1.2.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора бромат-аниона.....	31
1.2.2. Электровосстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде: ЕС-autocat механизм	33
1.2.3. Ограничения броматных катодитов и возможные способы их преодоления	37
1.3. Хлорат-анион: особенности электровосстановления и степень проработанности темы.....	38
1.3.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора хлорат-аниона	39
1.3.2. Химические и электрохимические превращения соединений хлора в кислых растворах.....	41
1.3.3. Исследованность тематики электровосстановления хлорат-аниона и нерешённые вопросы	58
1.4. Заключение к главе 1	59
Глава 2. Термодинамический анализ эволюции состава галогенатных электролитов	61
2.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора хлорат-аниона	61
2.1.1. Расчётная модель и выбор квазиравновесного состава системы	61

2.1.2. Влияние pH на равновесный потенциал и состав системы.....	64
2.2. Термодинамический анализ электровосстановления бромат-аниона с учётом изменения кислотности	69
2.2.1. Расчётная модель и учёт протонного баланса.....	70
2.2.2. Влияние начальной концентрации кислоты на эволюцию состава	72
2.2.3. Условия предотвращения образования жидкой фазы брома.....	75
2.3. Заключение к главе 2	76
Глава 3. Моделирование медиаторно-каталитического восстановления хлорат-аниона в проточной редокс-батарее	78
3.1. Постановка модели медиаторно-каталитического процесса.....	78
3.2. Характерные временные масштабы и безразмерная постановка.....	81
3.3. Два режима эволюции состава католита	85
3.3.1. Режим короткой эволюции.....	86
3.3.2. Режим продолжительной эволюции.....	87
3.4. Проверка точности аналитического приближения.....	89
3.5. Изменение потенциала пористого катода	90
3.6. Определение кинетических параметров и условия глубокого преобразования хлората.....	92
3.7. Заключение к главе 3	95
Глава 4. Транспортно-кинетические закономерности редокс-медиаторного восстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде	97
4.1. Постановка транспортно-кинетической задачи	97
4.2. Безразмерная постановка и критерий режима сильных токов	101
4.3. Аналитическое решение для режима толстого диффузионного слоя	104
4.4. Определение максимальной плотности тока	110
4.5. Расчётные зависимости и алгоритм применения аналитической процедуры	115
4.6. Заключение к главе 4	122
Глава 5. Кинетические закономерности и механизм потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона	124
5.1. Экспериментальные данные потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона	124

5.2. Сопоставление электрохимических и спектрофотометрических экспериментальных данных.....	126
5.3. Кинетическая модель процесса	130
5.4. Анализ расчёта по различным кинетическим схемам.....	133
5.5. Кинетические параметры итоговой модели	139
5.6. Заключение к главе 5	141
Заключение	143
Благодарности.....	146
Список литературы	147

Список сокращений и условных обозначений

АКБ — аккумуляторная батарея;

ВВТЭ — водородно-воздушный топливный элемент;

ВДЭ — вращающийся дисковый электрод;

МЭБ — мембранно-электродный блок;

ПРБ — проточная редокс-батарея;

с.в.э. — стандартный водородный электрод;

ХИТ — химический источник тока;

ЕС-cat, ЕС' — редокс-медиаторный механизм;

ЕС-autocat, ЕС'' — автокаталитический редокс-медиаторный механизм;

ЕЕ — энергетическая эффективность, energy efficiency;

MEM-Br — бромид N-метил-N-этилморфолидиния;

MEP-Br — бромид N-метил-N-этилпирролидиния;

PSO — оптимизация роом частиц, particle swarm optimization.

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Высокая удельная энергия водорода поддерживает интерес к нему как к электроактивному веществу для химических источников тока, несмотря на быстрый прогресс литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Одной из наиболее развитых технологий выработки электроэнергии на основе водородной реакции являются водородно-воздушные топливные элементы (ВВТЭ) с протонообменной мембраной. Они обладают рядом важных достоинств по сравнению с металл-ионными аккумуляторами, прежде всего независимостью величин мощности и энергоемкости. В то же время характеристики ВВТЭ в значительной степени ограничиваются параметрами катодного полуэлемента, где происходит восстановление кислорода: низкая скорость его электрохимического восстановления требует использования катализаторов на основе благородных металлов, коррозионно-активные интермедиаты снижают ресурс компонентов мембранно-электродного блока, а необходимость подачи воздуха ограничивает их применение в безвоздушных средах.

Одним из подходов к преодолению описанных ограничений является замена кислорода воздуха водным раствором окислителя, подаваемым из внешнего резервуара. Для такого реагента существенны высокая растворимость, химическая стабильность, доступность и возможность быстрого электровосстановления 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, интерес к процессу их электровосстановления в контексте источников тока появился благодаря теоретическим исследованиям электровосстановления бромат-аниона до бромида посредством

автокаталитического медиаторного цикла на основе Br_2/Br^- редокс-пары [1,2]. Преобразование BrO_3^- происходит за счет его химической реакции с Br^- с образованием Br_2 , который регенерирует Br^- на электроде.

Восстановление BrO_3^- на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при избытке бромата или протонов было описано [1,2] как точными численными решениями транспортно-кинетических уравнений, так и приближенными аналитическими соотношениями, однако оставался не проанализирован наиболее практически важный случай сопоставимых значений объемных концентраций BrO_3^- и H^+ .

В литературе [3,4] были проведены теоретические исследования электрохимического превращения бромат-бромид в водных растворах в рамках термодинамического описания системы при различных *фиксированных* значениях pH. Следует учитывать, что химическая реакция между BrO_3^- и Br^- сопровождается потреблением большого числа ионов водорода, что при отсутствии избытка кислоты требует либо добавления pH-буфера, либо учета изменения кислотности раствора в ходе электровосстановления, о чем в литературе не сообщалось.

Важно отметить, что при превышении предельной концентрации Br_2 (0.185M) [5] может происходить образование неэлектроактивной жидкой фазы молекулярного брома, блокирующей поверхность катода, что является существенным ограничением, усложняющим работу с растворами бромат-анионов высокой концентрации.

Такой проблемы лишены продукты восстановления хлорат-аниона, что делает перспективным исследование электровосстановления водных растворов ClO_3^- . Дополнительными преимуществами использования хлорат-анионов в качестве католита являются их еще более высокая растворимость в воде и меньшая стоимость по сравнению с бромат-анионами.

До настоящего времени большинство исследований кинетики восстановления хлорат-анионов в кислых водных растворах [6,7] проводилось исключительно без введения дополнительного каталитически активного компонента и либо при недостаточно высокой концентрации кислоты, либо с

целью получения диоксида хлора, т.е. поиска способа контролируемого *частичного* восстановления.

В литературе [8] была продемонстрирована возможность создания водородно-хлоратного генератора тока, где преобразование галогенат-галогенид осуществляется в сильноокислых растворах благодаря участию в качестве медиатора автокаталитической пары диоксид хлора/хлористая кислота [9], однако механизм глубокой конверсии ClO_3^- в Cl^- в деталях не был описан.

В настоящее время водные растворы обоих галогенатов (бромат и хлорат) рассматриваются как перспективные реагенты для применения в проточных химических источниках тока. Поэтому теоретические аспекты процессов электровосстановления обоих этих реагентов рассматриваются в работе как самостоятельные важные области исследования.

Цель работы состояла в разработке методов нахождения равновесных и кинетических характеристик процессов редокс-преобразования водных растворов хлорат- и бромат-анионов на 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 ЕС-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 $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$). 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^0/A^0), 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 ЕС-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° и H°), 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°/A°), 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, исключая 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 ЕС-autocat механизму, который включает (помимо электрохимической стадии за счет редокс-медиаторной пары $\text{ClO}_2 / \text{HClO}_2$) 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 K1 и K2) [10-15].

Все работы диссертанта, выполненные в соавторстве [10-15], 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 молодёжных конференциях и школах.

Планный 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.

Глава 1. Обзор литературы: проточные редокс-батареи, термодинамические и кинетические закономерности галогенатного католита

Настоящая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области проточных редокс-батарей (ПРБ) и перспектив применения галогенат-анионов в качестве многоэлектронных окислителей для таких систем. Последовательно рассматриваются принцип работы и место ПРБ среди электрохимических устройств преобразования и накопления энергии, основные коммерциализированные электрохимические системы и направления повышения их энергоёмкости. Отдельное внимание уделено перспективам применения и современному состоянию изучения термодинамических и кинетических закономерностей электровосстановления бромат- и хлорат-анионов.

1.1. Проточные редокс-батареи: особенности, основные системы и направления повышения энергоёмкости

Проточные редокс-батареи представляют собой класс электрохимических генераторов и/или преобразователей электрической энергии, в которых электроактивные вещества хранятся в растворённом виде во внешних резервуарах и прокачиваются через электрохимический преобразователь. Интерес к ним обусловлен прежде всего возможностью независимого масштабирования мощности и энергоёмкости устройства: мощность определяется параметрами электрохимического элемента, тогда как запас энергии — объёмом резервуаров, концентрацией электролита и его редокс-свойствами. Благодаря этому ПРБ рассматриваются как одно из перспективных решений для крупномасштабного и длительного запасаения энергии электричества в виде химической энергии реагентов — с возможностью быстрого обратного преобразования, в том числе для накопителей ёмкостью порядка нескольких ГВт·ч [16].

1.1.1. Принцип работы и ключевые особенности проточных редокс-батарей

Проточная редокс-батарея содержит два резервуара с растворами электроактивных веществ — для положительного и отрицательного электродов. Растворы насосами прокачиваются через мембранно-электродный блок (МЭБ),

состоящий из двух полупространств, разделённых мембраной. Мембрана обеспечивает электролитический контакт между полупространствами, препятствуя при этом смешению растворов. В каждом полупространстве раствор проходит через питающие каналы, а затем сквозь пористый электрод, где электрореактивные компоненты вступают в реакцию, после чего раствор выводится обратно в резервуар. За счёт прокачки раствора через МЭБ концентрация электроактивного компонента-реагента в приэлектродной области постоянна на относительно коротких интервалах времени, а на длинных интервалах постепенно уменьшается по причине его расхода в резервуаре, т.е. при значительном объеме резервуара изменяется достаточно медленно даже при прохождении сильного тока. Окислительно-восстановительные реакции на электродах обеспечивают выработку электроэнергии при разряде и запасание химической энергии при заряде. Последовательное соединение отдельных МЭБ в виде стэка позволяет повышать рабочее напряжение устройства.

Работа ПРБ сопровождается рядом процессов, снижающих её эффективность. К ним относятся кроссовер — нежелательный трансмембранный перенос электроактивных компонентов, гидравлические потери на прокачку растворов, шунтирующие (паразитные) токи, а также побочные электрохимические реакции. В совокупности эти потери определяют общую энергоэффективность ПРБ, которая для наиболее распространённых систем составляет от 57 до 75% [17].

Ряд эксплуатационных параметров ПРБ связан взаимными ограничениями. Величина кроссовера регулируется главным образом выбором мембраны и её толщины: увеличение толщины снижает кроссовер, но одновременно повышает электрическое сопротивление МЭБ. Гидравлические потери тем меньше, чем шире и короче питающий канал, однако укорочение канала увеличивает вклад шунтирующих токов и уменьшает площадь мембраны. Вклад побочных реакций определяется индивидуально для каждой электрохимической системы. Несмотря на перечисленные инженерные сложности, разделение узла электрохимического преобразования и резервуаров для накопления энергии открывает широкие возможности для задач распределённой энергетики, включая сглаживание пиков

напряжения в электрических сетях и интеграцию возобновляемых источников электричества.

Оценка области применимости ПРБ требует их сопоставления с другими электрохимическими устройствами преобразования и запасания энергии — прежде всего с топливными элементами, наиболее близкими к ПРБ по инженерной архитектуре, и с аккумуляторными системами, наиболее близкими по функции обратимого запасания энергии.

1.1.2. Сравнение проточных редокс-батарей с топливными элементами и аккумуляторными системами: преимущества и ограничения

В топливных элементах - как и в проточных редокс-батареях - реагенты подаются к мембранно-электродному блоку из внешнего контура. Широко распространены низкотемпературные (60–80 °С) водородно-воздушные топливные элементы [18], в которых к аноду подаётся водород, а к катоду — воздух. Водород хранится во внешних баллонах, подаётся в анодное пространство, где окисляется на платиновом катализаторе до H^+ . Ионы водорода проходят через полимерную мембрану к катоду, а электроны направляются во внешнюю цепь в виде электрического тока. На катоде кислород, поступающий как компонент потока воздуха, восстанавливается и взаимодействует с протонами, образуя воду. Вода выводится вместе с катодным потоком воздуха в виде водяного пара или конденсата [19]. Сам воздух в системе не запасается, а непрерывно прокачивается через катодное пространство [20].

Водородно-воздушные топливные элементы обладают высокой энергетической ёмкостью: в заправленном баллоне при давлении сжатого водорода 700 бар она составляет около 1.6 кВт·ч/л [21]. С учётом размера полной бортовой системы хранения и преобразования топлива значение оказывается ниже: для автомобильной системы при 700 бар указывается величина порядка 0.81–0.86 кВт·ч/л [21]. Для тяжёлой и складской техники нередко применяют хранение водорода при 350 бар, что снижает объёмную энергоёмкость, но упрощает требования к системе хранения [22].

Эффективность преобразования химической энергии водорода в электрическую для таких элементов составляет 50–65 %, а на уровне полной установки, как и в случае ПРБ, она зависит от режима работы и затрат на вспомогательное оборудование — компрессор воздуха, охлаждение, увлажнение мембраны, силовую электронику [20].

Топливные элементы относятся к первичным химическим источникам тока, то есть к электрохимическим генераторам тока, не предназначенным для запасания избыточной электроэнергии, однако допускающим достаточно быструю дозаправку. Часто такие химические источники тока (ХИТ) применяются там, где требуется длительная автономная работа при быстром восполнении запаса топлива, — в складской технике, автобусах или системах резервного питания критической инфраструктуры [23,24].

Основные ограничения водородно-воздушных топливных элементов связаны с необходимостью хранения водорода под высоким давлением [25], контролем температуры при заправке (сжатие газа сопровождается нагревом), а также высокими требованиями к чистоте топлива [26]. Топливо низкой чистоты способно отравить платиновый катализатор [27], поэтому, согласно стандартам качества, содержание H_2 должно составлять не менее 99.97%, а допустимые концентрации CO , сернистых соединений, аммиака и других примесей ограничиваются величинами на уровне ppm [26].

Проточные редокс-батареи используют сходную проточную архитектуру, однако запас энергии в них сосредоточен не в газообразном топливе, а в жидких электролитах, содержащих растворённые электроактивные компоненты ограниченной растворимости. В отличие от топливного элемента, проточная редокс-батарея в типичном режиме использования является перезаряжаемой системой: при заряде она запасает электрическую энергию в химической форме, а при разряде возвращает её во внешнюю цепь в виде тока. При необходимости такая система может работать и в режиме электрохимического генератора — с заменой или внешней регенерацией электролитов.

Низкая плотность энергии является одним из главных ограничений ПРБ по сравнению с водородно-воздушными топливными элементами. Для ванадиевых ПРБ объёмная плотность энергии электролита более чем на порядок ниже объёмной энергоёмкости сжатого водорода [28,29]. Поэтому ПРБ малоприспособны для применений, где критичны масса и объём энергоносителя (например, транспортных), но оказываются предпочтительными для стационарного хранения, где важнее перезаряжаемость, длительный ресурс работы и безопасность. Несмотря на инженерное родство с топливными элементами, по основной функции ПРБ ближе к аккумуляторным системам, что требует их сопоставления с аккумуляторными батареями (АКБ).

Аккумуляторные системы и проточные редокс-батареи выполняют одну и ту же основную функцию — временное запасание электрической энергии и её последующий возврат во внешнюю цепь. В АКБ активные вещества заключены в корпус устройства, что делает их компактными и пригодными для портативных применений и электротранспорта, но они могут использоваться и в качестве стационарных накопителей [30]. Наиболее распространёнными современными системами являются литиевые аккумуляторы: их преимущества связаны с высокими плотностями энергии и высокой энергетической эффективностью цикла заряд–разряд (EE) [31]. Для современных литиевых аккумуляторов удельная энергоёмкость достигает $265 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ [32], а EE стационарных литий-ионных систем обычно находится в диапазоне 80–95% [31].

В настоящее время растёт внимание к натриевым аккумуляторам, имеющим сходную архитектуру закрытой ячейки, но использующим существенно более дешёвое и распространённое сырьё. Такие АКБ сопоставимы с литиевыми по энергоэффективности, однако из-за больших величин размера и массы атома натрия, а также более низкого рабочего напряжения уступают им по плотности энергии ($120\text{--}160 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$) [33]. Именно поэтому натриевые системы менее привлекательны для портативных применений, но остаются применимыми для транспорта и стационарного хранения.

Аккумуляторная архитектура удобна для портативных и мобильных применений, однако при использовании их в качестве стационарных систем длительного хранения электроэнергии конструктивное связывание мощности и запаса энергии в одном блоке при задаче увеличения энергоемкости системы требует пропорционального наращивания числа ячеек. Необходимость масштабировать как энергетическую, так и мощностную часть установки повышает капитальные затраты и делает такие системы менее экономичными при длительном хранении электроэнергии [34]. Дополнительным ограничением закрытых АКБ является деградация внутренних материалов: при длительной эксплуатации снижается доступная ёмкость, растёт внутреннее сопротивление, ухудшаются мощностные характеристики и повышаются требования к контролю температурного режима [35]. Для литий- и натрий- ионных АКБ существенны также риски теплового разгона при механическом, электрическом или термическом повреждении [36,37].

Главным преимуществом ПРБ перед закрытыми АКБ является разделение мощности и запаса энергии: длительность работы увеличивается преимущественно за счёт объёма резервуаров и количества электролита без необходимости увеличения электрохимического стека [17], что значительно повышает целесообразность использования проточных батарей для длительного стационарного хранения электроэнергии [17]. Главным же недостатком ПРБ является низкая плотность энергии: для наиболее распространённых ванадиевых систем она составляет 15–25 Вт·ч/кг [28]. Это существенно ниже, чем у литиевых и натриевых АКБ, поэтому ПРБ не подходят для большинства мобильных применений.

Вместе с тем ПРБ обладают рядом преимуществ перед аккумуляторными системами. Проточные редокс-батареи лучше переносят глубокий разряд, их электролит может быть ребалансирован или полностью заменён без замены электрохимического узла и резервуаров, а сам МЭБ представляет собой сборную конструкцию, что повышает ремонтпригодность системы. Кроме того, во многих системах ПРБ используются сравнительно дешёвые электроды из углеродных

материалов, что способствует снижению капитальных затрат на электрохимический стек.

Существенно различается и срок службы. Ресурс закрытых АКБ ограничен деградацией электродных материалов: при циклировании снижается доступная ёмкость и растёт внутреннее сопротивление, в силу чего срок службы литий-ионных систем составляет порядка 3000–8000 [31] циклов (ориентировочно 5–15 лет эксплуатации [30]). В ванадиевых ПРБ электроактивный компонент находится в растворённой форме и не претерпевает необратимой деградации: ёмкостные потери, связанные с кроссовером и разбалансировкой электролита, обратимы и устраняются его периодической ребалансировкой. Благодаря этому ресурс ванадиевых ПРБ существенно выше — более 10000 циклов [38] или порядка 20 лет [39], а сам ванадиевый электролит при этом практически не вырабатывается и может использоваться повторно.

Дополнительным преимуществом проточных батарей является пожаро- и взрывобезопасность, обусловленная применением водного электролита. При этом такие системы требуют насосов, резервуаров, трубопроводов, контроля кроссовера и соблюдения требований химической безопасности. Совокупность перечисленных свойств делает проточные батареи привлекательными для крупных стационарных объектов с длительным сроком службы.

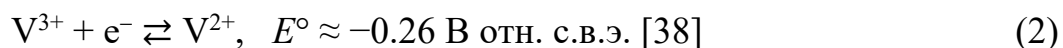
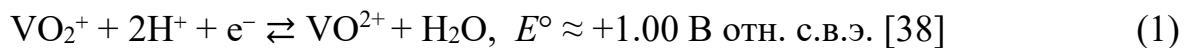
Таким образом, проточные редокс-батареи занимают промежуточное положение между топливными элементами и аккумуляторными системами. С топливными элементами их сближает проточная архитектура с подачей реагентов из внешнего контура к МЭБ, однако принципиальным отличием является обратимое запасание энергии электричества в химической форме, по которому ПРБ ближе к АКБ. От закрытых АКБ их отличает разделение величин мощности и запаса энергии, делающее ПРБ перспективными для длительного стационарного хранения. Общим ограничением при сравнении как с топливными элементами, так и с АКБ остаётся низкая плотность энергии электролита проточных батарей.

1.1.3. Основные электрохимические системы проточных редокс-батарей

В настоящее время наибольшее развитие среди проточных систем с растворёнными электроактивными компонентами получили перезаряжаемые проточные редокс-батареи. Поэтому далее именно они рассматриваются как наиболее представительный класс таких систем, позволяющий установить характерные условия функционирования проточных электродов и требования к используемым электролитам. К наиболее проработанным и коммерчески применимым системам ПРБ относятся ванадиевые, железные, цинк-бромные и полисульфид-бромные. Свойства каждой из них целесообразно рассмотреть отдельно.

Ванадиевые проточные батареи

Ванадиевая система является наиболее распространённой и изученной. Электродные реакции протекают между ионами ванадия в различных степенях окисления: в положительном полупространстве — реакция (1), в отрицательном — реакция (2):



В промышленно-близких реализациях ванадиевый электролит чаще всего представляет собой водный раствор соединений ванадия в сульфатно-сернокислой среде с общей концентрацией ванадия около 1.6 М и суммарной концентрацией сульфата порядка 4 М [40]. После стадии первичного заряжения электролитов в обоих резервуарах положительный электролит содержит пару $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, отрицательный — $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, то есть оба раствора содержат соединения ванадия и различаются лишь степенью его окисления. Электродами с обеих сторон служит графитовый войлок, а электролитический контакт обеспечивает протонообменная мембрана, как правило, типа Nafion [41,42].

Преимущество ванадиевой системы состоит в том, что электрохимические превращения не сопровождаются фазовым переходом электроактивного компонента, а сами реакции характеризуются высокой обратимостью и протекают

на дешёвых углеродных электродах с низкой деградацией. Объёмная плотность энергии ванадиевого электролита составляет порядка 20–33 Вт·ч/л [28,29], а энергоэффективность установок киловаттного класса может достигать 85% [38] при числе циклов стабильной работы более 10 тыс. [38].

Более низкая энергоэффективность по сравнению с литиевыми и натриевыми аккумуляторами обусловлена прежде всего невысоким рабочим напряжением ячейки, вследствие чего поляризационные и омические потери дают бóльший относительный вклад, а также относительно небольшой растворимостью растворов соединений ванадия и затратами на работу насосов.

Дополнительный вклад в потери вносит кроссовер: электролитический контакт между полупространствами обеспечивается ионами H^+ , а при использовании протонообменной мембраны положительно заряженные ионы ванадия постепенно переносятся в соседнее полупространство, что обуславливает неизбежные потери энергоэффективности.

Экономическим ограничением применения таких систем является высокая стоимость ванадиевого сырья [43]. Тем не менее благодаря возможности ребалансировки электролита, достаточно высокой энергоэффективности, пожаро- и взрывобезопасности водных растворов, а также надёжности системы и возможности создания накопителей большой ёмкости ванадиевые ПРБ остаются в настоящее время наиболее распространёнными системами своего класса химических ХИТ.

Железные проточные батареи

Более дешёвой альтернативой являются железные системы, в которых реакции на обоих электродах основаны на превращениях железа в различных степенях окисления (3) – (4):



Электрохимические превращения железа протекают без участия ионов водорода, что позволяет осуществлять электролитический контакт анионами

(например, хлорид-ионами) и использовать анионообменную мембрану, благодаря чему кроссовер активных компонентов существенно подавлен.

Практическая объёмная плотность энергии железного электролита составляет порядка 7–10 Вт·ч/л [45], тогда как теоретическая величина сопоставима с ванадиевой системой и может достигать 32 Вт·ч/л [46]. Существенными ограничениями таких систем являются паразитный электролиз воды на отрицательном электроде и фазовый переход в реакции (4): осаждение металлического железа на поверхность пористого электрода требует увеличения её площади, а следовательно, и размеров МЭБ. Несмотря на подавленный кроссовер, вклад паразитного электролиза воды значителен и обуславливает снижение энергоэффективности железных систем по сравнению с ванадиевыми. Тем не менее EE остаётся достаточно высокой и может достигать 83 % [47].

Проблема фазового перехода в реакции (4) заключается и в том, что многократное осаждение/растворение металлического железа на отрицательном электроде сопряжено с риском неравномерного роста осадка и образования дендритов. По этой причине при длительном циклировании характеристики ячейки могут ухудшаться: число циклов стабильной работы составляет порядка 1 тыс. [16]. Вместе с тем, как и в других проточных системах, электроактивный компонент находится преимущественно в растворённой форме и не подвержен необратимой деградации, характерной для твердофазных электродов закрытых АКБ.

В отличие от ванадиевых ПРБ, основной вклад в разбалансировку железной системы вносит не кроссовер (подавленный анионообменной мембраной), а упомянутое выше паразитное выделение водорода, для компенсации которого требуются меры по восстановлению баланса состояния заряда электролита [48].

Точные рецепты коммерческих проточных систем на основе железа обычно не раскрываются и описываются обобщённо. Ближайшим опубликованным составом, который можно считать схожим с промышленными растворами, является система с симметричным водным электролитом, содержащим следующие соединения: $1.5 \text{ M FeCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.2 \text{ M HCl}$. Электродами служат графит и

графитовый войлок, а электролитический контакт обеспечивает анионообменная мембрана (например, FUMASEP FAP-450) [45].

Таким образом, железные ПРБ, будучи существенно более дешёвыми, практически лишены проблемы кроссовера активных компонентов, однако паразитный электролиз воды снижает их энергоэффективность. Такие системы накопления электроэнергии оказываются предпочтительными в тех случаях, когда стоимость и простота системы важнее достижения максимальной энергоэффективности.

Цинк-бромные проточные батареи

Другим примером неванадиевой системы является цинк-бромная батарея, основанная на реакциях (5) – (6):



В отличие от полностью ванадиевой или железной систем, в цинк-бромной батарее присутствуют нейтральные электроактивные молекулы Br_2 , в связи с чем применение поверхностно заряженной мембраны менее эффективно в плане предотвращения кроссовера. Поэтому вместо мембраны, как правило, используется микропористый сепаратор - не устранивающий, но ограничивающий кроссовер. Дополнительным средством замедления кроссовера служит введение комплексообразующих добавок, одновременно и связывающих молекулярный бром, и препятствующих образованию его отдельной жидкой фазы [50].

В научных работах, исследующих промышленно-релевантные цинк-бромные проточные батареи, используют водный электролит: 1–3 М ZnBr_2 + 2–3 М фонового электролита (чаще KCl) и 0.4–2 М бром-связывающей добавки [51–53]. В качестве таких добавок наиболее распространены и коммерчески значимы бромид N-метил-N-этилпирролидиния (MEP-Br) и бромид N-метил-N-этилморфолидиния (MEM-Br) [50]. Как и ранее, электродами служат предобработанные пористые углеродные материалы, в то время как

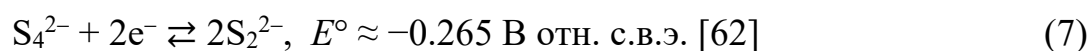
электролитический контакт осуществляется микропористым сепаратором, например, полиолефиновым [52].

Как и в железной системе, на отрицательном пористом электроде происходит фазовый переход с осаждением цинка, нередко сопровождающийся образованием дендритов [54]. Дополнительной проблемой является химическое взаимодействие молекулярного брома с осаждённым цинком, приводящее к саморазряду. Кроме того, из-за сильно отрицательного значения стандартного потенциала осаждения цинка, $E^\circ \approx -0.76$ В, этот процесс протекает параллельно с паразитным выделением водорода на отрицательном электроде при заряде батареи. Такая побочная реакция снижает кулоновскую эффективность и приводит к разбалансировке электролита, в результате чего ухудшаются эксплуатационные характеристики системы [55].

Энергоэффективность такой системы может достигать 75% [56], однако число циклов стабильной работы к настоящему времени для рассматриваемой технологии чуть больше, чем у полностью железных ПРБ, и составляет более 1.3 тыс. [57]. Относительно высокий для проточных батарей стандартный потенциал в сочетании с двумя двухэлектронными процессами обеспечивает одну из наиболее высоких объёмных энергоёмкостей электролита среди рассматриваемых систем — до 52–60 Вт·ч/л [58,59], однако кроссовер молекулярного брома и образование дендритов цинка снижают энергоэффективность, а также стабильность при многократном циклировании, что сдерживает коммерциализацию системы [60,61].

Полисульфид-бромные проточные батареи

Альтернативой цинк-бромной системе, в которой низкий потенциал осаждения цинка обуславливает паразитное выделение водорода, является полисульфид-бромная батарея. Процесс на её отрицательном электроде в упрощённой форме описывается реакцией (7):



Средняя объёмная плотность энергии электролита такой системы ниже, чем у цинк-бромной, и может достигать 20–30 Вт·ч/л [57], однако более положительный потенциал редокс-реакции отрицательного электрода снижает

потери на выделение водорода. Недостатком является разный состав растворов для положительного и отрицательного полупространств, что существенно усложняет ребалансировку электролита при кроссовере полисульфидов в положительную полую ячейку и снижает число циклов стабильной работы. Информация о числе стабильных циклов работы для устройств промышленного и полупромышленного масштаба в литературе является труднодоступной. Энергоэффективность таких систем при значительной мощности составляет порядка 60–65 % [57], хотя для лабораторных образцов сообщается о величинах более 80 % [63].

В качестве промышленно-релевантных электролитов используют отдельные водные электролиты, например: для положительного полужеления — 4 М NaBr либо 1 М Br₂ и 2 М NaBr, а для отрицательного полужеления — 1.3 М Na₂S₄ или 2 М Na₂S₂ [63,64]. В качестве электродов в таких системах применяют углеродные материалы [63], а разделение полужелений обеспечивает катионообменная мембрана, например, Nafion [63,64].

Таким образом, наиболее проработанные системы ПРБ обладают индивидуальными ограничениями — кроссовером, фазовыми переходами, дендритообразованием, паразитными реакциями, однако их объединяет общий недостаток: низкая плотность энергии электролита. Он не представляет радикального препятствия при использовании в системах для временного запаса энергии электричества, поскольку компенсируется рядом важных достоинств таких систем: очень большое число циклов, дешевизна электродных материалов, возможность независимого масштабирования мощности и запаса энергии, ремонтпригодность и возможность ребалансировки или замены электролита.

При высокой плотности энергии электролита проточная архитектура может быть также реализована в ХИТ первого рода. Особенно перспективным представляется применение таких источников для автономных мобильных объектов, работающих без доступа к атмосферному кислороду, в том числе подводных аппаратов и иных герметичных систем [16,65].

Одним из путей преодоления проблемы низкой плотности энергии ПРБ является переход к компонентам, способным к многоэлектронным превращениям. Для электролита положительного полупространства такими компонентами могут стать галогенат-анионы.

1.1.4. Перспективы использования галогенатов как многоэлектронных окислителей

Для проточных редокс-батарей запас энергии определяется концентрацией электроактивных компонентов, числом электронов, участвующих в электрохимическом превращении, и рабочим напряжением ячейки. Одним из способов повышения энергоёмкости является переход к компонентам, способным к многоэлектронным превращениям. В качестве таких компонентов для положительного полупространства рассматриваются галогенат-анионы, прежде всего бромат- и хлорат-анионы. В кислой среде их полное восстановление до соответствующих галогенид-ионов записывается в общем виде (8):



В этой реакции атом галогена переходит из степени окисления +5 в степень окисления –1, что соответствует шестиэлектронному восстановлению. Такое число электронов на одну исходную частицу принципиально отличает галогенаты от большинства традиционных редокс-пар, используемых в проточных батареях, где обычно реализуются одно- или двухэлектронные превращения. В сочетании с высокой растворимостью ряда солей хлоратов и броматов в воде [66] и высокими стандартными потенциалами переходов бромат/бромид и хлорат/хлорид (1.42 В и 1.45 В, соответственно) [67] такие галогенатные растворы становятся привлекательными католитами для систем с повышенной плотностью энергии.

Более высокая плотность энергии делает перспективным использование галогенатного положительного электролита и в области исключительно разрядных устройств, особенно там, где поступление кислорода затруднено и применение водородно-воздушного топливного элемента невозможно: в герметичных,

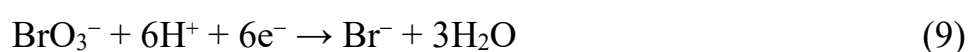
подводных или иных бескислородных средах, а также в стратосфере или космосе. Так, благодаря высокой растворимости хлората лития теоретическая плотность энергии водород-хлоратной батареи может достигать 1150 Вт·ч/л [8]. При реализации обратного процесса или внешней регенерации галогенида до галогената такая система могла бы выполнять функцию накопителя энергии, а при однократном использовании заряженного католита — функцию химического источника тока первого рода.

Одной из проблем использования галогенатов в качестве многоэлектронных окислителей является кинетическая затруднённость их прямого электровосстановления в водных средах. Это ограничение может быть преодолено за счёт редокс-медиаторного восстановления [1].

Таким образом, галогенат-анионы являются перспективными многоэлектронными окислителями для положительного электролита проточных систем: их привлекательность связана с шестиэлектронным восстановлением, высокой растворимостью в воде, высоким стандартным потенциалом перехода галогенат/галогенид и возможностью применения в средах, не требующих подвода кислорода. Вместе с тем практическая применимость галогенат-анионов ограничена недостаточностью сведений о кинетике их восстановления и о способах направленного влияния на этот процесс для каждого из галогенатов.

1.2. Бромат-анион: особенности электровосстановления и степень проработанности темы

Интерес к электровосстановлению галогенат-анионов в контексте химических источников тока возник благодаря теоретическим исследованиям восстановления бромат-аниона до бромид-иона, в ходе которых была установлена автокаталитическая природа этого процесса [1,2]. Глобальный процесс (9) реализуется через цикл из электрохимической стадии восстановления молекулярного брома до бромид-иона (10) и химической стадии его взаимодействия с бромат-анионом (11) – с регенерацией брома:





В результате автокаталитического характера цикла (10)-(11) в приэлектродной области возрастают локальные концентрации молекулярного брома и бромид-иона, что увеличивает скорость преобразования бромат-аниона и приводит к накоплению электроактивного Br_2 в объёме раствора. Дальнейшее развитие исследований шло как в направлении термодинамического, так и кинетического описания этого превращения.

1.2.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора бромат-аниона

В литературных источниках уже существует информация о термодинамических исследованиях электровосстановления бромат-аниона до бромида: исследования выполнены для набора фиксированных значений pH раствора [3,4]. В первой рассматриваемой работе [4] с помощью описания процессов равновесными уравнениями электрохимических и физических процессов были теоретически рассмотрены несколько альтернативных сценариев эволюции состава раствора бромид-аниона, отличающихся друг от друга глубиной окисления бром-содержащих компонентов. Для настоящей работы интерес представляет тот из них, в котором единственным предельным продуктом окисления бромида выступает бромат-анион. Используемые в работе равновесные уравнения позволяют считать исследования окисления Br^- до BrO_3^- равноценными аналогичному процессу восстановления BrO_3^- до Br^- (9). Для этого сценария при различных значениях pH (2, 6 и 10) рассчитаны зависимости состава раствора и равновесного потенциала перехода $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ от степени превращения (суммарного редокс-заряда).

Показано, что в наиболее кислом из рассматриваемых растворов (при pH = 2) переход между предельными состояниями окисления брома происходит в широком интервале потенциалов (от 1.0 В до ~1.35 В отн. с.в.э.) с последовательным накоплением значительных количеств Br_3^- , Br_5^- и молекулярного брома Br_2 –

вплоть до достижения его предельной концентрации в водном растворе, $[\text{Br}_2] \sim 0.185 \text{ M}$ [5], а, возможно, и появления отдельной жидкой фазы Br_2^{liq} при достаточно высокой начальной концентрации Br^- .

В слабокислых растворах (при $\text{pH} = 6$) интервал перехода от BrO_3^- до Br^- заметно сужается (от $\sim 0.95 \text{ В}$ до $\sim 1.1 \text{ В}$ отн. с.в.э.), а концентрация Br_2 на всём протяжении процесса остаётся очень малой. В щелочных растворах (при $\text{pH} = 10$) переход между BrO_3^- и Br^- происходит в области потенциалов вблизи 0.8 В практически напрямую, т.е. без заметного накопления промежуточных бромсодержащих форм.

Таким образом, при увеличении pH раствора концентрация промежуточного молекулярного брома (как и полибромид-анионов) в ходе электровосстановления бромата снижается, а равновесный потенциал перехода $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ смещается в сторону менее положительных значений. Последнее связано с участием протонов в процессе (9), в результате чего его равновесный потенциал, согласно уравнению Нернста, зависит от pH , в отличие от потенциала пары Br_2/Br^- . По мере роста pH равновесный потенциал перехода $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ приближается к потенциалу пары Br_2/Br^- , вследствие чего область термодинамической устойчивости промежуточного Br_2 сужается, и его накопление в значимых количествах становится термодинамически невыгодным.

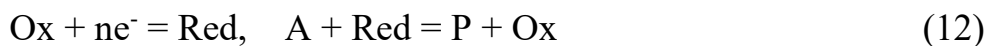
В следующей работе [3] дана количественная оценка накопления молекулярного брома при электровосстановлении бромат-аниона и условий появления его отдельной жидкой фазы в зависимости от pH раствора. Для набора значений pH и суммарных концентраций бром-содержащих компонентов раствора c_{tot} ($0.2\text{--}2.0 \text{ M}$) определена критическая величина c_{tot}^* , при превышении которой в системе появляется отдельная жидкая фаза Br_2^{liq} . Показано, что минимальное значение этой критической концентрации, $(c_{\text{tot}}^*)_{\text{min}}$, резко возрастает с ростом pH : если при $\text{pH} = 2$ жидкая фаза брома образуется уже при суммарной концентрации бром-содержащих компонентов близкой к 0.37 M , то при $\text{pH} = 4$ появление Br_2^{liq} становится возможным только при c_{tot} более 0.5 M , а для $\text{pH} = 5$ образование жидкой фазы брома не прогнозируется до концентрации бром-содержащих

компонентов близкой к 1.5 М. Таким образом, повышение рН раствора снижает как количество молекулярного брома, образующегося в качестве промежуточного продукта при электровосстановлении бромата, так и риск выделения его в виде отдельной жидкой фазы.

Оба рассмотренных исследования выполнены в предположении о постоянстве рН раствора на всём протяжении процесса, хотя химическая стадия взаимодействия бромат-аниона с бромидом (11) сопровождается потреблением значительного количества ионов водорода, поэтому в реальном броматном католите при отсутствии избытка кислоты рН раствора должен изменяться в ходе электровосстановления. Такая особенность процесса способна существенно повлиять на его протекание, в частности, на скорость химической стадии (11) и на условия образования жидкой фазы брома. Термодинамическое описание эволюции состава броматного раствора с явным учётом изменения концентрации протонов было впервые проведено в рамках данной диссертации.

1.2.2. Электровосстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде: ЕС-autocat механизм

Кинетические закономерности на вращающемся дисковом электроде для процесса электровосстановления окислителя А, не реагирующего непосредственно электрохимически, а преобразующегося по классическому редокс-медиаторному механизму ЕС-cat (или ЕС'), состоящему из электрохимической стадии восстановления Ох-формы медиатора на электроде и его химической стадии расходования в объёме раствора (12) к настоящему времени изучены достаточно подробно.



При стационарных условиях для ЕС-cat механизма при достаточно высоких скоростях вращения электрода в режиме предельного массопереноса ток подчиняется уравнению Левича для медиатора Ох, т.е. пропорционален квадратному корню из угловой скорости вращения электрода, а также

концентрации медиатора Ox^0 в объеме раствора, тогда как присутствие в растворе "основного реагента" А вообще не влияет на скорость процесса [68]. В интервале более низких скоростей вращения электрода реализуется эффективный катализ за счет редокс-медиаторного цикла (12), в результате чего ток предельного массопереноса становится практически независимым от скорости вращения электрода, будучи по-прежнему пропорциональным объемной концентрации медиатора Ox^0 .

Теоретический анализ кинетики процесса (9) медиаторного электровосстановления бромат-аниона за счет редокс-пары Br_2/Br^- по схеме (10)-(11) на ВДЭ [1] впервые показал принципиальное отличие такой системы от классического ЕС-cat механизма. Теоретическое моделирование транспортно-кинетических уравнений для рассматриваемого процесса электровосстановления на ВДЭ показало, что в области более медленных скоростей вращения электрода существует *оптимальная* скорость, при которой можно добиться намного большей величины тока, чем при высоких скоростях - что совершенно противоречит представлениям о закономерностях ЕС-cat механизма.

Как и для классического ЕС-cat механизма (12), процесс медиаторного электровосстановления бромат-аниона на ВДЭ подчиняется совершенно различным закономерностям для двух областей скоростей вращения электрода, где реализуются два разных режима: тонкого диффузионного слоя при высоких скоростях вращения электрода и толстого диффузионного слоя при низких скоростях вращения.

При высоких скоростях вращения ВДЭ, т.е. в режиме тонкого диффузионного слоя, кинетический слой, внутри которого распределен продукт электродного процесса (Br^-), простирается далеко за пределы диффузионного слоя, т.е. основная доля образующейся на электроде восстановленной формы медиатора Br^- пересекает диффузионный слой без реакции с основным окислителем и уносится конвективным потоком в объем раствора, где и происходит регенерация Br_2 по реакции конпропорционирования. В результате прохождение редокс-медиаторного цикла не влияет на суммарную скорость процесса, т.е. на

проходящий ток, который в данном случае определяется транспортом брома к электроду из объема раствора, тогда как на его величину вообще не влияет присутствие бромата в растворе (аналогично прохождению процесса по EC-cat механизму для высоких скоростей вращения электрода).

Напротив, при относительно низких скоростях вращения ВДЭ, кинетический слой находится глубоко внутри толстого диффузионного слоя, в результате чего химическая реакция (11) протекает внутри кинетического слоя около поверхности электрода. Поэтому регенерированный этой реакцией бром снова реагирует на электроде по реакции (10) с регенерацией Br^- . В результате редокс-медиаторный цикл функционирует эффективно, что приводит к накоплению высоких локальных концентраций Br^- и Br_2 у поверхности электрода за счет автокатализа. Максимальный ток в таком режиме ограничивается уже транспортом продукта химической реакции (11) Br_2 к электроду через тонкий кинетический слой, а не его транспортом из объема раствора, что объясняет принципиальное отличие предсказаний рассматриваемого механизма, обозначаемого как EC-autocat (EC''), от классического EC-cat (EC').

Для EC-autocat механизма восстановления бромат-аниона на ВДЭ были получены приближенные аналитические выражения, упрощающие описание процесса. Дальнейшее развитие теории было связано с уточнением модели диффузионного слоя и соответствующих транспортно-кинетических уравнений, которые решались методами как асимптотического анализа, так и численными расчетами. В исходном анализе использовалась модель единого нернстовского диффузионного слоя, независимая от схемы процесса. Уточненная модель нернстовского слоя [69], учитывающая индивидуальную (согласно формуле Левича) толщину диффузионного слоя для каждого из компонентов (BrO_3^- , Br^- , Br_2), подтвердила качественные выводы исходной модели, однако существенно уточнила количественные предсказания. Аналогичные результаты были получены на основе полного решения системы конвективно-диффузионных уравнений транспорта [70]. Экспериментальные исследования по электровосстановлению бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде [71] количественно

подтвердили теоретические предсказания, включая аномальные зависимости величины максимального тока от частоты вращения электрода.

Все перечисленные исследования были выполнены в приближении большого избытка ионов водорода над бромат-анионами и ещё меньшей концентрации молекулярного брома. Противоположный предельный случай — избыток BrO_3^- над H^+ при том же малом содержании Br_2 — был рассмотрен в серии последующих работ [72–74], для которых также были получены аналитические выражения, описывающие процесс. Показано, что в области высоких частот вращения электрода (тонкий диффузионный слой) результаты для обоих предельных случаев совпадают, поскольку максимальный ток определяется транспортом каталитического компонента Br_2 и не зависит от того, какой из основных реагентов присутствует в избытке. В области же низких частот вращения (толстый диффузионный слой) выводы принципиально различаются: максимальный ток лимитируется транспортом того из двух компонентов — BrO_3^- либо H^+ — концентрация которого в объёме раствора меньше.

Отдельного внимания заслуживает численное решение полной системы конвективно-миграционно-диффузионных уравнений транспорта с помощью коммерческого пакета COMSOL Multiphysics [75], впервые выполненное в том числе для сопоставимых концентраций бромат-аниона и протонов. Несмотря на принципиальную способность численных методов находить решение для любого набора параметров системы, их практическая применимость ограничена: рассматриваемая система характеризуется более чем десятью независимыми размерными параметрами, так что решение может быть получено лишь для отдельных выбранных комбинаций их значений, а использование соответствующего коммерческого программного обеспечения недоступно для большинства исследовательских групп.

Таким образом, к настоящему времени в литературе разработаны приближённые аналитические выражения, описывающие транспортно-кинетические закономерности ЕС-autocat механизма восстановления бромат-аниона на ВДЭ, лишь для двух предельных случаев соотношения объёмных

концентраций BrO_3^- и H^+ — большого избытка одного из этих компонентов над другим. Однако, как показано в разделе 1.2.1, в реальном броматном католите проточной редокс-батареи в ходе электровосстановления происходит существенное изменение объемных концентраций как бромат-аниона, так и ионов водорода, вследствие чего соотношение объемных концентраций H^+ и BrO_3^- может по мере протекания процесса проходить через область их сопоставимых значений, даже если электролиз начинается при исходном избытке одного из компонентов. Для этой наиболее практически важной области сопоставимых концентраций BrO_3^- и H^+ приближённые аналитические выражения, позволяющие рассчитывать максимальный ток и распределения концентраций компонентов без обращения к численным методам и дорогостоящему коммерческому программному обеспечению, ранее в литературе отсутствовали.

1.2.3. Ограничения броматных католитов и возможные способы их преодоления

Практическая применимость броматных католитов проточных редокс-батарей ограничена растворимостью промежуточного молекулярного брома Br_2 : при превышении его концентрации более $\sim 0.185 \text{ M}$ [5] избыток Br_2 приводит к образованию отдельной жидкой фазы Br_2^{liq} .

Как показано в разделе 1.2.1, максимально достижимая в ходе электровосстановления промежуточная концентрация Br_2 определяется не только суммарной концентрацией бромсодержащих компонентов, но и кислотностью раствора: при значительном избытке кислоты относительно бромат-аниона доля брома, переходящая в Br_2 на промежуточных стадиях превращения, может достигать половины исходного количества бромат-аниона, тогда как понижение концентрации кислоты снижает эту долю и, соответственно, риск превышения предела растворимости.

Образование отдельной жидкой фазы брома, Br_2^{liq} , опасно механическим блокированием поверхности электрода, что приводит к потере мощности источника тока, а также ведет к уменьшению энергоемкости системы за счет

самопроизвольного выделения из раствора реагента, участвующего в окислительно-восстановительных взаимодействиях.

Одним из способов предотвращения образования Br_2^{liq} может стать подбор начальной концентрации кислоты относительно концентрации бромат-аниона: критическая суммарная концентрация бромсодержащих компонентов, при превышении которой появляется жидкая фаза брома, зависит от pH раствора, а значит, для каждой концентрации бромат-аниона можно определить такую начальную кислотность, при которой концентрация Br_2 в ходе всего процесса восстановления не достигает предела растворимости. Дополнительная информация об изменении pH раствора в ходе электровосстановления помогла бы скорректировать величину концентрации кислоты для заданной концентрации бромат-аниона.

Альтернативным подходом могло бы стать введение бром-связывающих (комплексообразующих) добавок — по аналогии с промышленно-релевантными цинк-бромными проточными батареями, где для этой цели используются добавки на основе четвертичных аммониевых солей [50]. Такие добавки связывают молекулярный бром и препятствуют образованию его отдельной жидкой фазы. Однако прямых данных о применении подобных добавок для броматных католинов в рассмотренной литературе не обнаружено, поэтому эффективность такого подхода для рассматриваемой системы — в частности, влияние добавки на скорость химической стадии (11) и на устойчивость самого редокс-медиаторного цикла — требует отдельной проверки. Кроме того, использование бром-связывающих добавок увеличивает стоимость электролита. Исходя из комплекса перечисленных причин такой подход в настоящей работе рассматриваться не будет.

1.3. Хлорат-анион: особенности электровосстановления и степень проработанности темы

В отличие от бромсодержащих систем, термодинамические данные о равновесном составе водных растворов хлорсодержащих компонентов в

зависимости от pH раствора и потенциала электрода представлены в литературе преимущественно в виде диаграмм Пурбе [76]. Такие диаграммы указывают области преобладания отдельных компонентов, но не дают информации о концентрациях остальных компонентов раствора.

1.3.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора хлорат-аниона

Хлор образует широкий ряд устойчивых соединений со степенями окисления от -1 до $+7$: Cl^- , Cl_3^- , Cl_2 (в растворённой и газовой формах), HClO и ClO^- , HClO_2 и ClO_2^- , ClO_2 (в растворённой и газовой формах), ClO_3^- и ClO_4^- . Для химических, электрохимических и межфазных равновесий между этими соединениями имеются надёжные термодинамические данные — константы равновесия и стандартные потенциалы [5,77,78].

Классическим инструментом термодинамического описания подобных многокомпонентных систем являются диаграммы Пурбэ, построенные для хлорсодержащих водных растворов [77]. В рамках термодинамического варианта расчёта, когда все химические и электрохимические превращения между соединениями считаются равновесными, специфической особенностью соединений хлора — в отличие от их бромных аналогов — оказывается относительно низкий стандартный потенциал редокс-пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ (1.388 В, с.в.э.), близкий к потенциалу пары Cl_2/Cl^- (1.396 В, с.в.э.). Вследствие этого термодинамический расчёт предсказывает при повышении потенциала прямой переход хлорида в перхлорат — без промежуточного накопления молекулярного хлора. Хорошо известно, что предсказываемый прямой переход Cl^- в ClO_4^- [77] экспериментально не наблюдается из-за очень высокого энергетического барьера этого процесса: как хлорат-, так и перхлорат-анионы напрямую не реагируют на большинстве электродных материалов в широком интервале потенциалов, благодаря чему их растворы широко используются в качестве фоновых электролитов [79–86].

Причина такой инертности имеет общий характер: электродный процесс с одновременным переносом нескольких электронов, сопровождающийся разрывом и образованием прочных химических связей Cl–O, вряд ли может протекать с заметной скоростью. Изменение степени окисления атомов хлора в реальных системах происходит через сочетание электрохимических стадий с химическими реакциями в объёме раствора — прежде всего с гидролизом/диспропорционированием молекулярного хлора, схема которого зависит от pH раствора [87,88], и последующими стадиями диспропорционирования соединений Cl(+1) и Cl(+3) вплоть до накопления более устойчивых веществ: диоксида хлора ClO_2 и хлоратов [87,89]. Скорости этих превращений сложным образом зависят от состава раствора (прежде всего его кислотности), материала электрода и режима процесса, а детальная информация о механизмах и константах скоростей для большинства стадий отсутствует, поэтому из общих соображений невозможно достоверно предсказать, какие из равновесий успевают устанавливаться на масштабе времени электролиза, а какие остаются «замороженными».

Учитывая эту неопределённость, в книге [77] наряду с термодинамической диаграммой рассмотрено несколько «квазиравновесных» вариантов, из которых последовательно исключены соединения с наиболее положительными степенями окисления (сначала ClO_4^- , затем также ClO_3^- и т.д.). Существенно, однако, что ни в одном из вариантов не учитывались растворённый диоксид хлора ClO_2 и трихлорид-анион Cl_3^- . Между тем ClO_2 представляет собой достаточно устойчивое соединение, хорошо растворимое в воде, для которого экспериментально установлены достаточно быстрые электрохимические превращения в соединения Cl(+3) [90–92]. Вклад Cl_3^- в баланс атомов хлора становится заметным при высоких концентрациях хлорида [5].

Принципиальным ограничением диаграмм Пурбэ любого варианта является и то, что для каждой точки плоскости pH–E они указывают лишь соединение с наибольшей концентрацией, не давая количественной информации об остальных компонентах системы. Между тем сведения о концентрациях неосновных

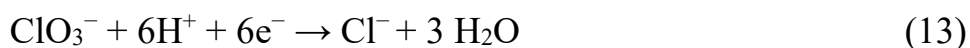
компонентов — прежде всего соединений хлора с промежуточными степенями окисления от 0 до +4 — могут иметь решающее значение из-за их каталитической роли в химических процессах, изменяющих состав раствора [93–96].

Количественной альтернативой диаграммам Пурбэ является прямой расчёт эволюции равновесного состава системы — концентраций всех компонентов, включая неосновные, — в зависимости от суммарного редокс-заряда (средней степени окисления атомов галогена) или потенциала индикаторного электрода при фиксированном pH раствора. Такой подход был развит для бромсодержащих водных систем [3,4,97,98], в связи с использованием броматов в качестве окислителя водород-броматных и цинк-броматных источников тока.

Для хлорсодержащих систем аналогичный анализ к началу настоящей работы в литературе отсутствовал: имевшиеся диаграммы Пурбэ не давали информации о неосновных компонентах и, что оказалось очень важным, игнорировали растворённый ClO_2 , тогда как именно полный расчёт равновесного состава раствора и газовой фазы над ним — с явным учётом ClO_2 и Cl_3^- , при различных значениях pH и для набора альтернативных гипотез о скоростях превращений — необходим как для интерпретации данных потенцио- и кулонометрии при электролизе хлорсодержащих растворов, так и для выбора возможных маршрутов реакции при моделировании кинетики редокс-медиаторного восстановления хлорат-аниона.

1.3.2. Химические и электрохимические превращения соединений хлора в кислых растворах

При электрохимическом восстановлении хлорат-аниона (13) в кислой среде, когда значение термодинамического стандартного потенциала пары хлорат/хлорид наибольшее, одновременно могут протекать электродные и гомогенные химические реакции с участием соединений хлора в степенях окисления от +5 до –1.



Перхлорат-анион ClO_4^- , содержащий атом хлора в степени окисления +7, не рассматривается как реакционноспособный компонент системы. Его высокая кинетическая устойчивость в водных растворах объясняет широкое использование перхлоратов в качестве фоновых электролитов [99].

В первую очередь, будут рассмотрены реакции хлорсодержащих соединений с хлорат-анионом, так как именно они лягут в основу его редокс-медиаторного электровосстановления.

Образующиеся соединения хлора в промежуточных степенях окисления могут вступать в быстрые или умеренно быстрые химические реакции в приэлектродном слое и объёме раствора, а некоторые из них способны к прямой электродной реакции.

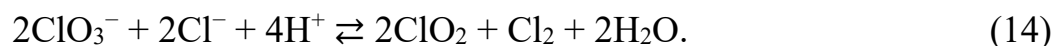
Также в системе по ходу превращений образуются реакционноспособные промежуточные хлорсодержащие компоненты. Такие соединения не способны к накоплению в растворе, поэтому отдельно о них речь идти не будет.

Для стабильных хлорсодержащих соединений ниже будут рассмотрены реакции, которые могут протекать в растворе или на электроде при электровосстановлении хлорат-аниона.

1.3.2.1. Реакции хлорат-аниона и формирование редокс-медиаторного цикла

Хлорат-анион является исходным окислителем рассматриваемой электрохимической системы.

Одним из каналов расходования хлорат-аниона является реакция с хлорид-анионом, исследованная в кислых растворах в ряде работ [7,93,100,101]:



Процесс (14), как и многие процессы с участием хлорсодержащих соединений, является комплексным и состоит из нескольких промежуточных стадий, скорости которых зависят от концентраций исходных компонентов и продуктов реакции.

В работе [7] процесс (14) исследовали спектрофотометрически при значительных избытках различных реагентов. В первом случае изучали раствор с

концентрациями 1.25 М NaClO₃, 0.025 М NaCl и 2 М HClO₄, что соответствовало 50-кратному избытку хлората, а во втором случае исходные концентрации составляли 0.05 М NaClO₃, 0.5 М NaCl и 2 М HClO₄, то есть хлорид находился в 10-кратном избытке. Полные спектры в диапазоне 250–450 нм регистрировали каждые 2 мин. Кинетические измерения проводили с помощью установки остановленного потока при комнатной температуре, отслеживая образование ClO₂ при 358 или 400 нм.

В обоих случаях наблюдалось образование ClO₂. В смеси с избытком хлорид-иона дополнительно проявлялась спектральная особенность около 270 нм, которую авторы связывали с накоплением одного из промежуточных соединений предложенной модели — Cl₂O₃²⁻, Cl₂O(OH)₂ или ClOClO, а наиболее вероятным из них считался Cl₂O₃²⁻. Выделить из зарегистрированных спектров вклад Cl₂ или Cl₃⁻ при 358 нм затруднительно из-за перекрывания их полос с значительно более интенсивным поглощением ClO₂, поэтому для проверки кинетической модели авторы использовали данные при 400 нм, где вклад этих компонентов существенно меньше.

Дальнейшие кинетические исследования показали, что скорость образования ClO₂ существенно увеличивается с ростом кислотности раствора и концентрации хлорат-аниона. При начальной концентрации ионов водорода менее 3 М процесс протекал сравнительно медленно, тогда как многие кинетические опыты проводили при 3.3–3.8 М H⁺, где скорость реакции была значительно выше.

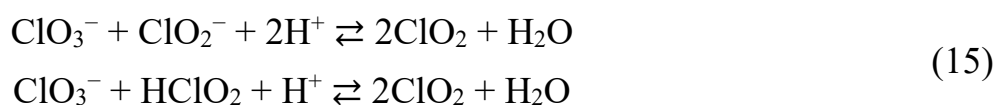
Повышение концентрации хлорид-иона также ускоряет процесс, однако только в области его сравнительно невысоких концентраций. При дальнейшем увеличении концентрации Cl⁻ скорость постепенно выходит на предельное значение и становится практически независимой от содержания хлорида. Авторы связывают такое насыщение с быстрым равновесным образованием промежуточного соединения между хлорат- и хлорид-ионами. Скорость реакции возрастает также при увеличении концентрации хлорат-аниона, причём насыщения по хлорату в исследованном диапазоне концентраций обнаружено не было.

В работе [93] раствор, содержащий исходно 1 М NaClO₃, 0.22 М HCl и 4.2 М H₂SO₄, выдерживали при комнатной температуре в течение суток. После этого концентрации ClO₂ и Cl₂ определяли методами химического анализа, предположительно с помощью йодометрии, и их значения составляли 0.142 и 0.032 М соответственно. Приведённые концентрации подтверждают существенное накопление ClO₂ в сильно кислой среде, но сами по себе не являются прямой проверкой стехиометрии реакции (14).

На скорость процесса (14) влияет накопление молекулярного хлора. В ранних опытах при [HCl] = 1 М, [KClO₃] = 0.167 М и нагревании до 75 °С было показано, что скорость реакции приблизительно обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации Cl₂, то есть $v \propto [Cl_2]^{-1/2}$ [100,101]. Важно заметить, что такая закономерность установлена именно для указанных условий высокотемпературных опытов, однако ингибирующее влияние Cl₂ отмечалось и уже при комнатной температуре: Lenzi и Rapson наблюдали его при 2.3 М и 5 М H₂SO₄, причём при меньшей кислотности оно проявлялось сильнее [102].

Также ClO₃⁻ может вступать в реакцию с соединениями Cl(+3): HClO₂ и ClO₂⁻ (15). Соотношение этих форм в растворе зависит от кислотности среды: pK_a (HClO₂) = 1.72 [103].

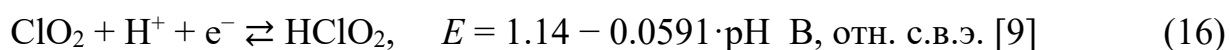
В зависимости от формы соединений Cl(+3) их суммарную реакцию с хлорат-анионом можно записать как:



Вклад реакции (15) в образование ClO₂ исследовали в кислых растворах с использованием радиоактивно меченного хлората [93]. Исходный раствор содержал 0.14 М ClO₃⁻, 0.037 М Cl(+3), 0.73 М H₂SO₄ и 0.1 М H₃PO₄. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Через 15 мин образовавшийся в реакционной системе ClO₂ экстрагировали четырёххлористым углеродом и определяли его удельную радиоактивность.

Менее 3% образовавшегося ClO_2 содержало радиоактивный атом хлора, т.е. основная часть ClO_2 образовывалась вследствие диспропорционирования соединений $\text{Cl}(+3)$, а реакция (15) являлась второстепенным путём. При допущении, что обе реакции имеют второй порядок по хлорсодержащим реагентам, удельная скорость реакции (15) была оценена как менее 0.01 от удельной скорости диспропорционирования соединений $\text{Cl}(+3)$.

Вместе с тем в значительно более кислой среде (10N H_2SO_4) существует автокаталитический способ электрохимического восстановления ClO_3^- до ClO_2 [6]. Предложенный автором механизм включал восстановление ClO_2 до HClO_2 (16) на стеклоуглеродном электроде при $E \approx 0.85$ В (с.в.э.), и последующее взаимодействие HClO_2 с ClO_3^- по реакции (15).



При растворении хлорат-аниона в кислом водном растворе его малая доля разлагается с образованием ClO_2 [104,105], что и позволяет запустить электровосстановление хлорат-аниона. Серия потенциостатических опытов при комнатной температуре показала, что химическая эффективность образования ClO_2 в среднем составила более 90%. Автор сообщал, что до и после электролиза исследуемый раствор анализировался на содержание ClO_3^- , ClO_2 , ClO_2^- , Cl_2 , Cl^- , однако о методике их определения не сообщал [6].

Отдельно исследовалась химическая реакция между молекулярным хлором и хлоратом в сильноокислой среде с использованием радиоактивной метки ^{38}Cl [93]. Эксперименты проводили при молярных концентрациях NaClO_3 , значительно меньших концентрациях Cl_2 и содержании H_2SO_4 от 2 до 4.5 М. В течение 68–83 мин значимого изменения удельной радиоактивности Cl_2 не наблюдали. Эти результаты позволяют исключить возможность быстрой химической реакции между Cl_2 и ClO_3^- при комнатной температуре.

Подводя итоги рассмотрения реакций ClO_3^- , следует сказать, что его реакция с Cl^- не является быстрой. Однако можно заметить, что при сравнительно низкой концентрации Cl^- скорость реакции (14) возрастает с увеличением его содержания,

тогда как при высоких концентрациях хлорида постепенно выходит на предельную величину. Также скорость процесса резко возрастает при увеличении кислотности раствора: при pH 1–2 и умеренной концентрации Cl^- следует ожидать сравнительно низкой скорости процесса (14), тогда как в значительно более кислых растворах и при высоких концентрациях реагентов он может становиться значимым каналом расходования хлорат-аниона.

Повышение концентрации ионов водорода совместно с электрохимической генерацией HClO_2 по реакции (16), а также низкая концентрация хлорид-иона на начальной стадии процесса создают предпосылки для преимущественного протекания реакции (15) на начальном этапе глубокого электровосстановления хлорат-аниона.

Итоговое соотношение конкурирующих процессов определяется кислотностью раствора, концентрациями ClO_3^- , $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$ и Cl^- , скоростью электрохимической генерации соединений $\text{Cl}(+3)$, а также накоплением продуктов реакции, в том числе молекулярного хлора, способного ингибировать процесс (14).

1.3.2.2. Превращения диоксида хлора

Как уже было отмечено ранее, диоксид хлора является электроактивным компонентом и способен к электрохимическому восстановлению, в кислых растворах протекающему по схеме (16) с образованием HClO_2 .

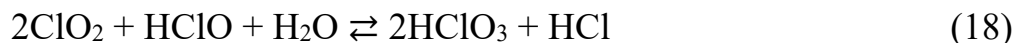
При этом химически диоксид хлора является достаточно устойчивым соединением в кислых водных средах и способен накапливаться в растворе.

Один из возможных химических путей расходования ClO_2 связан с присутствием соединений $\text{Cl}(+1)$. В слабокислых растворах изучали систему хлорит–хлорноватистая кислота, в которой ClO_2 быстро образуется при первичном взаимодействии реагентов, а при избытке HOCl может затем расходоваться с образованием хлорат-аниона [106].



В слабокислой среде (pH $\approx$ 5.5) к раствору, содержащему NaClO_2 , добавляли двухкратный избыток NaClO . После быстрого расходования хлорита по реакции

(17) в растворе сохранялся избыток HClO , и уже образовавшийся ClO_2 в течение 30 минут расходовался с одновременным увеличением концентрации хлората (18).



Измерение концентраций компонентов раствора производилось сразу после смешения реагентов и по окончании эксперимента. Состав реакционной смеси определяли с помощью нескольких титриметрических методов, а концентрации отдельных компонентов рассчитывали на основании совокупности полученных результатов, в том числе по разности титриметрических определений.

Авторы отмечали, что аналитические данные соответствуют стехиометрии процессов (17) – (18), однако они не позволяют однозначно установить механизм вторичной реакции.

При увеличении кислотности характер процесса изменялся. При $\text{pH} \approx 2$ ClO_2 образовывался сразу после смешения, однако заметной тенденции к последующему образованию хлората в течение 30 мин не наблюдали.

Таким образом, в слабокислой среде взаимодействие (18) представляется достаточно медленным, тогда как в более кислой среде вклад этого канала становится незначительным.

Более поздние исследования другими авторами также показывают, что в кислых растворах образовавшийся ClO_2 не подвергается заметному последующему расходованию даже при избытке HClO [107].

В статье отмечено, что при 0.1 М концентрации Cl_2 и ClO_2 в присутствии хлорид-иона лишь несколько процентов ClO_2 прореагировали за восемь суток, что свидетельствует о медленной кинетике рассматриваемой реакции. Из общих принципов физической химии можно предположить, что рассматриваемая реакция, являющаяся обратным процессом реакции (14), будет замедляться с увеличением кислотности.

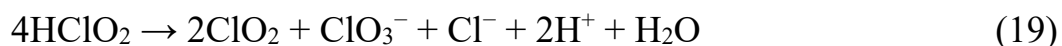
Подводя итог превращений диоксида хлора, можно сказать, что в слабокислом растворе при значительном избытке HClO диоксид хлора может вступать в реакцию (18), однако при повышении концентрации ионов водорода

вклад рассмотренных химических путей расходования ClO_2 существенно уменьшается. Поэтому в кислой среде диоксид хлора способен накапливаться как сравнительно устойчивый продукт, а основным путём его дальнейшего превращения в рассматриваемой электрохимической системе является восстановление на электроде с образованием HClO_2 .

1.3.2.3. Превращения соединений $\text{Cl}(+3)$: HClO_2 и ClO_2^-

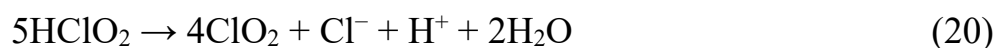
Хлористая кислота, образующаяся на электроде в результате электрохимической реакции (16), в сравнении с диоксидом хлора существенно менее устойчива в кислых растворах: помимо реакции (15), она способна как к самостоятельному разложению, так и к взаимодействию с другими хлорсодержащими компонентами [93,96,108–111]. При этом состав продуктов и скорость превращения зависят от кислотности раствора и концентрации хлорид-иона.

Классическое исследование диспропорционирования HClO_2 было выполнено при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций ионов водорода от $1.2 \cdot 10^{-3}$ до 2 М. Основные стехиометрические закономерности для сильно кислых растворов были установлены при 1.2–2 М HClO_4 . В отсутствие первоначально добавленного хлорид-иона состав продуктов приближённо описывался схемой (19):



Диспропорционирование приводило одновременно к образованию диоксида хлора, хлората и хлорида. При этом стехиометрия изменялась по мере протекания процесса: относительная доля ClO_2 постепенно увеличивалась, тогда как доля ClO_3^- уменьшалась [108].

В присутствии значительной концентрации Cl^- направление диспропорционирования существенно изменялось. При 0.1 М NaCl суммарная стехиометрия приближалась к виду (20):



В этом случае основным окисленным продуктом становился ClO_2 , тогда как образование ClO_3^- подавлялось, но не прекращалось полностью. Например, при 1.2 М HClO_4 , 0.1 М NaCl и начальной концентрации NaClO_2 около $2 \cdot 10^{-3}$ М доля хлората составляла в начале реакции около 1%, возрастая по мере протекания процесса до нескольких процентов. Одновременно Cl^- существенно ускорял разложение HClO_2 : при 1.2 М HClO_4 и исходной концентрации NaClO_2 около 3.6 мМ период полупревращения составлял около 6.5 часов без добавленного хлорида, тогда как при 0.1 М Cl^- он уменьшался до нескольких минут [108,109].

Стоит отметить, что процессы, описываемые схемами (19) и (20), включают несколько промежуточных стадий, где процесс (19), по мнению авторов, протекает через несколько стадий, лимитирующей из которых выступает реакция двух молекул HClO_2 с образованием ClO_3^- и HClO . В ходе других стадий образуются такие промежуточные соединения, как Cl_2 и Cl_2O_2 .

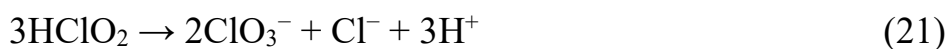
Для объяснения влияния Cl^- на процесс (20) авторы предложили отдельный хлорид-катализируемый путь, включающий предварительное образование частицы, обозначенной авторами как $[\text{HCl}_2\text{O}_2^-]$, диспропорционирующей при взаимодействии с дополнительным хлорид-анионом до ClO_2 и Cl^- . Частица $[\text{HCl}_2\text{O}_2^-]$, как и сам путь диспропорционирования, является предположением кинетической модели, а не непосредственно зарегистрированным промежуточным соединением и чередой реакций. Детальный механизм её последующих превращений и образования конечных продуктов экспериментально установлен не был.

Концентрацию ClO_2 в этих экспериментах непосредственно регистрировали спектрофотометрически при 358.5–360 нм. Параллельно из реакционного сосуда каждые 2–3 минуты отбирали пробы для йодометрического определения суммарного содержания соединений $\text{Cl}(+3)$ и ClO_2 . Концентрацию $\text{Cl}(+3)$ рассчитывали вычитанием спектрофотометрически определённого ClO_2 из результата титрования. Концентрацию ClO_3^- определяли косвенно по уменьшению общей окислительной способности раствора. При расчёте исходили из того, что за вычетом диоксида хлора единственным продуктом диспропорционирования,

содержащим атом хлора в степени окисления выше +3, является ClO_3^- . Концентрацию Cl^- затем находили из материального баланса по хлору.

Более позднее исследование было выполнено в области более высокой кислотности, соответствующей рН 0.7–1.9, при комнатной температуре [110]. Начальная суммарная концентрация Cl(III) составляла от 1 до 8 мМ, а концентрацию добавленного NaCl изменяли от 0 до 10 мМ. Реакцию наблюдали вплоть до примерно 90%-ного превращения HClO_2 , продолжительность отдельных опытов достигала двух суток. Авторы регистрировали спектры в диапазоне 240–450 нм, причём для количественной обработки использовали области около 248 нм, характеризующую содержание Cl(+3) , и 420 нм, где поглощение практически полностью определяется ClO_2 .

Наряду с известными суммарными путями (19) и (20) авторы продемонстрировали необходимость учитывать дополнительный путь (21), при котором ClO_2 не образуется вовсе:

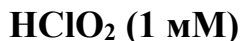


Этот канал был необходим для объяснения превышения величины образовавшегося хлората над ожидаемой по стехиометрии схемы (19). Вклад схемы (21) возрастал при увеличении начальной концентрации HClO_2 .

Экспериментально регистрировали изменение концентрации Cl(+3) и образование ClO_2 по данным спектроскопии, после чего всю совокупность зависимостей «поглощение–время» описывали кинетической многостадийной моделью, включавшей такие промежуточные соединения, как HOCl , Cl_2O_2 , Cl_2O_3 , а также радикалы $\bullet\text{ClO}$ и $\bullet\text{OH}$. Как и предыдущие схемы, предложенный бездиоксидный путь является результатом совокупного анализа стехиометрии и кинетической модели, а не прямого наблюдения образования ClO_3^- и Cl^- .

Ещё более сильное изменение состава продуктов наблюдали в работе при концентрации серной кислоты 4.5 М. В основном опыте использовали 1 мМ HClO_2 и анализировали состав раствора через 30 мин [96]. В отсутствие добавленного

хлорид-иона ClO_2 обнаружен не был. Экспериментально определённый состав продуктов можно представить схемой (22):



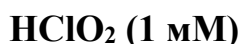
$\downarrow 4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 30 \text{ мин, без добавленного Cl}^-$

(22)

Продукты: HClO_3 — 0.6 mM; Cl_2 — 0.17 mM; HClO — 0.08 mM;
 ClO_2 — не обнаружен.

То есть в сильно кислой среде без добавленного Cl^- основными продуктами являлись HClO_3 , Cl_2 и HClO , а образование ClO_2 не наблюдалось.

Добавление хлорид-иона резко меняло состав системы. При 1 mM HClO_2 и 5 mM добавленного Cl^- через 30 мин определили состав продуктов, представленный схемой (23):



$\downarrow 4.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 30 \text{ мин, 5 mM Cl}^-$

(23)

Продукты: HClO_3 — 0.48 mM; ClO_2 — 0.19 mM; Cl^- — 0.33 mM
 Cl_2 и HClO — не обнаружены.

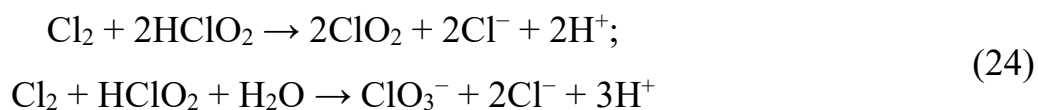
При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-аниона доля образующегося ClO_2 возрастала. Авторы связывали данный эффект с изменением механизма реакции и образованием промежуточного Cl_2O_2 .

Регистрация продуктов диспропорционирования определялась несколькими независимыми методами: ClO_2 регистрировали непосредственно спектрофотометрически при 370 нм, количество HClO_3 и суммарное содержание HClO/Cl_2 определяли йодометрией, а концентрацию Cl^- определяли хлорид-селективным электродом. Для разделения вкладов Cl_2 и HClO раствор нейтрализовали до pH 6: Cl_2 при этом давал эквимольное количество Cl^- , что позволяло отдельно рассчитать содержание молекулярного хлора и затем по разности определить HClO . Правильность анализа проверяли на искусственных смесях с заранее известными концентрациями компонентов.

Помимо самостоятельного диспропорционирования, HClO_2 быстро взаимодействует с Cl_2 . Так, для раствора, содержащего 0.4 M HClO_4 , 0.02 M Cl_2 и

0.024 М Cl(+3), только порядка 8% исходных Cl(+3) окислялись до хлората, тогда как оставшиеся около 92% переходили в ClO₂ [93].

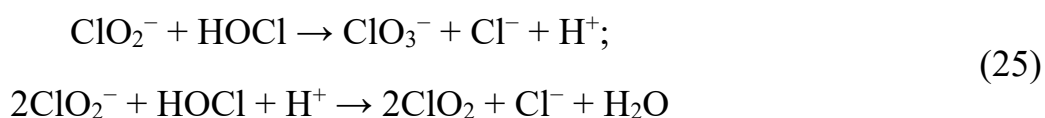
Два суммарных направления реакции в кислой среде можно представить как:



Процесс (24) протекал с высокой скоростью: значительное количество ClO₂ появлялось непосредственно после смешения, а при избытке одного из реагентов другой практически полностью расходовался за время, близкое к 1 минуте.

Для исследования механизма процесса (24) использовали ³⁸Cl в качестве радиоактивной метки. После завершения реакции ClO₂ экстрагировали в CCl₄, удаляли из органической фазы примеси хлора и хлорида и измеряли удельную радиоактивность выделенного ClO₂. Эти эксперименты показали, что атом хлора, исходно находившийся в Cl₂, преимущественно переходил в Cl⁻, тогда как атом хлора исходного хлорита сохранялся в ClO₂. На основании распределения изотопной метки был предложен несимметричный промежуточный компонент типа Cl₂O₂ [93].

Наконец, современное исследование подробно рассматривает взаимодействие HOCl и Cl(+3) непосредственно в области pH 1–2 [111]. Авторы описали протекание процесса уравнениями (25):



В типичных опытах концентрации Cl(+3) и HClO находились в миллимолярном диапазоне, а исследование проводилось порядка 5 минут. Влияние хлорид-иона на распределение продуктов исследовали при pH 2 и равных исходных концентрациях ClO₂⁻ и HClO, составлявших 1 мМ. В отдельных кинетических экспериментах при pH 1 использовали 1 мМ ClO₂⁻ и 3 мМ HClO, изменяя концентрацию добавленного Cl⁻ от 0 до 30 мМ.

Образование ClO_2 регистрировали спектрофотометрически при длине волны 400 нм. Для определения расходования HClO и ClO_2^- реакцию после заданного времени гасили раствором NaI и определяли образующийся йод при 468 нм. В отдельных стехиометрических опытах после примерно 5 мин реакции ClO_2 определяли спектрофотометрически, HClO — йодометрически, а Cl^- , ClO_2^- и ClO_3^- — непосредственно ионной хроматографией. В кинетических опытах временные зависимости Cl^- и ClO_3^- рассчитывали из материального и окислительно-восстановительного балансов после определения HClO , ClO_2^- и ClO_2 .

Полученные результаты показали, что увеличение концентрации Cl^- заметно смещает распределение продуктов в сторону ClO_2 относительно ClO_3^- . Авторы связывают образование ClO_2 с реакциями промежуточного Cl_2O_2 , тогда как хлорат преимущественно образуется по путям с участием Cl_2O . Таким образом, хлорид-ион не просто изменяет скорость реакции, но и непосредственно изменяет распределение потоков между ClO_2^- - и ClO_3^- -образующими каналами [111].

Таким образом, химические превращения соединений хлора(+3) в кислой среде характеризуются наличием нескольких конкурентных каналов. Хлористая кислота способна к самостоятельному диспропорционированию, причём состав продуктов реакции существенно зависит от кислотности и содержания Cl^- . Одновременно HClO_2 может вступать в быстрые реакции с соединениями HClO и Cl_2 , также приводящие к образованию ClO_2 , ClO_3^- и Cl^- в различных соотношениях.

На основании литературных данных невозможно однозначно определить доминирующий путь расходования HClO_2 в рассматриваемой системе: относительный вклад отдельных процессов определяется концентрациями хлорсодержащих компонентов, кислотностью раствора и их изменением во времени. При анализе механизма электровосстановления хлората следует учитывать возможность одновременного протекания нескольких взаимосвязанных химических реакций с участием соединений Cl (+3).

1.3.2.4. Превращения HClO , Cl_2 и Cl^-

В кислой среде хлор(+1) присутствует преимущественно в форме HClO , так как при комнатной температуре значение $\text{pK}_a(\text{HClO}) = 7.54$ [112].

Помимо ранее описанных достаточно быстрых превращений HClO при реакции с соединениями $\text{Cl}(\text{+3})$, представленных схемой (25), а также его медленного взаимодействия с ClO_2 в слабокислой среде (18), необходимо упомянуть об исследованиях скорости взаимодействия HOCl с Cl^- .

Равновесный процесс (26), включающий образование Cl_2 при взаимодействии HClO с Cl^- в кислой среде и обратный гидролиз молекулярного хлора, подробно исследован методом остановленного потока [88].



Исходный раствор NaOCl получали барботированием Cl_2 через 0.6 М NaOH , а его концентрацию определяли спектрофотометрически при 292 нм. Непосредственно перед кинетическими измерениями раствор доводили HClO_4 до рН 8.5. В основных экспериментах работы суммарная концентрация взаимопревращающихся форм HClO и Cl_2 , обозначенная авторами как $[\text{Cl}_2]_{\text{т}}$, составляла 1.25 мМ, в то время как Cl^- представлен более чем в 30-кратном избытке, а концентрацию H^+ изменяли от 0.0125 до 0.0625 М.

За установлением равновесия следили по изменению концентрации молекулярного Cl_2 , которую определяли спектрофотометрически при 325 нм. Концентрации H^+ и Cl^- задавались составом растворов, тогда как HClO непосредственно не определяли, а её содержание рассчитывали из баланса взаимопревращающихся форм. При комнатной температуре константа равновесия процесса составила $K = [\text{HClO}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]/[\text{Cl}_2] = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ М}^2$.

Из полученного значения K следует, что при $[\text{Cl}^-] = 0.0425 \text{ М}$ равновесные концентрации Cl_2 и HClO становятся сопоставимыми при $[\text{H}^+] \approx 0.0245 \text{ М}$, и дальнейшее увеличение концентрации ионов водорода смещает равновесие в сторону образования Cl_2 .

В более поздней работе [111] в рамках исследования системы $\text{HClO}-\text{ClO}_2^-$ параметры равновесия (26) были независимо определены в отдельных экспериментах, полученное значение константы имело тот же порядок величины,

а увеличение концентрации Cl^- и кислотности также смещало равновесие в сторону образования Cl_2 .

Сопоставление временных масштабов рассмотренных процессов (25) и (26) показывает, что равновесие (26) устанавливается в течение миллисекунд, тогда как превращения HClO с соединениями $\text{Cl}(+3)$, описанные схемой (25), протекают в течение долей секунды — нескольких секунд [88,111].

Таким образом, в исследованных условиях при наличии Cl^- перераспределение между HClO и Cl_2 по реакции (26) происходит быстрее, чем основное протекание процессов (25). Вместе с тем оба процесса характеризуются малыми временными масштабами и могут вносить существенный вклад в расходование HClO в кислых растворах. Относительный вклад этих процессов будет определяться прежде всего концентрациями $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$, Cl^- и кислотностью раствора.

Как уже было отмечено ранее, молекулярный хлор участвует в нескольких химических превращениях рассматриваемой системы, характер которых существенно зависит от кислотности раствора.

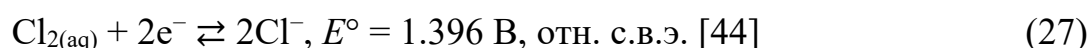
Взаимодействие Cl_2 с хлорат-анионом при комнатной температуре протекает крайне медленно. Существенно, что заметного взаимодействия не наблюдали даже в сильноокислых растворах с многомолярным содержанием серной кислоты [93]. Поэтому повышение кислотности само по себе не приводит к появлению быстрого канала расходования Cl_2 за счёт его реакции с ClO_3^- , и данный процесс можно считать незначительным по сравнению с другими превращениями молекулярного хлора.

Иная картина наблюдается для взаимодействия Cl_2 с соединениями $\text{Cl}(+3)$. Как показано ранее при рассмотрении процесса (24), в кислой среде молекулярный хлор быстро взаимодействует с HClO_2 по двум конкурентным направлениям с образованием преимущественно ClO_2 и, в меньшей степени, ClO_3^- [93]. Быстрое участие Cl_2 в превращениях соединений $\text{Cl}(+3)$ подтверждается и более поздними кинетическими исследованиями системы $\text{HClO}-\text{ClO}_2^-$ при pH 1–2, в которых Cl_2 рассматривается как реакционноспособный промежуточный компонент [111].

Кроме того, Cl_2 участвует в рассмотренном ранее обратимом процессе гидролиза (26) [88]. Уже в области pH 1–2 увеличение кислотности смещает это равновесие в сторону молекулярного хлора [111]. При дальнейшем повышении кислотности такое смещение должно становиться ещё более выраженным, в результате чего в сильноокислых растворах гидролиз Cl_2 с образованием HClO не следует рассматривать как значительный путь его расходования, хотя само установление равновесия (26) протекает достаточно быстро [88].

При повышенном содержании Cl^- молекулярный хлор может дополнительно участвовать в равновесном образовании $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$, что приводит к перераспределению растворённого хлора между формами Cl_2 и Cl_3^- [7].

Помимо рассмотренных химических превращений, молекулярный хлор способен непосредственно восстанавливаться на электроде по реакции (27):



Электрохимическое восстановление молекулярного хлора до Cl^- исследовалось на различных электродных материалах, включая Pt, Ru-содержащие поверхности и углеродные материалы. Кинетика процесса и величина перенапряжения существенно зависят от природы и состояния поверхности электрода, при этом возможность достаточно быстрого восстановления Cl_2 была показана как на металлических, так и на углеродных электродах [113–115].

Таким образом, взаимодействие молекулярного хлора с хлорат-анионом остаётся медленным даже в сильноокислой среде. Повышение кислотности способствует смещению равновесия (26) в сторону образования Cl_2 из HClO и Cl^- . При наличии в растворе соединений $\text{Cl}(+3)$ образующийся молекулярный хлор может быстро реагировать с ними в объёме раствора, а также восстанавливаться на поверхности электрода до хлорид-аниона.

Хлорид-анион является наиболее восстановленной формой среди всех хлорсодержащих компонентов и дальнейшему восстановлению не подвергается. Вместе с тем Cl^- может вновь вовлекаться в некоторые химические реакции, рассмотренные ранее.

Хлорид-анион взаимодействует с хлорат-анионом по реакции (14). Как было показано ранее, этот процесс протекает сравнительно медленно, хотя его скорость существенно возрастает с повышением кислотности раствора.

Однако даже с учётом этого ускорения имеющиеся литературные данные не дают оснований рассматривать реакцию (14) как столь же быстрый процесс, как установление равновесия (26): значительно быстрее Cl^- вовлекается во взаимодействие с HClO в кислой среде с образованием молекулярного хлора, причем повышение кислотности раствора способствует смещению равновесия в сторону образования Cl_2 .

Таким образом, Cl^- является конечной восстановленной формой хлора, но может вновь вовлекаться в химические превращения: быстро — при взаимодействии с HClO с образованием Cl_2 и значительно медленнее — при взаимодействии с хлорат-анионом.

1.3.2.5. Обобщение возможных взаимодействий хлорсодержащих соединений при электровосстановлении хлорат-аниона

Подводя итоги, при электрохимическом восстановлении хлорат-аниона в кислой среде формируется система взаимосвязанных химических и электрохимических реакций. Наиболее вероятно, что редокс-медиаторный путь восстановления ClO_3^- начинается с образования небольшого количества ClO_2 вследствие химического разложения хлорат-аниона в кислой среде и последующего восстановления образовавшегося ClO_2 на электроде до HClO_2 по реакции (16). Образующаяся хлористая кислота способна взаимодействовать с хлорат-анионом по реакции (15) с регенерацией ClO_2 , что обеспечивает автокаталитическое восстановление ClO_3^- .

Одновременно с расходом хлорат-аниона по реакции (15) вероятно протекание других конкурентных химических превращений HClO_2 . Хлористая кислота подвержена диспропорционированию в кислой среде, причём характер её превращений может изменяться в зависимости от параметров системы, а также по мере протекания электровосстановления (19) – (23). Кроме того, HClO_2 способна вступать в быстрые реакции с образующимися в системе HClO по схеме (25) и Cl_2

по реакции (24). Также важно отметить, что образующийся хлорид-анион в кислой среде быстро взаимодействует с HClO с образованием молекулярного хлора по реакции (26). Таким образом, после появления соединений $\text{Cl}(+3)$, $\text{Cl}(+1)$, Cl^- и Cl_2 в системе формируется сеть взаимосвязанных быстрых химических превращений.

Наряду с быстрыми превращениями возможно протекание и относительно медленных реакций. Так, скорость взаимодействия хлорат-аниона с Cl^- по реакции (14) существенно возрастает при повышении кислотности раствора, однако при наличии HClO вклад этого процесса понижается быстрым вовлечением Cl^- в реакцию (26).

Помимо гомогенных химических реакций, в системе могут протекать два электродных процесса: восстановление ClO_2 до HClO_2 по реакции (16) и восстановление молекулярного Cl_2 до Cl^- по реакции (27). Относительный вклад этих электродных процессов будет определяться потенциалом электрода, концентрациями компонентов раствора, условиями массопереноса и природой поверхности электрода.

Соотношение вкладов химических и электрохимических процессов будет изменяться по мере электролиза вследствие изменения концентраций хлорсодержащих компонентов и определять как скорость восстановления хлорат-аниона, так и распределение образующихся продуктов. Установление преобладающих путей и их относительного вклада требовало экспериментального исследования электровосстановления хлорат-аниона в рассматриваемых условиях.

1.3.3. Исследованность тематики электровосстановления хлорат-аниона и нерешённые вопросы

С термодинамической точки зрения степень проработанности хлоратной системы также оставалась ограниченной. Представленные в литературе диаграммы Пурбэ позволяют определить области преобладания отдельных хлорсодержащих компонентов, однако не дают количественной информации об изменении концентраций всех компонентов системы при восстановлении хлорат-аниона. Важно отметить, что в рассмотренных вариантах таких диаграмм не учитывались растворённый ClO_2 и Cl_3^- .

С точки зрения кинетики к началу настоящей работы большинство исследований восстановления хлорат-аниона в кислых водных растворах [6,7] проводилось без введения дополнительного каталитически активного компонента и либо при недостаточно высокой концентрации кислоты, либо с целью получения диоксида хлора, то есть для реализации контролируемого частичного восстановления. Исследования глубокого (вплоть до хлорид-иона) медиаторного электровосстановления хлорат-аниона в сильноокислых растворах в литературе не были представлены.

Перспективность хлорат-аниона как католита обусловлена как многоэлектронностью процесса (13), так и тем, что продукты его восстановления не образуют отдельной неэлектроактивной жидкой фазы, характерной для броматных систем. Дополнительными преимуществами по сравнению с броматами являются более высокая растворимость хлоратных солей, в частности лития, в воде и их меньшая стоимость по сравнению с броматами [8].

1.4. Заключение к главе 1

Проведённый обзор показывает, что галогенат-анионы являются перспективными многоэлектронными окислителями для католита проточных химических источников тока, однако их практическое применение ограничено недостаточной изученностью ряда термодинамических и кинетических закономерностей процесса электровосстановления. К числу нерешённых ранее вопросов относятся:

- Термодинамическое описание броматного католита с учётом изменения концентрации ионов водорода, необходимое для корректной интерпретации изменения равновесного состава и потенциала системы в ходе реакции (11), характеризующейся значительным потреблением H^+ ;

- Теоретическое описание в аналитическом виде закономерностей восстановления бромат-аниона на ВДЭ для области сопоставимых концентраций H^+ и BrO_3^- , необходимое для быстрого расчёта максимального тока и

распределений концентраций компонентов без обращения к его численному моделированию;

- Нахождение посредством количественного термодинамического анализа изменения состава хлоратных растворов в ходе их электролиза – с предсказанием эволюции концентраций всех хлорсодержащих компонентов системы;

- Установление механизма и кинетических закономерностей глубокого медиаторного электровосстановления хлорат-аниона в сильноокислых растворах, на основе которых становится возможным предсказание прохождения этого процесса в зависимости от начального состава раствора.

Глава 2. Термодинамический анализ эволюции состава галогенатных электролитов

2.1. Термодинамический анализ электровосстановления водного раствора хлорат-аниона [10,11]

2.1.1. Расчётная модель и выбор квазиравновесного состава системы

Как было показано в литературном обзоре, диаграммы Пурбэ позволяют определить соединение с наибольшей равновесной концентрацией при заданных значениях рН и потенциала, однако не дают количественной информации о концентрациях остальных компонентов. Для анализа электровосстановления хлорат-аниона такой информации недостаточно, поскольку соединения хлора с промежуточными степенями окисления могут участвовать в химических и электрохимических стадиях редокс-медиаторного процесса даже при сравнительно малом содержании. Поэтому первым этапом работы стал количественный расчёт равновесных концентраций всех учитываемых хлорсодержащих компонентов в зависимости от редокс-состояния системы и потенциала индикаторного электрода.

Для анализа электровосстановления хлорат-аниона в расчётную систему включали ClO_3^- , ClO_2 , $\text{ClO}_2^{\text{gas}}$, ClO_2^- , HClO_2 , ClO^- , HClO , Cl_2 , Cl_2^{gas} , Cl_3^- и Cl^- . Таким образом, учитывали соединения хлора со степенями окисления от -1 до $+5$ в водной фазе и летучие формы Cl_2 и ClO_2 в газовой фазе над раствором. Перхлорат-анион из рассмотрения исключали, поскольку термодинамически предсказываемый переход между Cl^- и ClO_4^- в реальных водных растворах кинетически сильно заторможен. Параметры учитываемых компонентов приведены в таблице 1.

Суммарное количество атомов хлора в ходе расчёта полагалось постоянным. Для концентраций компонентов это условие формулируется уравнением (28):

$$c_{\text{tot}} = \sum n_i c_i \quad (28)$$

где c_{tot} — суммарная концентрация атомов хлора, n_i — число атомов хлора в частице i , c_i — концентрация частиц i .

Полный редокс-заряд Q и среднюю степень окисления атомов хлора x определяли по соотношениям (29):

$$Q = FV \sum x_i c_i; \quad x = Q/(FV c_{\text{tot}}) = \sum x_i c_i / c_{\text{tot}} \quad (29)$$

где F — постоянная Фарадея, V — объём раствора, x — средняя степень окисления атомов хлора.

Таблица 1 — Учитываемые в расчёте хлорсодержащие компоненты, где n_i — число атомов хлора в частице i , x_i — суммарная степень окисления атомов хлора в этой частице

Компонент	Фаза	n_i	x_i
Cl^-	водная	1	-1
Cl_3^-	водная	3	-1
Cl_2	водная	2	0
Cl_2^{gas}	газовая	2	0
HClO	водная	1	+1
ClO^-	водная	1	+1
HClO_2	водная	1	+3
ClO_2^-	водная	1	+3
ClO_2	водная	1	+4
$\text{ClO}_2^{\text{gas}}$	газовая	1	+4
ClO_3^-	водная	1	+5

При фиксированных c_{tot} , pH и потенциале индикаторного электрода E концентрации компонентов связывали уравнениями Нернста, кислотно-основными равновесиями и условиями распределения Cl_2 и ClO_2 между водной и газовой фазами. Замкнутая система для выбранных 11 компонентов включала балансовое уравнение (28) и десять независимых равновесных соотношений, приведённых в таблице 2, а дополнительное равновесие 8.1, необходимое для вычисления термодинамического значения стандартного потенциала превращения ClO_2/Cl^- . Равновесие с участием ClO_4^- в расчёт не входило.

Для серии сравнительных расчётов при различных pH использовали $c_{\text{tot}} = 0.1$ М и отношение объёмов газовой и жидкой фаз $V_{\text{gas}}/V_{\text{sol}} = 0.8$. Значение c_{tot} считалось достаточно низкой величиной для применения приближения равенства активности растворённых компонентов их концентрациям.

Таблица 2 — Электрохимические, химические и межфазные равновесия, использованные при термодинамическом описании системы. В равновесных соотношениях фигурные скобки обозначают активности компонентов; $A = F/(RT \ln 10) = 16.92 \text{ В}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$.

№	Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра*
1	$\text{Cl}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Cl}^-$	$2A(E - E_1^\circ) = \lg \{\text{Cl}_3^-\} - 3\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_1^\circ = 1.4152 \text{ В}$ [78]
2	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$2A(E - E_2^\circ) = \lg \{\text{Cl}_2\} - 2\lg \{\text{Cl}^-\}$	$E_2^\circ = 1.396 \text{ В}$ [78]
3	$\text{Cl}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = K_3 \{\text{Cl}_2\},$ $\{\text{Cl}_2^{\text{gas}}\} = K_3^{\text{gas,c}} \{\text{Cl}_2\}, K_3 = K_3^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H3}} = 0.095 \text{ М/атм}; [116]$ $K_3^{\text{gas,c}} = 0.041 / K_{\text{H3}} = 0.43$
4	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_4^\circ) = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 2\text{pH}$	$E_{4\text{b}}^\circ = 0.890 \text{ В}$ [78] $E_4^\circ = 1.717 \text{ В}$
5	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$\lg K_{\text{a,5}} = \lg \{\text{ClO}^-\} - \lg \{\text{HClO}\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a,5}} = -\lg K_{\text{a,5}} = 7.53$ [117]
6	$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	$\lg K_{\text{a,6}} = \lg \{\text{ClO}_2^-\} - \lg \{\text{HClO}_2\} - \text{pH}$	$\text{p}K_{\text{a,6}} = -\lg K_{\text{a,6}} = 1.72$ [103]
7	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$4A(E - E_7^\circ) = \lg \{\text{HClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 3\text{pH}$	$E_7^\circ = 1.584 \text{ В}$ [78]
8	$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$5A(E - E_8^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 4\text{pH}$	$E_8^\circ = 1/5 [E_{8.1}^\circ + 4 E_7^\circ - A^{-1} \lg K_{\text{a,6}}] = 1.496 \text{ В}$
8.1	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	$A(E - E_{8.1}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_2\} - \lg \{\text{ClO}_2^-\}$	$E_{8.1}^\circ = E_{8.1\text{b}}^\circ = 1.041 \text{ В}$ [78]
9	$\text{ClO}_2^{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{ClO}_2$	$\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\}_{\text{sol}} = \{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} =$ $K_9 \{\text{ClO}_2\},$ $\{\text{ClO}_2^{\text{gas}}\} = K_9^{\text{gas,c}} \{\text{ClO}_2\}, K_9 = K_9^{\text{gas,c}} V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{H9}} = 1 \text{ М/атм}; [116]$ $K_9^{\text{gas,c}} = 0.041 / K_{\text{H9}} = 0.041$
10	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A(E - E_{10}^\circ) = \lg \{\text{ClO}_3^-\} - \lg \{\text{Cl}^-\} - 6\text{pH}$	$E_{10\text{b}}^\circ = 0.622$ [78] $E_{10}^\circ = 1.449 \text{ В}$

* Величины параметров в книге Пурбэ [77]: $E_2^\circ = 1.395 \text{ В}$, $K_{\text{H3}} = 0.062 \text{ М/атм}$, $E_4^\circ = 1.715 \text{ В}$, $\text{p}K_{\text{a,5}} = 7.49$, $\text{p}K_{\text{a,6}} = 1.96$, $E_7^\circ = 1.570 \text{ В}$, $E_8^\circ + 0.012 \text{ В}$, $\lg K_{\text{H9}} = 1.511$, $E_{10}^\circ = 1.451 \text{ В}$, $E_{11}^\circ = 1.389 \text{ В}$.

При заданных значениях c_{tot} , pH , E и $V_{\text{gas}}/V_{\text{sol}}$, а также известных термодинамических параметрах таблицы 2 неизвестными величинами являлись концентрации 11 хлорсодержащих компонентов. Десять независимых равновесных соотношений совместно с материальным балансом (28) образовывали замкнутую систему алгебраических уравнений. Для каждого выбранного значения E численное решение системы давало единственный набор равновесных концентраций всех компонентов раствора и газовой фазы, после чего по соотношениям (29) рассчитывался полный редокс-заряд Q и средняя степень окисления атомов хлора x .

Такой порядок расчёта определяет различие между двумя способами представления результатов. Потенциал E является равновесным потенциалом индикаторного электрода при отсутствии проходящего тока и, следовательно, представляет величину, доступную непосредственному потенциометрическому измерению. Зависимости состава от E показывают, в каком интервале потенциалов происходит перераспределение хлора между отдельными соединениями в равновесных условиях и насколько широк соответствующий переход.

Величина x , напротив, характеризует редокс-состояние системы. Для выбранного набора компонентов значение x изменяется от +5 для состояния, содержащего преимущественно ClO_3^- , до -1 для состояния, содержащего преимущественно Cl^- . Поскольку x непосредственно связан с суммарным редокс-зарядом Q , при известном заряде, затраченном на изменение степеней окисления атомов хлора, эту величину можно сопоставлять с данными кулонометрии. Применение зависимости концентраций хлорсодержащих компонентов от x удобно для описания глубины превращения хлорат-аниона независимо от того, насколько узкому или широкому интервалу потенциалов соответствует данный этап. Далее эволюция концентраций компонентов рассматривается одновременно в обеих координатах.

2.1.2. Влияние pH на равновесный потенциал и состав системы

Для анализа влияния кислотности расчёты проводили для серии различных pH (10, 6, 3 и 0) при одинаковой суммарной концентрации атомов хлора $c_{\text{tot}} = 0.1$ М. Такое представление позволяет проследить изменение характеристик системы при последовательном переходе от щелочной к сильноокислой среде. Зависимость средней степени окисления атомов хлора x от равновесного потенциала индикаторного электрода E представлена на рисунке 1.

При уменьшении pH от 10 до 0 равновесный потенциал превращения $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ последовательно смещается в сторону более положительных значений. При pH 10, 6 и 3 изменение x происходит в очень узком интервале E , поэтому соответствующие кривые имеют почти вертикальный участок, что соответствует отсутствию заметного накопления промежуточных компонентов. При pH 0 форма чёрной кривой принципиально меняется: между областями, соответствующими

преимущественно Cl^- и ClO_3^- , появляется протяжённый участок изменения x в конечном интервале потенциалов. Такая форма зависимости указывает на присутствие в равновесном составе значимых количеств промежуточных хлорсодержащих компонентов.

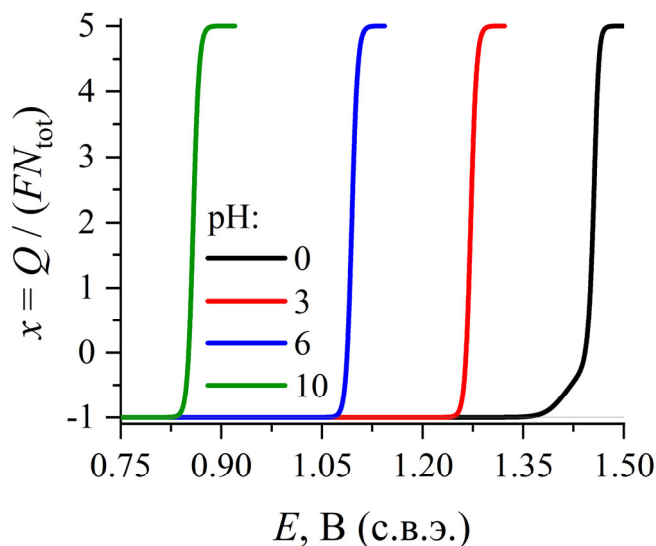
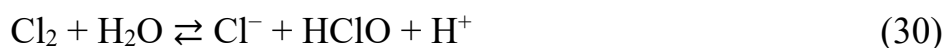


Рисунок 1 — Зависимость средней степени окисления атомов хлора, $x = Q/(FV_{\text{c}_{\text{tot}}})$, от равновесного потенциала индикаторного электрода, E , для различных значений pH (0, 3, 6 и 10) при $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ М}$.

Одной из причин резкого различия между pH 0 и более высокими значениями pH является равновесие (30). Рассматриваемое равновесие (30) является вариантом записи процесса (25), рассмотренного в литературном обзоре, записанного в обратном направлении:



При уменьшении pH равновесие (30) смещается в сторону образования Cl_2 , тогда как при повышении pH — в сторону HClO и Cl^- . Изменение pH также влияет и на уже рассмотренные кислотно-основные равновесия HClO/ClO^- и $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$, а также на зависящие от концентрации ионов водорода редокс-равновесия между Cl^- , Cl_2 , ClO_2 и ClO_3^- . Для количественного сопоставления концентраций компонентов удобно представить расчётные зависимости хлорсодержащих компонентов в полулогарифмических координатах (на рисунке 2).

При pH = 10 (рис. 2а,б) равновесная эволюция практически полностью определяется переходом между ClO_3^- и Cl^- . Промежуточные компоненты не выходят в

диапазон выше 10^{-10} М, а переход по потенциалу происходит в очень узком интервале.

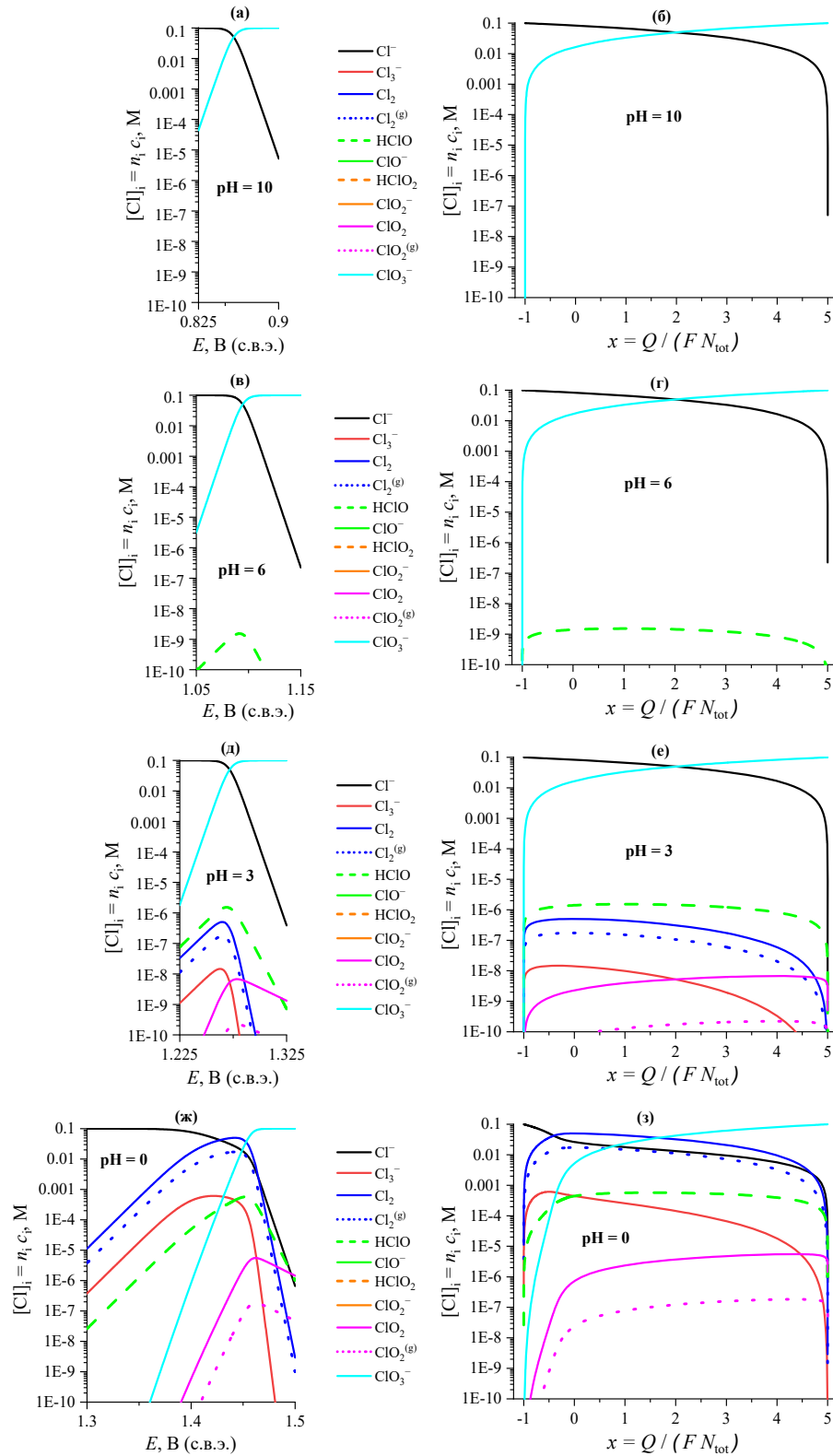


Рисунок 2 — Зависимости концентраций атомов хлора в отдельных компонентах $[Cl]_i = n_i c_i$ от равновесного потенциала индикаторного электрода E (а, в, д, ж) и средней степени окисления атомов хлора x (б, г, е, з): (а, б) pH 10; (в, г) pH 6; (д, е) pH 3; (ж, з) pH 0 при $c_{tot} = 0.1$ М и $V_{gas}/V_{sol} = 0.8$. Обозначение (g) соответствует газовой фазе компонента.

При $\text{pH} = 6$ (рис. 2в,г) характер эволюции остаётся близким к случаю $\text{pH} = 10$. По зависимости от равновесного потенциала видно, что переход между ClO_3^- и Cl^- также локализован в узком интервале потенциалов, а единственной заметной концентрацией промежуточных форм является HClO , чьё содержание пренебрежительно мало и составляет порядка 10^{-9} М.

При $\text{pH} = 3$ (рис. 2д,е), несмотря на значительно более кислый характер среды, основная часть атомов хлора по-прежнему перераспределяется между ClO_3^- и Cl^- . Переход между хлорат- и хлорид-анионами всё ещё происходит в узкой области потенциалов, однако в системе появляется большее число промежуточных компонентов (HClO , Cl_2 , $\text{Cl}_2^{(\text{г})}$, Cl_3^- и ClO_2). Следует при этом отметить, что значения их концентраций остаются очень малыми и не превышают 0.01% от величины C_{tot} .

При дальнейшем уменьшении pH до 0 картина равновесной эволюции системы качественно изменяется (рис. 2ж,з). На зависимости состава от равновесного потенциала E (рис. 2ж) существенно расширяется область перехода между состояниями, в которых преобладают ClO_3^- и Cl^- . Кроме того, в промежуточной области потенциалов появляется дополнительный компонент, имеющий область преобладающей концентрации — молекулярный хлор, присутствующий как в растворённом состоянии, так и в газовой фазе. Такое заметное накопление Cl_2 принципиально отличает сильноокислый раствор от рассмотренных выше случаев pH равных 3, 6 и 10.

Зависимость концентрации хлорсодержащих компонентов от средней степени окисления атомов хлора x (рис. 2з) позволяет более подробно проследить последовательность изменения состава при восстановлении ClO_3^- . Уже на начальном участке уменьшения x одновременно со снижением концентрации ClO_3^- происходит накопление молекулярного Cl_2 и HClO . При дальнейшем восстановлении содержание HClO уменьшается. В сильноокислой среде это согласуется со смещением равновесия (30) в обратном направлении при увеличении концентрации Cl^- , то есть с превращением HClO и Cl^- в молекулярный Cl_2 . Также на протяжении восстановления возрастает содержание Cl_3^- , образующегося при взаимодействии Cl_2 с Cl^- . В

системе также достигается значительно более высокая, по сравнению с расчётами при pH 3, 6 и 10, концентрация ClO_2 . В конечной области восстановления концентрации промежуточных соединений уменьшаются по мере перехода атомов хлора преимущественно в форму Cl^- .

Количественно наибольший вклад среди промежуточных компонентов вносит молекулярный Cl_2 : концентрация атомов хлора в растворённом Cl_2 является величиной порядка c_{tot} , а вклад Cl_2 в газовой фазе — порядка $0.1c_{\text{tot}}$. Концентрации атомов хлора в Cl_3^- и HClO достигают порядка $10^{-4} - 10^{-3}$ М. Концентрация растворённого ClO_2 составляет около 10^{-6} М, что на несколько порядков превышает его содержание, рассчитанное при pH 3.

Количественную характеристику концентрации промежуточных компонентов в сильноокислой области наиболее наглядно видно в линейных координатах. На рисунке 3 приведён расчёт при pH = 0 и $c_{\text{tot}} = 0.1$ М как в зависимости от равновесного потенциала E , так и от средней степени окисления атомов хлора x (аналог рис.2 ж,з).

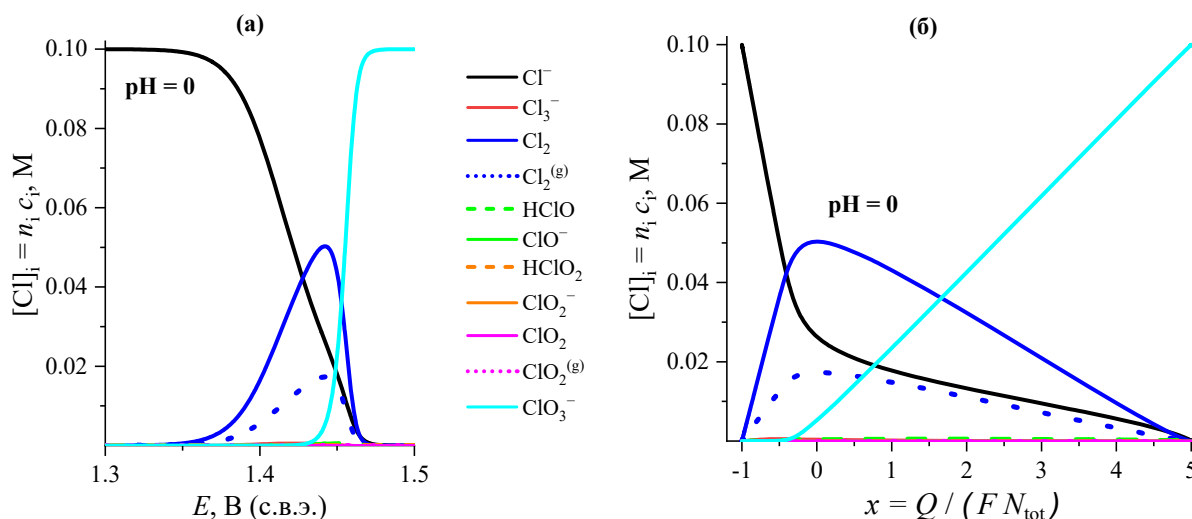


Рисунок 3 — Зависимость концентраций атомов хлора в основных компонентах $[\text{Cl}]_i = n_i c_i$ от равновесного потенциала индикаторного электрода E (а) и средней степени окисления атомов хлора x (б) при pH 0, $c_{\text{tot}} = 0.1$ М, $V_{\text{gas}}/V_{\text{sol}} = 0.8$.

При восстановлении ClO_3^- его содержание постепенно уменьшается, а основным промежуточным компонентом становится молекулярный Cl_2 . Максимальная концентрация атомов хлора в растворённом Cl_2 составляет около 0.05 М, а его вклад Cl_2 в газовой фазе близок к 0.02 М. На линейной шкале вклады остальных

промежуточных компонентов почти незаметны, что подчёркивает особую роль молекулярного хлора в равновесном составе сильноокислой системы.

Важно отметить, что уменьшение рН от 10 до 0 приводит не только к росту равновесного потенциала восстановления хлорат-аниона, но и к переходу от практически непосредственного перераспределения хлорсодержащих компонентов между ClO_3^- и Cl^- к состоянию с заметным накоплением промежуточных компонентов, в первую очередь, Cl_2 .

Разработанный термодинамический алгоритм позволяет для заданных рН и E рассчитывать концентрации всех учитываемых хлорсодержащих компонентов, включая неосновные и газообразные формы, при условии достаточно быстрого установления соответствующих равновесий. Тем самым расчёт задаёт термодинамическую основу для выбора последующей кинетической модели и условий её экспериментальной проверки.

Сильноокислая область была выбрана для дальнейшего исследования именно потому, что здесь сочетаются наиболее высокий равновесный потенциал превращения ClO_3^- в Cl^- и возможность существования промежуточных форм, потенциально способных участвовать в редокс-медиаторном цикле.

2.2. Термодинамический анализ электровосстановления бромат-аниона с учётом изменения кислотности [12]

Как было показано в литературном обзоре, ранее термодинамическая эволюция состава броматного электролита анализировалась при фиксированных значениях рН [3,4]. Эти расчёты показали, что уменьшение рН повышает равновесный потенциал перехода $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$, но одновременно способствует накоплению молекулярного Br_2 , а при высокой суммарной концентрации соединений брома — образованию отдельной жидкой фазы. В то же время химическая стадия взаимодействия BrO_3^- с Br^- , рассмотренная в литературном обзоре как реакция (11), сопровождается расходом ионов H^+ , что делает предположение о постоянстве рН недостаточным для описания концентрированного броматного католита при отсутствии большого избытка кислоты.

Следующим этапом работы стал термодинамический анализ электровосстановления BrO_3^- до Br^- в катодном пространстве водород-броматной системы. Рассматривался мембранно-электродный блок, в котором на катоде протекает восстановление BrO_3^- , а на газодиффузионном аноде — окисление H_2 с образованием H^+ . Катодное и анодное пространства разделены протонообменной мембраной, через которую образующиеся на аноде H^+ поступают в католит.

При восстановлении кислородсодержащих форм брома ионы H^+ расходуются в католите, тогда как их трансмембранный перенос с анодной стороны компенсирует этот расход. В результате текущая кислотность католита определяется начальным содержанием кислоты, расходом H^+ по химической реакции (11) и поступлением H^+ через мембрану.

2.2.1. Расчётная модель и учёт протонного баланса

В расчёт включали семь растворённых бромсодержащих компонентов со степенями окисления атомов брома от -1 до $+5$: Br^- , Br_3^- , Br_5^- , Br_2 , HBrO , BrO^- и BrO_3^- (табл. 3). Образование BrO_4^- не рассматривалось, поскольку стандартный потенциал пары $\text{BrO}_4^-/\text{BrO}_3^-$ составляет 1.853 В и находится далеко за пределами диапазона потенциалов, в котором протекает рассматриваемая восстановительная эволюция системы [78].

Таблица 3 — Бромсодержащие компоненты, учитываемые в расчётной модели; n_i — число атомов Br, x_i — суммарная степень окисления атомов Br, h_i и o_i — числа атомов H и O в частице

Компонент	n_i	x_i	h_i	o_i
Br^-	1	-1	0	0
Br_3^-	3	-1	0	0
Br_5^-	5	-1	0	0
Br_2	2	0	0	0
HBrO	1	$+1$	1	1
BrO^-	1	$+1$	0	1
BrO_3^-	1	$+5$	0	3

Равновесная концентрация растворённого молекулярного брома не должна превышать концентрацию насыщения, равную 0.185 М [5]: превышение этого

значения интерпретировали как условие появления жидкого брома. Кроме того, вследствие относительно малой константы испарения Br_2 [116] количеством Br_2^{vap} в материальном балансе пренебрегали.

Как и для хлорсодержащей системы, состояние броматного электролита характеризовали суммарным редокс-зарядом Q и средней степенью окисления атомов брома x . Если весь прошедший электрохимический заряд затрачивается на изменение степеней окисления атомов Br, то изменение Q связано с зарядом электролиза Q_{elchem} соотношением (31):

$$Q_{\text{elchem}} = Q - Q_{\text{ini}} \quad (31)$$

При постоянном общем количестве атомов Br материальный баланс и выражение для среднего редокс-состояния системы записываются в виде (32) и (33):

$$c_{\text{tot}} = [\text{Br}^-] + 3[\text{Br}_3^-] + 5[\text{Br}_5^-] + 2[\text{Br}_2] + [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] + [\text{BrO}_3^-] \quad (32)$$

$$x \cdot c_{\text{tot}} = Q/(FV) = -[\text{Br}^-] - [\text{Br}_3^-] - [\text{Br}_5^-] + [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] + 5[\text{BrO}_3^-] \quad (33)$$

Принципиальным отличием от расчётов при фиксированном pH стало введение дополнительного баланса по атомам водорода и кислорода. Он учитывает начальное количество серной кислоты, образование воды при восстановлении кислородсодержащих форм брома и число протонов, поступивших через протонообменную мембрану.

Этот баланс можно представить в виде, связывающем текущую концентрацию протонов c_{H} с составом бромсодержащих компонентов. В используемом приближении первая ступень диссоциации H_2SO_4 считалась полной, а для второй ступени $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ использовали $\text{pK}_a = 1.99$, то есть $K_a \approx 0.01$ [118]. В результате концентрация протонов в растворе определялась совместно с концентрациями бромсодержащих соединений по соотношению (34):

$$c_{\text{H}} \approx c_{\text{H}(\text{H}_2\text{SO}_4)} - c_{\text{tot}} + [\text{Br}^-] + [\text{Br}_3^-] + [\text{Br}_5^-] + [\text{BrO}^-] + [\text{BrO}_3^-] \quad (34)$$

Здесь $c_{\text{H}(\text{H}_2\text{SO}_4)}$ — концентрация ионов водорода, создаваемая серной кислотой при текущей степени её диссоциации. Таким образом, pH в модели не задавался заранее, а являлся одной из искомым характеристик системы. Для семи бромсодержащих компонентов использовали шесть независимых термодинамических

соотношений, связывающих Br_2 , HBrO , BrO_3^- , Br_3^- , Br_5^- и BrO^- с Br^- посредством уравнений Нернста и кислотно-основных равновесий (табл. 4). Совместно с балансами (31) и (34) это позволяло определить семь концентраций бромсодержащих компонентов и c_{H} для каждого значения равновесного потенциала E .

Систему уравнений решали численно в Mathcad. Для каждого значения E в качестве начального приближения pH использовали значение, найденное на предыдущем шаге, после чего последовательно решали уравнение (32) относительно концентрации Br^- и уравнение (34) протонного баланса, повторяя расчёт до тех пор, пока изменения между итерациями не становились пренебрежимо малыми: менее 10^{-6} для pH и 10^{-15} для концентрации Br^- . После определения состава по формуле (33) рассчитывали x .

Таблица 4 — Независимые термодинамические соотношения, использованные при расчёте броматной системы. В равновесных соотношениях фигурные скобки обозначают активности компонентов. $A = F/(RT \ln 10) = 16.92 \text{ В}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$.

№	Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра*
1	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	$2A(E - E_1^\circ) = \lg \{\text{Br}_2\} - 2\lg \{\text{Br}^-\}$	$E_1^\circ = 1.0874 \text{ В}$ [78]
2	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_2^\circ) = \lg \{\text{HBrO}\} - \text{pH} - \lg \{\text{Br}^-\}$	$E_2^\circ = 1.341 \text{ В}$ [78]
3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A(E - E_3^\circ) = \lg \{\text{BrO}_3^-\} - 6\text{pH} - \lg \{\text{Br}^-\}$	$E_3^\circ = 1.410 \text{ В}$ [78]
4	$\text{Br}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{Br}^-$	$2A(E - E_4^\circ) = \lg \{\text{Br}_3^-\} - 3\lg \{\text{Br}^-\}$	$E_4^\circ = 1.0503 \text{ В}$ [78]
5	$\text{Br}_5^- + 4e^- \rightleftharpoons 5\text{Br}^-$	$4A(E - E_5^\circ) = \lg \{\text{Br}_5^-\} - 5\lg \{\text{Br}^-\}$	$E_5^\circ = 1.066 \text{ В}$ [3]
6	$\text{BrO}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_6^\circ) = \lg \{\text{BrO}^-\} - \lg \{\text{Br}^-\} - 2\text{pH}$	$E_6^\circ = 1.593 \text{ В}$ [78]

2.2.2. Влияние начальной концентрации кислоты на эволюцию состава

Для сопоставления двух существенно различающихся соотношений бромата и кислоты расчёты проводили при $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ М}$ и двух концентрациях H_2SO_4 : $c_{\text{A}} = 0.3 \text{ М}$ и 0.03 М . Первый состав соответствует избытку кислоты по отношению к бромату, второй — недостатку протонов относительно начальной концентрации BrO_3^- . Сопоставление этих двух случаев показывает, что изменение кислотности в ходе электровосстановления способно качественно изменить как зависимость x от E , так

и последовательность накопления промежуточных бромсодержащих компонентов (рис. 4).

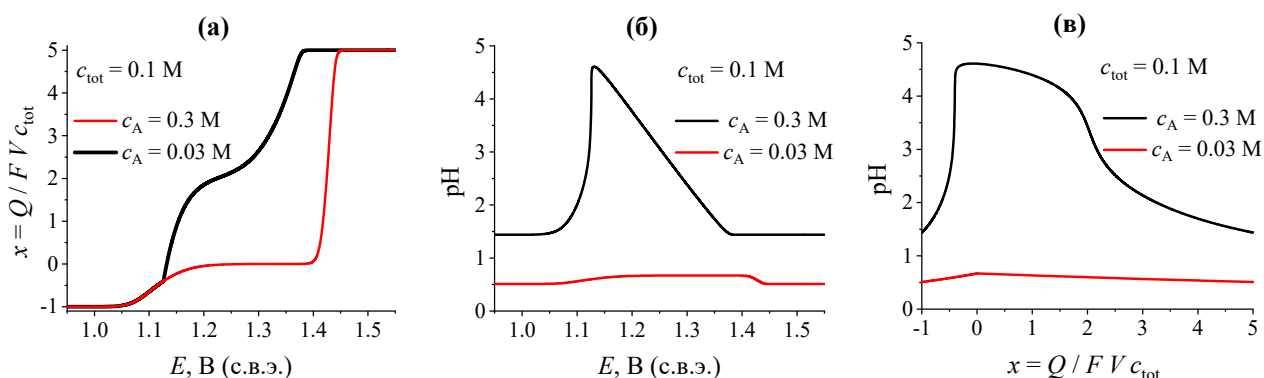


Рисунок 4 — Эволюция (а) средней степени окисления атомов брома $x = Q/(FVc_{\text{tot}})$ и (б) pH в зависимости от равновесного потенциала E , а также (в) pH в зависимости от x при $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$ и $c_A = 0.3 \text{ M}$ или 0.03 M .

На зависимости x от E (рис. 4а) хорошо видны два этапа восстановления. На первом этапе происходит переход от BrO_3^- к Br_2 в узком диапазоне потенциалов, а на втором Br_2 восстанавливается до Br^- . На рисунках 4б и 4в можно отметить, что при $c_A = 0.3 \text{ M}$ начальный pH составляет около 0.5 и сравнительно слабо изменяется в ходе процесса. При таком избытке кислоты результаты близки к расчетам с приближением постоянного pH.

Совершенно другая картина наблюдается при $c_A = 0.03 \text{ M}$. На зависимости x от E (рис. 4а) исчезает широкое плато при $x \approx 0$, характерное для накопления Br_2 ; вместо него появляется протяжённый наклонный участок. На зависимости pH от E (рис. 4б) видно, что при концентрации серной кислоты равной 0.03 M pH быстро возрастает от 1.4 до 4.6 при $E \approx 1.13 \text{ V}$, после чего вновь снижается к исходному значению. Та же немонотонная эволюция в координатах pH– x представлена на рис. 4в.

Изменение состава раствора для этих двух случаев представлено на рисунке 5. При $c_A = 0.3 \text{ M}$ зависимость концентрации бромсодержащих компонентов от E (рис. 5а) показывает последовательное расходование BrO_3^- с накоплением молекулярного Br_2 . Для зависимости состава раствора от x (рис. 5б) концентрация BrO_3^- практически линейно уменьшается при переходе от $x = +5$ к $x = 0$, а максимальная концентрация растворённого Br_2 близка к 0.05 M , что соответствует почти полному

превращению бромат-аниона в молекулярный бром. При $c_A = 0.03$ М на зависимости от E (рис. 5в) образование Br^- и Br_3^- начинается ещё до полного расходования BrO_3^- . Из зависимости состава раствора от x (рис. 5г) наглядно видно одновременное накопление нескольких восстановленных форм и вдвое меньшее максимальное содержание Br_2 по сравнению со случаем $c_A = 0.3$ М.

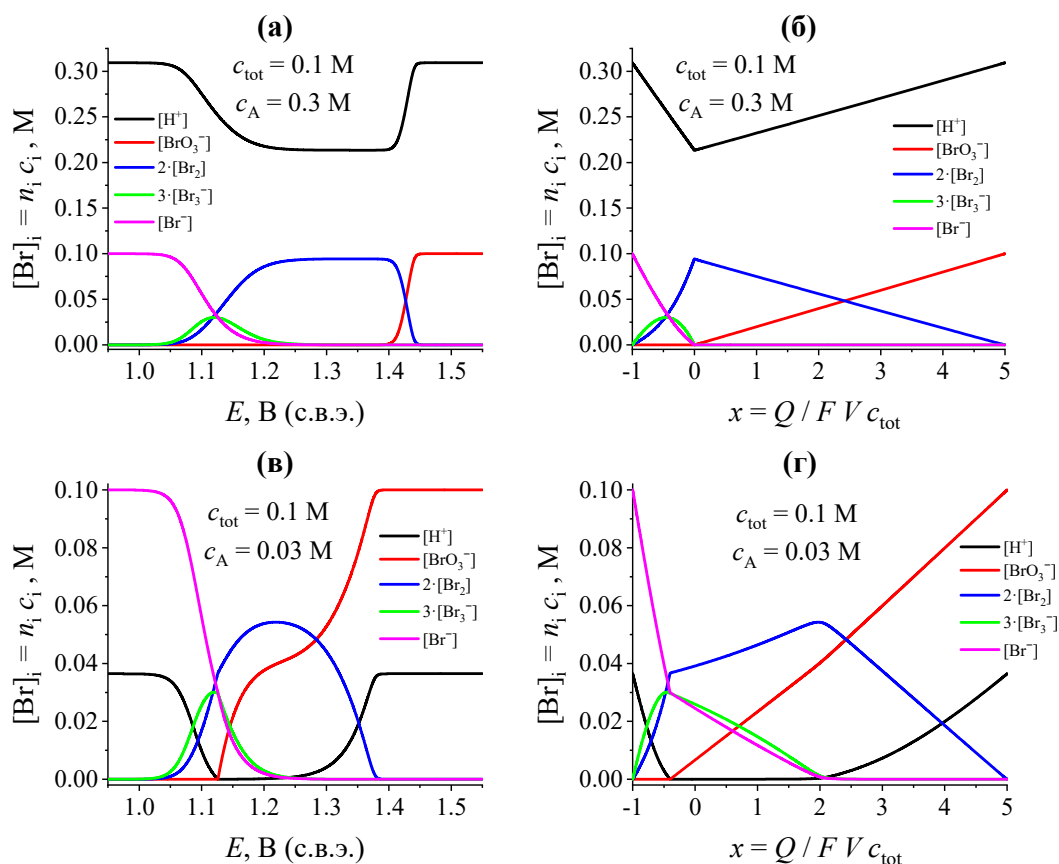


Рисунок 5 — Эволюция концентраций основных компонентов при $c_{\text{tot}} = 0.1$ М: зависимости от E (а, в) и x (б, г) для $c_A = 0.3$ М (а, б) и 0.03 М (в, г). Концентрации бромсодержащих компонентов представлены как $n_i c_i$.

Для более полного анализа влияния концентрации серной кислоты при $c_{\text{tot}} = 0.1$ М величину c_A изменяли в диапазоне от 0.015 до 0.3 М (рис. 6). Для всех рассмотренных составов рН сначала возрастал, проходил через максимум и затем возвращался к исходной величине, однако амплитуда этого изменения резко увеличивалась при уменьшении c_A (рис. 6а). При $c_A \geq 0.05$ М максимальная концентрация Br_2 оставалась близкой к 0.05 М, тогда как при $c_A \leq 0.03$ М она быстро уменьшалась (рис. 6б). Можно сделать вывод, что изменение отношения начальных концентраций кислоты и бромата меняет не только кислотность раствора, но и предпочтительную последовательность переходов между бромсодержащими формами.

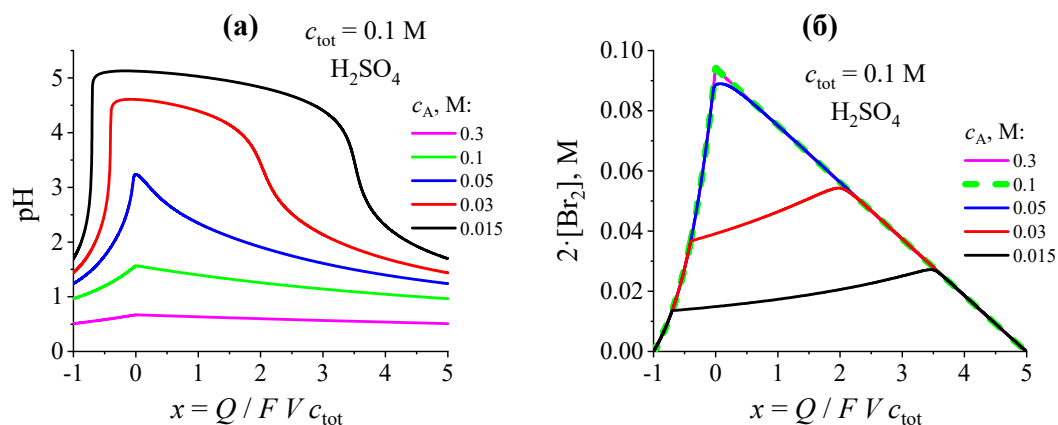


Рисунок 6 — Влияние концентрации H_2SO_4 на (а) pH и (б) содержание атомов брома в растворённом Br_2 в зависимости от x при $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$.

2.2.3. Условия предотвращения образования жидкой фазы брома

Практически наиболее важным результатом расчёта является возможность определить начальный состав католита, при котором концентрация растворённого Br_2 не достигает предела насыщения. Для $c_{\text{tot}} = 0.1 \text{ M}$ этот предел не достигается ни при одном из рассмотренных значений c_A , однако при переходе к концентрированному броматному раствору ситуация меняется. Поэтому аналогичный расчёт был выполнен для $c_{\text{tot}} = 1 \text{ M}$ при c_A от 0.015 до 0.3 M.

При десятикратном увеличении c_{tot} все исследованные добавки кислоты соответствуют избытку бромата по отношению к растворённым протонам. В результате на промежуточном участке процесса pH изменяется значительно сильнее: для большинства составов максимальные значения лежат в области 6–7.

При $c_A = 0.3 \text{ M}$ максимальная расчётная концентрация растворённого Br_2 превышает 0.25 M, то есть оказывается выше предела растворимости 0.185 M. В реальной системе избыток брома при этих условиях должен переходить в отдельную жидкую фазу, а концентрация растворённого Br_2 оставаться близкой к насыщению. При уменьшении начальной концентрации кислоты количество промежуточного молекулярного брома резко снижается. Для $c_A \leq 0.1 \text{ M}$ при $c_{\text{tot}} = 1 \text{ M}$ рассчитанный максимум $[\text{Br}_2]$ уже находится ниже концентрации насыщения, поэтому образование отдельной жидкой фазы не прогнозируется.

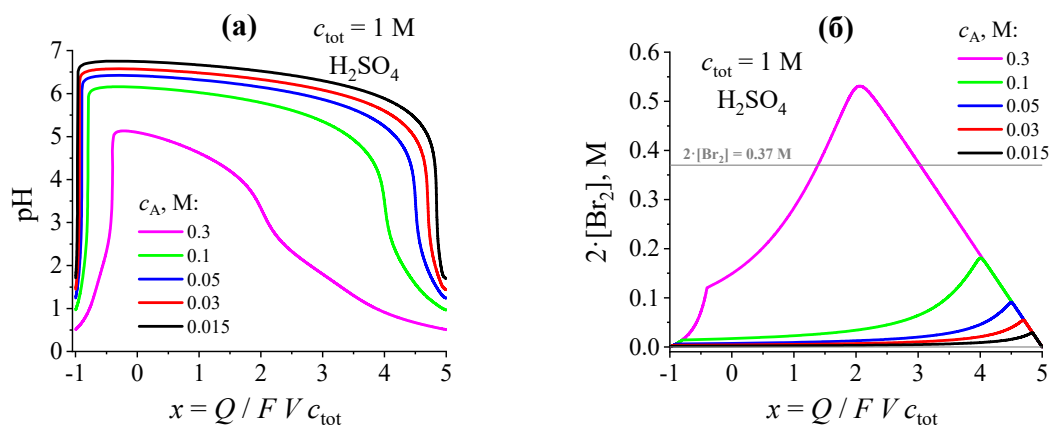


Рисунок 7 — Влияние концентрации H_2SO_4 на (а) pH и (б) концентрация атомов брома в Br_2 , $2 \cdot [\text{Br}_2]$, в зависимости от x при $c_{\text{tot}} = 1 \text{ M}$.

В отличие от предшествующих моделей с фиксированным pH, разработанный алгоритм связывает эволюцию бромсодержащих компонентов с текущим протонным балансом, второй ступенью диссоциации серной кислоты и трансмембранным переносом H^+ . Для заданных начальных концентраций BrO_3^- и H_2SO_4 он позволяет рассчитывать изменение pH, потенциала и концентраций промежуточных компонентов по мере расходования редокс-ёмкости католита и тем самым определять область исходных составов, при которых концентрация растворённого Br_2 не достигает предела насыщения.

Полученный результат показывает, что уменьшение количества кислоты относительно бромата может использоваться как способ подавления накопления Br_2 и предотвращения образования Br_2^{liq} . Стоит при этом отметить, что окончательный выбор концентрации кислоты должен учитывать и кинетику процесса: как было показано в литературном обзоре, скорость автокаталитической химической стадии восстановления BrO_3^- возрастает с увеличением концентрации H^+ .

2.3. Заключение к главе 2

В главе выполнен термодинамический анализ равновесной эволюции хлорат- и броматсодержащих электролитов. Для хлоратной системы рассчитан состав с учётом соединений хлора различных степеней окисления и распределения летучих форм между раствором и газовой фазами. Показано, что снижение pH от 10 до 0 смещает равновесный потенциал превращения $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ в сторону более положительных значений и при $\text{pH} = 0$ приводит к заметному накоплению промежуточных

соединений. Основным промежуточным компонентом в сильноокислой среде является молекулярный Cl_2 , тогда как при pH 3, 6 и 10 промежуточные формы присутствуют в значительно меньших концентрациях. Полученный результат обосновывает выбор сильноокислой области для дальнейшего кинетического исследования хлоратной системы.

Для броматной системы расчёт дополнен протонным балансом, позволяющим учитывать изменение pH в ходе восстановления BrO_3^- . Показано, что начальное соотношение концентраций бромата и серной кислоты определяет как изменение кислотности раствора, так и возможность образования жидкой фазы молекулярного Br_2 . При $c_{\text{tot}} = 1 \text{ M}$ и $c_{\text{A}} = 0.3 \text{ M}$ расчётная концентрация растворённого Br_2 превышает предел насыщения 0.185 M , тогда как при $c_{\text{A}} \leq 0.1 \text{ M}$ максимальная концентрация Br_2 остаётся ниже этого значения и образование отдельной жидкой фазы не прогнозируется.

Глава 3. Моделирование медиаторно-каталитического восстановления хлорат-аниона в проточной редокс-батарее [13]

Проведённый в предыдущей главе термодинамический анализ позволяет определить возможные равновесные состояния хлорсодержащего раствора при изменении его редокс-потенциала, однако сам по себе не отвечает на вопрос о том, каким образом обеспечить глубокое восстановление хлорат-аниона в разрядном устройстве. Как показано в литературном обзоре, хлорат-анион неэлектроактивен в представляющем интерес интервале потенциалов, а большинство известных исследований его восстановления в кислых водных растворах либо проводилось без дополнительного каталитически активного компонента, либо было направлено на контролируемое частичное восстановление с получением ClO_2 . Один из подходов к реализации электрохимического восстановления ClO_3^- состоит в использовании дополнительной окислительно-восстановительной пары, способной реагировать на электроде и обеспечивать химическое восстановление хлорат-аниона в объёме раствора.

В настоящей главе проведено теоретическое описание такого медиаторно-каталитического процесса в гальваностатическом режиме: получены кинетические уравнения для химической и электрохимической стадий, а также введены безразмерные параметры, определяющие эволюцию системы. Полученные соотношения позволяют с помощью эксперимента определить величину константы скорости химической стадии и условия достижения высокой степени преобразования хлорат-аниона.

3.1. Постановка модели медиаторно-каталитического процесса

В исследовании рассматривается катодное полупространство проточной редокс-батареи, состоящее из резервуара с католитом, мембранно-электродного блока, соединительных трубок и насоса, обеспечивающего циркуляцию раствора. Католит представляет собой раствор хлорат-аниона с добавкой значительно меньшего количества окисленной формы дополнительной редокс-пары. Раствор из

резервуара непрерывно прокачивается через мембранно-электродный блок и возвращается обратно в резервуар.

Окисленную и восстановленную формы медиаторной редокс-пары далее обозначаем *Ox* и *Red* соответственно. В мембранно-электродном блоке окисленная форма редокс-пары, *Ox*, электрохимически восстанавливается на пористом катоде до восстановленной формы, *Red*. Принимается, что редокс-пара имеет высокий ток обмена, что в совокупности с развитой поверхностью пористого электрода позволяет считать электрохимическую стадию быстрой. После выхода из мембранно-электродного блока *Red* поступает в резервуар, где химически восстанавливает хлорат-анион до хлорид-аниона с регенерацией *Ox*. При следующем прохождении раствора через мембранно-электродный блок *Ox* вновь восстанавливается до *Red*, вследствие чего при циркуляции католита реализуется повторяющийся медиаторно-каталитический цикл.

Суммарная реакция глубокого восстановления хлорат-аниона до хлорид-аниона была приведена в литературном обзоре в виде реакции (12). Для дальнейшего математического описания этот процесс удобно записать в обобщённом виде (35), где $A = \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$, $P = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, а $n = 6$ — число электронов, принимаемых при полном восстановлении одного хлорат-аниона:



В кинетическом описании A обозначает концентрацию хлорат-аниона в катодном резервуаре, а A^0 — её начальное значение. Концентрации *Ox*- и *Red*-форм медиатора в резервуаре, являющиеся и их концентрациями на входе в мембранно-электродный блок, обозначаются соответственно O и R . Их концентрации после прохождения мембранно-электродного блока обозначаются O' и R' , а начальная концентрация *Ox*-формы — O^0 .

При построении модели принимается, что начальная концентрация медиатора существенно меньше концентрации хлорат-аниона, т.е. $O^0 \ll A^0$, резервуар идеально перемешан, а объёмная скорость прокачки раствора постоянна. Концентрация кислоты в ходе процесса считается постоянной, поэтому концентрация H^+

не рассматривается как отдельная динамическая переменная, а влияние кислотности на скорость химической стадии при заданном составе раствора включается в величину константы скорости k . Химическая реакция между хлорат-анионом и Red-формой медиатора считается сравнительно медленной по отношению ко времени пребывания раствора в мембранно-электродном блоке, поэтому её протеканием внутри блока пренебрегают. С учётом принятых обозначений медиаторный цикл включает электрохимическую и химическую стадии:



где n_O и n_R — стехиометрические коэффициенты окисленной и восстановленной форм медиатора соответственно.

Скорость химической стадии (37) принимается пропорциональной произведению концентраций хлорат-аниона A и восстановленной формы медиатора R . Скорость электрохимической стадии (36) определяется величиной постоянного тока I . Скорости обеих стадий выражаются соотношениями (38).

$$v_{\text{chem}} = kAR, \quad v_{\text{elchem}} = \frac{I}{nFV} = \frac{(O - O')u}{n_O V} \quad (38)$$

Баланс скоростей химической и электрохимической стадий приводит к системе кинетических уравнений (39) с начальными условиями (40).

$$\frac{dA}{dt} = -kAR, \quad \frac{1}{n_R} \frac{dR}{dt} = -\frac{1}{n_O} \frac{dO}{dt} = -kAR + \frac{I}{nFV} \quad (39)$$

$$A(0) = A^0, \quad O(0) = O^0, \quad R(0) = 0 \quad (40)$$

Совместное рассмотрение кинетических уравнений системы (39) позволяет исключить общий член скорости химической реакции kAR и получить точную связь между концентрациями компонентов в любой момент времени, выраженную формулой (41):

$$A(t) - A^0 + \frac{It}{nFV} = \frac{R(t)}{n_R} = \frac{O^0 - O(t)}{n_O} \quad (41)$$

Соотношение (41) связывает изменение концентрации хлорат-аниона с количеством заряда, прошедшим через внешнюю цепь, и количеством восстановленной формы медиатора Red, которая к рассматриваемому моменту времени ещё не прореагировала с хлорат-анионом в резервуаре. Одновременно концентрации Ох- и Red-форм медиатора, O и R соответственно, связаны между собой стехиометрическим балансом медиатора. Поэтому после определения зависимости концентрации Red-формы, $R(t)$, концентрации хлорат-аниона, $A(t)$, и Ох-формы, $O(t)$, могут быть непосредственно рассчитаны из соотношения (41).

Поэтому на начальном этапе следует рассмотреть изменение соотношения между Ох- и Red-формами медиатора, вызванное их электрохимическим превращением в мембранно-электродном блоке и последующей химической регенерацией Ох-формы в резервуаре, тогда как концентрация хлорат-аниона, A , практически не изменяется. В зависимости от величины накладываемого тока, скорости прокачки электролита и скорости химической стадии регенерация Ох-формы в резервуаре будет успевать компенсировать её электрохимическое расходование в электродном блоке либо её расходование будет происходить быстрее регенерации, что приведёт к исчерпанию Ох-формы на выходе из электродного блока и прекращению процесса.

3.2. Характерные временные масштабы и безразмерная постановка

Поскольку начальная концентрация медиатора O^0 на несколько порядков меньше A^0 , на начальном этапе эволюции за время перераспределения медиатора между Ох- и Red-формами концентрация хлората изменяется незначительно и может быть принята постоянной: $A \approx A^0$. При таком приближении уравнение для $R(t)$ становится линейным. Его решение (42) показывает, что концентрация восстановленной формы медиатора возрастает от нуля и экспоненциально стремится к квазистационарной величине R^* .

$$R(t) \simeq R^* \left[1 - \exp(-n_R k A^0 t) \right], \quad R^* = \frac{I}{n F V k A^0} \quad (42)$$

Характерное время перераспределения медиатора между Ох- и Red-формами определяется величиной $t_{\text{char}} = (n_R k A^0)^{-1}$, характеризующей скорость химической реакции (37) в начальный момент времени. Чем больше значение константы скорости химической реакции k и концентрация хлората A^0 , тем меньше t_{char} и тем быстрее Ох-форма медиатора регенерируется в резервуаре.

На выходе из мембранно-электродного блока концентрация Ох-формы уменьшается вследствие её электрохимического восстановления при прохождении заданного тока, а зависимость O' от времени формулируется видом (43):

$$O'(t) = O(t) - \frac{n_O I}{n F u} \quad (43)$$

Процесс восстановления хлорат-аниона может остановиться до того, как концентрации O и R приблизятся к квазистационарным значениям, при выполнении условия $O' = 0$. По мере приближения O' к нулю потенциал катода резко смещается к более отрицательным значениям.

Характер эволюции системы определяется тем, достигает ли концентрация Ох-формы на выходе из мембранно-электродного блока нуля до установления в системе квазистационарного состояния или позже. Если O' обращается в нуль до того, как концентрации O и R приблизятся к значениям O^* и R^* , то реализуется режим короткой эволюции, в котором концентрация хлорат-аниона A остаётся близкой к начальному значению A^0 . Если же концентрации O и R приближаются к своим квазиравновесным значениям O^* и R^* , а величина O' остаётся положительной, то система переходит к режиму продолжительной эволюции. На этом значительно более длительном этапе концентрации компонентов медиаторной пары изменяются медленно, а изменение A становится существенным. Граница между указанными режимами задаётся критическим током I_{crit} по формуле (44):

$$I_{\text{crit}} = \frac{n F O^0}{n_O} \left[\left(n_R V k A^0 \right)^{-1} + u^{-1} \right]^{-1} \quad (44)$$

Величина критического тока I_{crit} связывает параметры, которые можно изменять в ходе эксперимента, — объёмную скорость прокачки раствора u , объём

раствора V , начальные концентрации хлорат-аниона A^0 и Ох-компонента O^0 — с характеристиками химической и электрохимической стадий процесса: константой скорости химической реакции k , стехиометрическими коэффициентами n_O и n_R и числом электронов n , участвующих в электрохимической реакции.

При $I > I_{\text{crit}}$ система не способна достичь квазистационарного состояния. При $I < I_{\text{crit}}$ после достижения квазиравновесного состояния медиаторной пары процесс переходит к этапу больших времен. На этом этапе концентрация хлорат-аниона уже не может считаться постоянной и равной своему начальному значению, т. е. $A \neq A^0$. В соответствии с соотношением (41) изменение $A(t)$ определяется как $A(t) \approx A^0 - It/(nFV) + R(t)/n_R$ и, следовательно, зависит от изменения концентрации восстановленной формы медиатора R .

В размерном виде модель содержит девять независимых параметров: n_R , n_O , n , A^0 , O^0 , V , u , k и I . Для уменьшения числа независимых параметров и дальнейшего анализа системы введены безразмерные величины: концентрации, время и ток (45):

$$\begin{aligned} a &= \frac{A}{A^0}, \quad o = \frac{O}{n_O A^0}, \quad o' = \frac{O'}{n_O A^0}, \quad r = \frac{R}{n_R A^0}, \quad \tau = \frac{tu}{V}, \\ o^0 &= \frac{O^0}{n_O A^0} \ll 1, \quad K = \frac{n_R k A^0 V}{u}, \quad i = \frac{n_O I}{n F u O^0} < 1 \end{aligned} \quad (45)$$

Такой переход сокращает число независимых управляющих параметров до трёх: o^0 , K и i . Поскольку $O^0 \ll A^0$, величины безразмерных концентраций компонентов медиаторной пары o^0 , o , o' , r и r' также значительно меньше единицы.

Безразмерная величина o^0 характеризует начальное содержание окисленной формы медиатора относительно запаса основного реагента A^0 с учётом стехиометрии. В расчётах работы использовано значение o^0 равное 0.01. Безразмерное время, $\tau = t u/V$, представляет время, нормированное на время прокачки всего объёма резервуара через разрядное устройство, $t_{\text{pump}} = V/u$.

Параметр $K = n_R k A^0 V/u$ равен отношению времени прокачки всего объёма резервуара к характерному времени химической релаксации, то есть $K = t_{\text{pump}}/t_{\text{char}}$, где $t_{\text{char}} = (n_R k A^0)^{-1}$. Таким образом, величина K определяется соотношением

характерных времен прокачки раствора и химического превращения в резервуаре. Соответственно, безразмерное характерное время $\tau_{\text{char}} = t_{\text{char}}u/V = K^{-1}$.

Безразмерный ток $i = n_O I / (n_F u O^0)$ представляет ток I , нормированный на поток редокс-заряда, который может переноситься Ох-формой медиатора через электрод.

После подстановки безразмерных величин система кинетических уравнений (39) принимает вид (46):

$$\frac{da}{d\tau} = -Kar, \quad \frac{dr}{d\tau} = -\frac{do}{d\tau} = -Kar + io^0 \quad (46)$$

Соотношения между концентрациями компонентов системы (41) в безразмерном виде записываются как (47):

$$a(\tau) - 1 + io^0\tau = r(\tau) = o^0 - o(\tau), \quad io^0 = o(\tau) - o'(\tau) \quad (47)$$

Система (46) совместно с соотношениями (47) позволяет выразить концентрации остальных компонентов через $r(\tau)$ и получить для неё дифференциальное уравнение первого порядка для r :

$$\frac{dr}{d\tau} = -K \left[r(\tau) + 1 - io^0\tau \right] r(\tau) + io^0 \quad (48)$$

Уравнение (48) имеет начальное условие $r(0) = 0$ и рассматривается при ограничении $o' > 0$: концентрация Ох-компонента на выходе из МЭБ не может быть отрицательной. После определения $r(\tau)$ безразмерные концентрации других компонентов системы рассчитываются из соотношений (47).

В безразмерных переменных критическое значение тока (44) принимает вид (49):

$$i_{\text{crit}} = \frac{K}{1 + K} \quad (49)$$

Важно отметить, что в безразмерной форме величина i_{crit} определяется значением K . При $i > i_{\text{crit}}$ реализуется режим короткой эволюции, в то время как при $i < i_{\text{crit}}$ восстановление хлорат-аниона будет протекать в режиме продолжительной эволюции.

3.3. Два режима эволюции состава католита

Для аналитического описания зависимости $r(\tau)$ в широком интервале времени дифференциальное уравнение (48) было приведено к линейному виду за счёт малости безразмерной концентрации r . В соответствии с условием $o' > 0$ значение r вносит малый вклад по сравнению с комбинацией $1 - io^0\tau$, поэтому при выполнении неравенства $1 - io^0\tau \gg (1 - i)o^0$ вклад r в соответствующем члене уравнения можно опустить, что приведет к виду (50):

$$\frac{dr}{d\tau} \cong -K(1 - io^0\tau)r(\tau) + io^0, \quad \text{где } r(0) = 0 \quad (50)$$

Полученное приближённое линейное дифференциальное уравнение имеет точное решение (51):

$$r(\tau) \cong io^0 \int_0^\tau \exp\left[-(1 - io^0t)Kt - \frac{1}{2}io^0Kt^2\right] dt \quad (51)$$

Подынтегральная функция монотонно убывает с ростом t , т. е. она максимальна при $t = 0$. Если $K\tau$ порядка единицы или меньше, то для всего интервала интегрирования $0 \leq t \leq \tau$ выполняется $0.5io^0Kt^2 \leq 0.5io^0K\tau^2 \ll 1$, поэтому квадратичным членом в показателе экспоненты можно пренебречь во всём интервале интегрирования.

Если безразмерное время значительно больше, но множитель $1 - io^0\tau$ ещё не очень мал, то $K\tau(1 - io^0\tau) \gg 1$. В этом случае основной вклад в интеграл вносит область малых значений t порядка $t \sim [K(1 - io^0\tau)]^{-1}$. Тогда квадратичный член в показателе экспоненты не превышает величины порядка $0.5io^0K^{-1}(1 - io^0\tau)^{-2}$, т. е. им также можно пренебречь при выполнении условия (52):

$$(1 - io^0\tau)^2 \gg io^0K^{-1} \quad (52)$$

При выполнении условия (52) и пренебрежении квадратичным членом получается приближённое выражение (53) для $r(\tau)$:

$$r(\tau) \cong r^* [1 - \exp(-K\tau)] (1 - io^0\tau)^{-1}, \quad \text{где } r^* = \frac{io^0}{K} \quad (53)$$

Сравнение с выражением для этапа малых времён показывает, что они различаются только множителем $(1 - io^0\tau)^{-1}$ в формуле (53), который отличается от 1 только при больших значениях безразмерного времени τ , когда уже можно пренебречь членом $\exp(-K\tau)$, а концентрация $a(\tau)$ уже становится заметно меньше 1.

На малых временах множитель $(1-io^0\tau)^{-1}$ практически равен единице и (53) переходит в решение (54) для режима короткой эволюции:

$$r(\tau) \cong r^* [1 - \exp(-K\tau)], \quad \text{где } r^* = \frac{io^0}{K} \quad (54)$$

При больших временах член содержащий экспоненту становится близким к единице, тогда как вклад множителя $(1-io^0\tau)^{-1}$ возрастает. В обоих режимах расчётная эволюция завершается при $o'(t_{\text{fin}}) = 0$ и сопровождается резким смещением потенциала катода в отрицательную сторону.

3.3.1. Режим короткой эволюции

Расчётные зависимости для режима короткой эволюции, $i > i_{\text{crit}}$, представлены на рис. 8. Из рис. 8а видно, что увеличение i при постоянном K приводит к более быстрой остановке процесса и меньшему изменению безразмерной концентрации a , т.е. хлорат-аниона. Уменьшение значения i , напротив, увеличивает продолжительность эволюции и изменение финального значения a .

Увеличение параметра K при постоянном i также приводит к увеличению времени процесса и глубины преобразования a , что хорошо видно при сравнении кривых для $i = 0.75$.

На рис. 8б–г концентрация Red-формы r монотонно возрастает, а концентрация Ох-формы o уменьшается. В каждый момент времени $o'(\tau) = o(\tau) - io^0$, поэтому синие пунктирные кривые o' повторяют форму чёрных пунктирных линий o , отличаясь от них на постоянную величину io^0 . В момент времени, когда значение o достигает величины io^0 , концентрация o' становится равной нулю и процесс завершается.

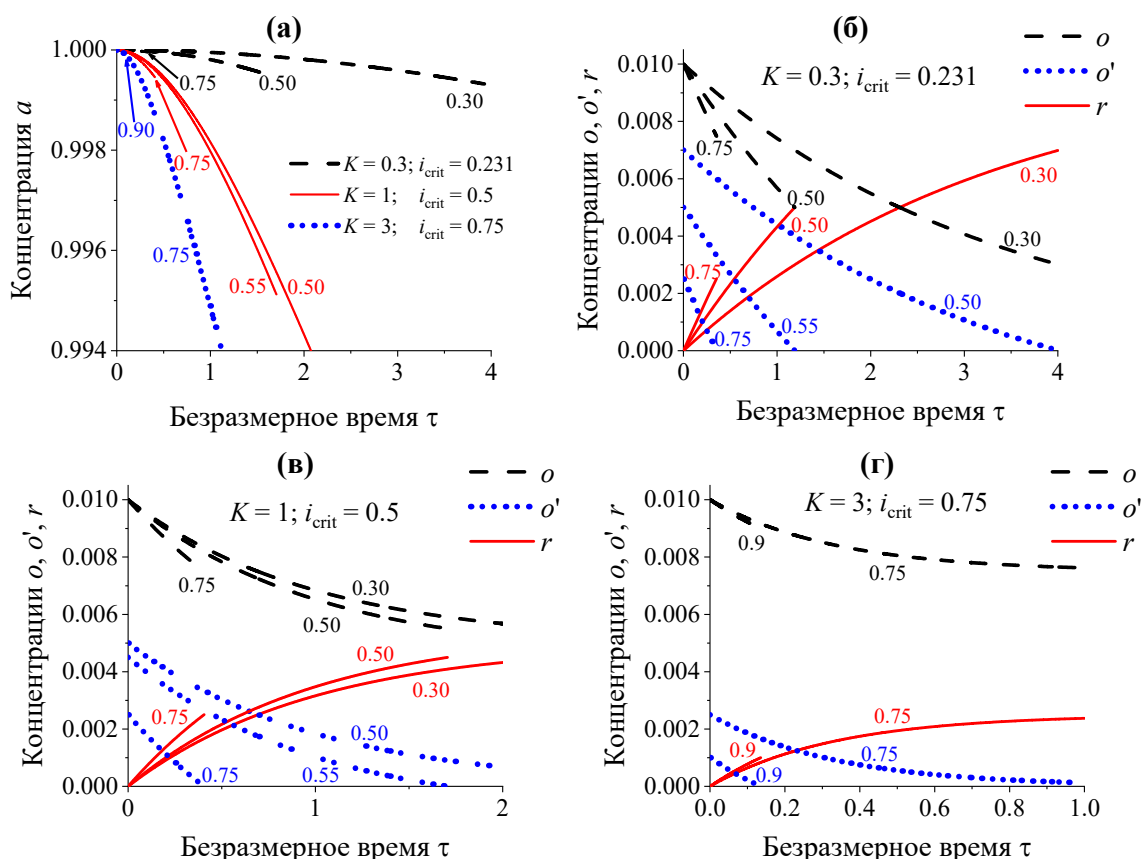


Рисунок 8 – Эволюция безразмерных концентраций в режиме короткой эволюции ($i > i_{\text{crit}}$): а – концентрация основного окислителя $a(\tau)$; б–г – концентрации Ох- и Red-форм медиатора $o(\tau)$, $r(\tau)$ и концентрация Ох-формы на выходе из разрядного устройства $o'(\tau)$. Значения K и i_{crit} указаны на рисунке, значения i – у соответствующих кривых; $o^0 = 0.01$.

3.3.2. Режим продолжительной эволюции

В режиме продолжительной эволюции ($i < i_{\text{crit}}$) процесс разделяется на два этапа. На быстром первом этапе концентрация a остаётся близкой к 1. При этом, в отличие от режима короткой эволюции, величина $o' > 0$, а концентрации Ох- и Red-форм медиатора достигают значений, близких к o^* и r^* . Следом идёт значительно более длительный этап, на котором a уменьшается, r возрастает, а o и o' постепенно снижаются до момента $o' = 0$.

На рис. 9а видно, что уменьшение i при постоянном K приводит к увеличению продолжительности процесса и степени преобразования хлорат-аниона, причем после завершения первого этапа $a(\tau)$ убывает приблизительно по линейному закону: $a(\tau) \approx 1 - io^0\tau$. Можно сделать вывод, что при одинаковом i характер зависимости $a(\tau)$ слабо изменяется при варьировании K .

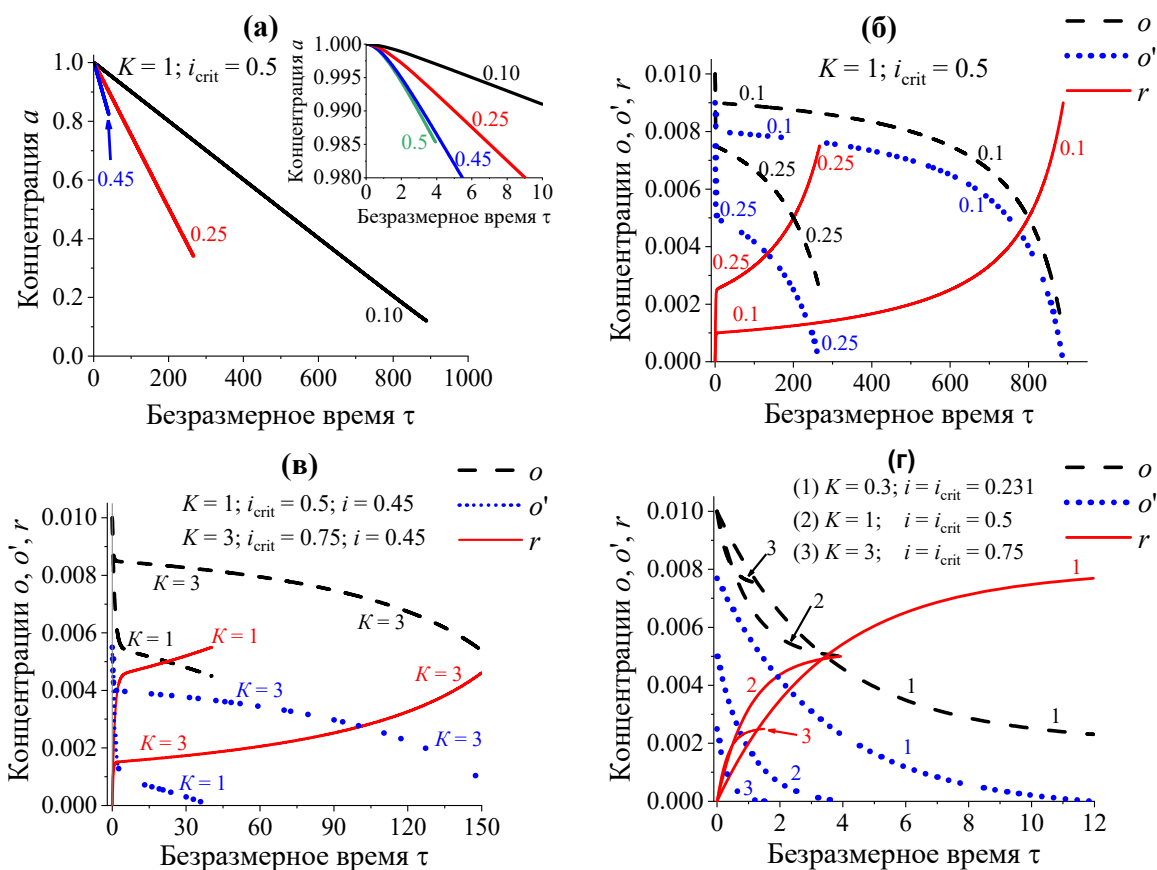


Рисунок 9 – Эволюция безразмерных концентраций в режиме продолжительной эволюции ($i < i_{\text{crit}}$) и при критическом значении тока ($i = i_{\text{crit}}$): а – $a(\tau)$ при $K = 1$ для различных i ; б – $o(\tau)$, $r(\tau)$ и $o'(\tau)$ при $K = 1$ для различных i ; в – $o(\tau)$, $r(\tau)$ и $o'(\tau)$ при $i = 0.45$ для различных K ; г – $o(\tau)$, $r(\tau)$ и $o'(\tau)$ при $i = i_{\text{crit}}$ для различных значений K . Значения параметров указаны на рисунке; $o^0 = 0.01$.

Зависимости на рис. 9б,в показывают, что при одном и том же i увеличение K приводит к уменьшению $r^* = io^0/K$ и увеличению соответствующей доли Ох-формы, o^* . Изменение o , r и o' на втором этапе происходит в широком временном интервале, поэтому момент окончания процесса смещается к большим временам. Как и в режиме короткой эволюции, в каждый момент времени $o'(\tau) = o(\tau) - io^0$.

Отдельно представлено сравнение зависимостей концентраций компонентов медиаторной пары для критического режима, когда $i = i_{\text{crit}}$ (рис. 9г). Можно сделать вывод, что увеличение K сопровождается увеличением критического тока и уменьшением продолжительности эволюции. При большем значении K концентрации o и r изменяются в меньшем временном интервале, поскольку условие $o' = 0$ достигается при меньшем значении τ , что уменьшает и степень преобразования хлорат-аниона.

Таким образом, результаты расчётов, представленные на рис. 8 и 9, наглядно демонстрируют различие режимов: с их помощью можно сформулировать способы

увеличения глубины преобразования хлорат-аниона, основным из которых является уменьшение значения i . При фиксированном i увеличение параметра K также способствует увеличению глубины преобразования, поскольку приводит к росту значения критического тока, i_{crit} , и, следовательно, к увеличению разности $i_{\text{crit}} - i$. Чем больше эта разность, тем выше достигаемая глубина преобразования хлорат-аниона.

3.4. Проверка точности аналитического приближения

Точность приближённого выражения (53) была проверена сравнением с численным интегрированием исходного дифференциального уравнения (48). Численное решение получали методом Рунге–Кутты четвёртого порядка при $\Delta\tau = 0.01$.

Сопоставление приведено на рис. 10 для $\phi^0 = 0.01$, $K = 1$ и двух значений безразмерного тока продолжительного режима: $i = 0.45$ и 0.1 .

Полученное согласие показывает, что для рассмотренных условий выражение (53) достоверно описывает форму зависимости $r(\tau)$ и изменение её значений во времени. Различие между аналитическим и численным решениями не превышает 1–2%.

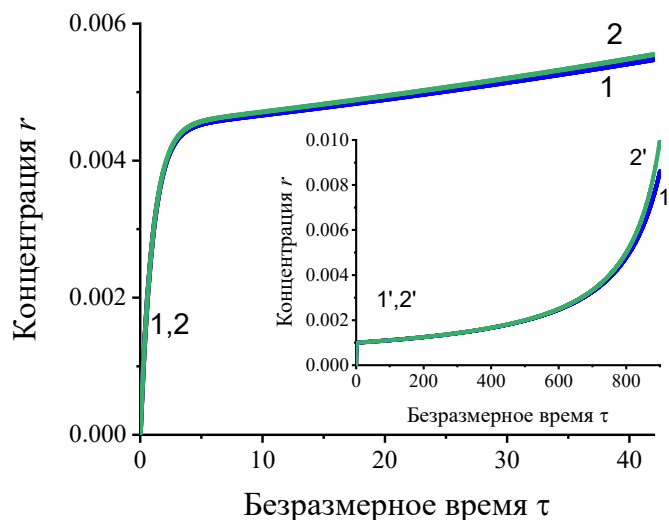


Рисунок 10 – Сопоставление зависимости $r(\tau)$, рассчитанной по приближённому аналитическому выражению (53), с результатами численного интегрирования исходного дифференциального уравнения (48). Основной рисунок: $i = 0.45$; вставка: $i = 0.1$; $\phi^0 = 0.01$, $K = 1$.

3.5. Изменение потенциала пористого катода

При экспериментальной реализации рассматриваемого процесса за его эволюцией можно следить как по изменению концентраций Ох- или Red-форм медиатора в резервуаре, так и по потенциалу пористого катода, E .

Для расчёта потенциала принимается, что поперечный размер пор электрода достаточно мал и диффузия эффективно выравнивает градиенты концентрации в каждом поперечном сечении поры. Величина тока считается достаточно небольшой, чтобы пренебречь перепадом потенциала поперёк течения раствора, в результате чего изменение состава внутри электрода рассматривается только вдоль направления потока. Объёмная скорость движения раствора в порах принимается постоянной: $U = u/(S_0\varepsilon)$, где S_0 – площадь поперечного сечения электрода, а ε – его пористость. Время прохождения раствора через пористый электрод считается малым по сравнению со временем изменения состава раствора в резервуаре, поэтому вклад химической реакции раствора внутри электрода считается пренебрежительно малым.

Если электрохимическая стадия протекает достаточно быстро, то за время прохождения раствора через пористый электрод концентрации O' и R' на его выходе приближаются к равновесным для потенциала E значениям и могут быть связаны уравнением Нернста (55):

$$\frac{nF}{RT}(E - E^{0'}) = n_O \ln O' - n_R \ln R' \quad (55)$$

После выражения O' и R' через состав раствора в резервуаре и величину проходящего тока зависимость потенциала можно записать в безразмерной форме (56). Величина $E^{0''}$ представляет постоянную, включающую формальный стандартный потенциал $E^{0'}$, начальную концентрацию Ох-формы и стехиометрию редокс-пары. Таким образом, изменение E во времени определяется той же зависимостью $r(\tau)$, которая используется для расчёта концентраций компонентов.

$$\frac{nF}{n_R RT} (E - E^{0'}) = \frac{n_O}{n_R} \ln \left[1 - i - \frac{r(\tau)}{o^0} \right] - \ln \left[i + \frac{r(\tau)}{o^0} \right],$$

$$E^{0''} = E^{0'} + \frac{n_R RT}{nF} \left[\left(\frac{n_O}{n_R} - 1 \right) \ln O^0 + \ln \left(\frac{n_O}{n_R} \right) \right] \quad (56)$$

На рис. 11 приведены расчёты изменения равновесного потенциала для отношений $n_O/n_R = 1$ и 0.5 . В обоих случаях сохраняется различие между короткой и продолжительной эволюцией: в первом режиме резкое отрицательное смещение потенциала происходит на малых временах, тогда как во втором ему предшествует значительно более длительный участок изменения потенциала.

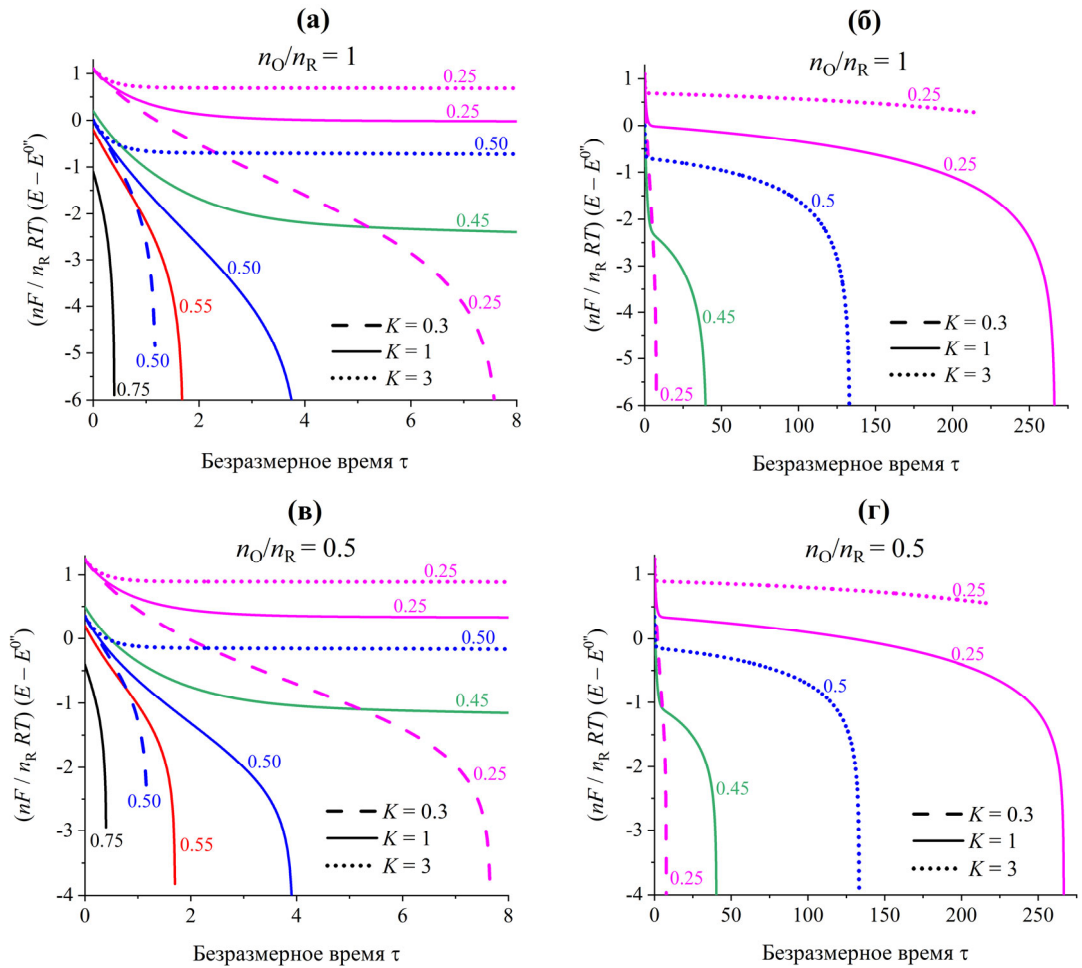


Рисунок 11 – Зависимость нормированного потенциала катода от безразмерного времени для различных K и i : а, б – $n_O/n_R = 1$ в области малых и больших времён; в, г – те же зависимости при $n_O/n_R = 0.5$. $o^0 = 0.01$.

Изменение потенциала может использоваться для экспериментального контроля хода процесса и приближения процесса к завершению ($O' = 0$) наряду с определением концентраций Ох- и Red-форм.

3.6. Определение кинетических параметров и условия глубокого преобразования хлората

Выведенные аналитические зависимости позволяют определять параметры химической стадии по экспериментальным данным. На этапе малых времён концентрация A остаётся близкой к A^0 , а зависимость $R(t)$ описывается выражением (42). Если концентрацию Ох- или Red-формы можно достоверно регистрировать в ходе эксперимента, например по изменению спектра раствора, то величину k можно определить из выражения (42) по показателю экспоненты $n_R k A^0$ либо по величине R^* .

Критический ток I_{crit} можно определить независимо, исследуя изменение характера эволюции при последовательном уменьшении проходящего тока. После экспериментального определения I_{crit} константа скорости k может быть рассчитана из выражения (44), если остальные параметры системы известны.

Дополнительной экспериментально доступной характеристикой является полное время эволюции t_{fin} , определяемое условием $O'(t_{\text{fin}}) = 0$. Для режима продолжительной эволюции, когда $I < I_{\text{crit}}$ и $t_{\text{fin}} \gg t_{\text{char}}$, экспоненциальным членом в общем выражении для $R(t)$ можно пренебречь. В размерной и безразмерной формах полное время процесса определяется соотношениями (57):

$$t_{\text{fin}} \approx \frac{n F V A^0}{I} \left(1 - \frac{R^*}{R_{\text{fin}}} \right), \quad \tau_{\text{fin}} \approx \frac{1}{i o^0} \left(1 - \frac{r^*}{r_{\text{fin}}} \right), \quad (57)$$

где $R_{\text{fin}} = R(t_{\text{fin}})$, $r_{\text{fin}} = r(\tau_{\text{fin}})$, $R^* = I / (n F V k A^0)$, а $r^* = i o^0 / K$.

Величина t_{fin} существенно зависит от скорости химической стадии и поэтому может использоваться как дополнительная характеристика при обработке экспериментальных зависимостей.

Для итогового расчёта эволюции системы удобно систематизировать выражения для концентрации Red-формы в зависимости от режима восстановления (табл. 5): для критического режима отдельное выражение не выводится.

Таблица 5 — Выражения для описания изменения концентрации Red-формы при редокс-медиаторном восстановлении хлорат-аниона.

Режим	Условие	Размерная форма $R(t)$	Безразмерная форма $r(\tau)$
Короткой эволюции	$I > I_{\text{crit}}$	$R(t) \approx R^* [1 - \exp(-n_R k A^0 t)]$	$r(\tau) \approx r^* [1 - \exp(-K \tau)]$
Критический, Продолжительной эволюции	$I \leq I_{\text{crit}}$	$R(t) \approx \frac{R^* [1 - \exp(-n_R k A^0 t)]}{1 - \frac{It}{nFVA^0}}$	$r(\tau) \approx \frac{r^* [1 - \exp(-K \tau)]}{1 - i o^0 \tau}$

Во всех режимах $R^* = I/(nFV k A^0)$ и $r^* = i o^0/K$. Для критического режима в качестве размерных и безразмерных значений сил тока подставляются значения I_{crit} и i_{crit} .

После определения $R(t)$ или $r(\tau)$ концентрации остальных компонентов системы рассчитываются непосредственно из балансовых соотношений. Ниже параллельно приведены их размерные (58а) и безразмерные формы (58б):

$$O(t) = O^0 - \frac{n_O I}{n_R} R(t), \quad O'(t) = O(t) - \frac{n_O I}{nF u}, \quad R'(t) = R(t) + \frac{n_R I}{nF u}, \quad (58a)$$

$$A(t) = A^0 - \frac{It}{nFV} + \frac{R(t)}{n_R}$$

$$o(\tau) = o^0 - r(\tau), \quad o'(\tau) = o(\tau) - i o^0, \quad r'(\tau) = r(\tau) + i o^0, \quad a(\tau) = 1 - i o^0 \tau + r(\tau) \quad (58b)$$

Таким образом, после нахождения одной зависимости для Red-формы независимое решение кинетических уравнений для остальных концентраций не требуется. Момент окончания расчётной эволюции во всех случаях определяется условием $O'(t_{\text{fin}}) = 0$, которому в безразмерной форме соответствует $o'(\tau_{\text{fin}}) = 0$. Конечные концентрации имеют вид:

$$O_{\text{fin}} = \frac{n_O I}{nF u}, \quad R_{\text{fin}} = \frac{n_R}{n_O} (O^0 - O_{\text{fin}}), \quad R'_{\text{fin}} = R_{\text{fin}} + \frac{n_R I}{nF u}, \quad A_{\text{fin}} = A^0 - \frac{I t_{\text{fin}}}{nFV} + \frac{R_{\text{fin}}}{n_R} \quad (59a)$$

$$o_{\text{fin}} = i o^0, \quad r_{\text{fin}} = (1 - i) o^0, \quad r'_{\text{fin}} = o^0, \quad a_{\text{fin}} = 1 - i o^0 \tau_{\text{fin}} + r_{\text{fin}}, \quad o'_{\text{fin}} = 0 \quad (59b)$$

При фиксированных I , u , O^0 и стехиометрических коэффициентах величины O_{fin} и R_{fin} не содержат k в явном виде. В безразмерной форме это соответствует тому, что o_{fin} и r_{fin} определяются только i и o^0 . Константа скорости определяет

временную зависимость системы и через t_{fin} или τ_{fin} влияет на конечную концентрацию хлорат-аниона.

Для новых систем, для которых отсутствует информация о константе скорости k химической стадии (37), её величина может быть определена по экспериментальным данным несколькими способами. Для нахождения k могут быть использованы начальный участок эволюции концентраций медиатора, экспериментально определённое критическое значение тока или полное время продолжительной эволюции. Соответствующие размерные и безразмерные выражения имеют вид (60а–60в):

$$k = \left(n_R A^0 t_{\text{char}} \right)^{-1} = \frac{I}{n F V A^0 R^*}, \quad K = \tau_{\text{char}}^{-1} = \frac{i O^0}{r^*}, \quad \text{для } t \approx t_{\text{char}} \quad (60a)$$

$$k = \left\{ n_R V A^0 \left[\frac{n F O^0}{n_O I_{\text{crit}}} - \frac{1}{u} \right] \right\}^{-1}, \quad K = \frac{i_{\text{crit}}}{1 - i_{\text{crit}}}, \quad \text{для } I = I_{\text{crit}}, i = i_{\text{crit}} \quad (60б)$$

$$k \approx \frac{I}{n F V A^0 R_{\text{fin}} \left[1 - \frac{I t_{\text{fin}}}{n F V A^0} \right]}, \quad K \approx \frac{i O^0}{r_{\text{fin}} (1 - i O^0 \tau_{\text{fin}})}, \quad \text{для } I < I_{\text{crit}}, i < i_{\text{crit}} \quad (60в)$$

Формула (60а) применяется к начальному участку эволюции при $A \approx A^0$ независимо от того, завершается ли процесс в режиме короткой эволюции или переходит к продолжительной. Формула (60б) используется, если экспериментально определена граница режимов I_{crit} или i_{crit} . Формула (60в) применима только для продолжительной эволюции при $I < I_{\text{crit}}$ и $t_{\text{fin}} \gg t_{\text{char}}$.

Полученные соотношения задают последовательную процедуру расчёта системы как в размерных, так и в безразмерных переменных. После установления режима эволюции рассчитывается концентрация Red-формы, затем — концентрации остальных компонентов и конечное состояние. Также разработано несколько способов определения константы скорости химической реакции k .

3.7. Заключение к главе 3

Разработанная модель описывает глубокое восстановление ClO_3^- в катодном контуре проточной редокс-батареи с использованием посторонней каталитической пары Ох/Red. Электрохимическая генерация восстановленной формы медиатора происходит внутри проточного пористого электрода, тогда как её химическая реакция с хлоратом и регенерация Ох-формы протекают преимущественно в резервуаре. Временная эволюция такой системы определяется соотношением скорости электрохимического превращения медиатора и скорости его химической регенерации; границей между различными сценариями служит критический ток I_{crit} , которому в безразмерной форме соответствует $i_{\text{crit}} = K/(1+K)$.

При $I > I_{\text{crit}}$ реализуется режим короткой эволюции: концентрация Ох-формы на выходе из электрода быстро приближается к нулю, потенциал катода резко смещается в отрицательную сторону, а концентрация хлората за это время изменяется лишь незначительно. При $I < I_{\text{crit}}$ после начальной релаксации устанавливается квазистационарное соотношение концентраций Ох- и Red-форм медиатора, после чего начинается значительно более длительный этап расходования ClO_3^- . Уменьшение тока ниже критического значения увеличивает продолжительность процесса и долю преобразованного хлората.

Для описания эволюции получено приближённое аналитическое выражение для концентрации восстановленной формы медиатора, объединяющее начальный релаксационный и последующий длительный временные масштабы. Для параметров, проверенных в исходной работе при $\sigma^0 = 0.01$, различие расчётного времени окончания эволюции между аналитическим и численным решениями не превышало 1–2%. Связь концентраций компонентов медиаторной пары с потенциалом катода позволяет использовать как концентрационные, так и электрохимические транзиенты для определения кинетических параметров, а константа скорости химической стадии может быть найдена по начальному релаксационному участку либо через экспериментально определённое критическое значение тока.

Таким образом, полученные соотношения позволяют связать глубину восстановления хлорат-аниона с величиной тока, скоростью химической

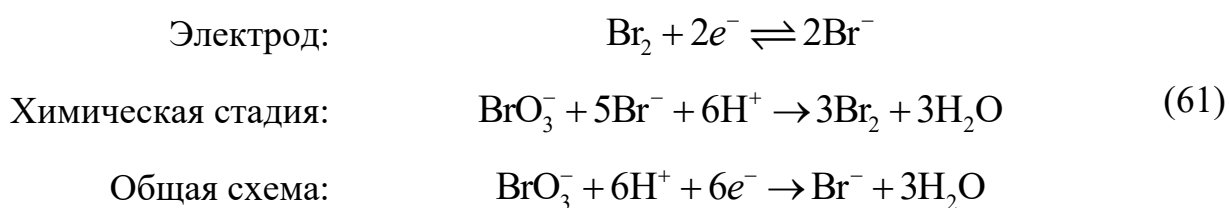
регенерации медиатора и параметрами циркуляции раствора и тем самым формируют основу для экспериментального выбора медиаторной пары и рабочих условий проточной системы.

Глава 4. Транспортно-кинетические закономерности редокс-медиаторного восстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде

4.1. Постановка транспортно-кинетической задачи [14]

Как было показано в литературном обзоре, электровосстановление бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде посредством редокс-медиаторной пары Br_2/Br^- протекает по ЕС-autocat механизму. Для описания этого процесса ранее были получены приближённые аналитические решения двух предельных случаев состава раствора: значительного избытка ионов водорода относительно бромат-аниона и, наоборот, избытка бромат-аниона относительно ионов водорода. При этом область сопоставимых объёмных концентраций BrO_3^- и H^+ оставалась доступной только для численного расчёта полной системы транспортных уравнений. Целью настоящего раздела является получение приближённого аналитического описания стационарного процесса на ВДЭ для произвольного отношения концентраций BrO_3^- и H^+ , включая область их сопоставимых значений.

В соответствии с обозначениями, используемыми далее, бромат-анион BrO_3^- обозначается как компонент А, бромид-анион Br^- — В, молекулярный бром Br_2 — С, а ионы водорода — Н. Рассматриваемый редокс-медиаторный процесс включает электродную стадию и химическую стадию, объединённые согласно стехиометрии и представленные в виде схемы (61):



Происхождение автокаталитических свойств этого цикла и отличие его транспортных закономерностей от классического ЕС-cat механизма подробно рассмотрены в разделе 1.2.2. В настоящем разделе схема (61) используется как основа для построения транспортно-кинетической модели без повторного обсуждения механизма.

В объёме раствора присутствуют компоненты А, С и Н с концентрациями A° , C° и H° соответственно. Концентрация компонента В в объёме раствора

принимается равной нулю вследствие быстрого необратимого расходования Br^- в химической стадии схемы (61). Молекулярный бром играет роль исходного электроактивного компонента, инициирующего редокс-медиаторный цикл, причём его объёмная концентрация C° предполагается значительно меньшей, чем концентрации основных реагентов A° и H° , что выражается условиями (62):

$$C^\circ \ll A^\circ, \quad C^\circ \ll H^\circ \quad (62)$$

Рассматриваются стационарные условия на равнодоступной поверхности ВДЭ. Полный прошедший заряд предполагается недостаточным для изменения состава объёма раствора, тогда как внутри приэлектродного диффузионного слоя концентрации компонентов могут существенно изменяться. Профили концентраций $A(z)$, $B(z)$, $C(z)$ и $H(z)$ зависят только от координаты z , направленной по нормали от поверхности электрода в объём раствора.

В рассматриваемом диапазоне потенциалов единственной электродной стадией модели считается восстановление молекулярного брома. Прямое электровосстановление BrO_3^- не учитывается вследствие его кинетической заторможенности, а восстановление H^+ не рассматривается, поскольку анализ проводится в области потенциалов значительно положительнее стандартного потенциала восстановления ионов водорода. Перенос растворённых компонентов описывается диффузионным и конвективным вкладами, в то время как миграционный вклад исключается вследствие присутствия избытка фонового электролита.

Схема, представленная на рисунке 12, является визуализацией расчётной постановки для режимов высокой (рис. 12а) и низкой (рис. 12б) скоростей вращения ВДЭ. Здесь существенно, что при высокой частоте вращения ВДЭ область протекания химической стадии схемы (61) располагается преимущественно за пределами диффузионного слоя, тогда как при уменьшении частоты вращения она оказывается внутри него. Именно при низких скоростях вращения, т.е. в режиме толстого диффузионного слоя, проявляется влияние соотношения объёмных концентраций BrO_3^- и H^+ на протекание процесса.

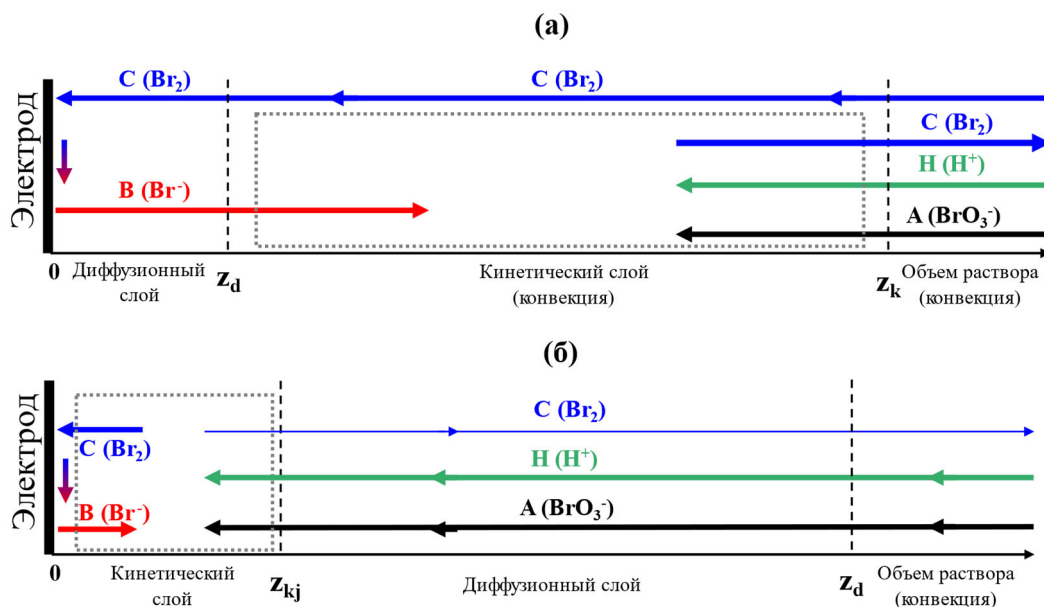


Рисунок 12 — Схематическое представление взаимного расположения диффузионного и кинетического слоёв при высокой частоте вращения ВДЭ (а) и при низкой частоте вращения ВДЭ (б). А — BrO_3^- , В — Br^- , С — Br_2 , Н — H^+ .

Для количественного описания распределения компонентов в приэлектродной области далее используются уравнения конвективно-диффузионного транспорта с учётом протекания химической стадии схемы (61). Поток каждого компонента i в направлении координаты z , представляющий собой сумму диффузионного и конвективного вкладов, определяется выражением (63):

$$N_i(z) = -D_i \frac{dC_i}{dz} + v_z C_i \quad (63)$$

Изменение потока каждого компонента вследствие протекания химической реакции определяется локальной интенсивностью его образования или расходования Q_i , связанной с изменением потока соотношением (64):

$$\text{div} N_i = Q_i \quad (64)$$

Для ВДЭ нормальная к поверхности электрода составляющая скорости раствора v_z вблизи поверхности аппроксимируется выражением (65):

$$v_z = -\alpha z^2, \quad \alpha \approx 0.51 \frac{\Omega^{3/2}}{\nu^{1/2}}, \quad \Omega = \frac{2\pi f}{60} \quad (65)$$

где ν — кинематическая вязкость раствора, Ω — угловая скорость, f — частота вращения ВДЭ.

Интенсивность образования или расходования каждого компонента задаётся стехиометрическим коэффициентом χ_i в химической стадии схемы (61) согласно (66):

$$Q_i = \chi_i V(z), \quad \chi_A = -1, \quad \chi_B = -5, \quad \chi_C = 3, \quad \chi_H = -6 \quad (66)$$

Скорость реакции компрпорционирования в каждой точке раствора принимается в форме (67):

$$V(z) = k_0 A(z) B(z) [H(z)]^2 \quad (67)$$

где k^0 — константа скорости химической стадии схемы (61).

Предполагается, что локальные параметры раствора — кинематическая вязкость, коэффициенты диффузии и константа скорости — не изменяются по координате z . Такое приближение применимо, если концентрации компонентов, существенно изменяющиеся внутри диффузионного слоя, остаются порядка 1 М или ниже. Исключением может быть случай большого избытка одного из основных ионных компонентов, А или Н, концентрация которого остаётся практически постоянной и который одновременно выполняет функцию фонового электролита.

Совмещение выражений (63), (64), (66) и (67) даёт систему стационарных конвективно-диффузионных уравнений для четырёх компонентов (68), а граничные условия в объёме раствора задаются соотношениями (69):

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dz^2} - v_z \frac{dC_i}{dz} + \chi_i V(z) = 0, \quad i = A, B, C, H \quad (68)$$

$$A \rightarrow A^0, \quad B \rightarrow 0, \quad C \rightarrow C^0, \quad H \rightarrow H^0, \quad z \rightarrow \infty \quad (69)$$

Компоненты А и Н непосредственно в электродной реакции не участвуют, поэтому их потоки, направленные по нормали к границе электрод/раствор ($z = 0$), равны нулю. Для компонентов В и С потоки непосредственно на поверхности электрода связаны со стехиометрией электродной стадии схемы (61) и плотностью катодного тока j соотношениями (70):

$$\frac{j}{F} = -D_B \frac{dB}{dz} = 2D_C \frac{dC}{dz}, \quad \frac{dA}{dz} = \frac{dH}{dz} = 0, \quad z = 0 \quad (70)$$

Таким образом, размерная постановка задачи включает четыре связанных дифференциальных уравнения (68) и восемь граничных условий (69), (70). Решение зависит от коэффициентов диффузии всех компонентов, объёмных концентраций A^0 , C^0 и H^0 , константы скорости k^0 , кинематической вязкости раствора ν , частоты вращения ВДЭ f и плотности тока j . Для уменьшения числа независимо варьируемых параметров дальнейший анализ проводится в безразмерной форме.

4.2. Безразмерная постановка и критерий режима сильных токов

Характерный пространственный масштаб химической стадии схемы (61) задаётся толщиной кинетического слоя z_k . В режиме тонкого диффузионного слоя, при высокой скорости вращения ВДЭ, когда концентрации А и Н в области реакции близки к их объёмным значениям, эта величина определяется выражением (71):

$$z_k = \sqrt{\frac{D_B}{5k_0 A^0 (H^0)^2}} \quad (71)$$

Именно величина толщины кинетического слоя используется для нормировки расстояния от поверхности электрода с помощью выражения (72):

$$x = \frac{z}{z_k} \quad (72)$$

Что касается толщины диффузионного слоя, то для каждого компонента i она определяется индивидуально согласно обобщённой формуле Левича (73):

$$z_{d,i} = 1.61 \frac{D_i^{1/3} \nu^{1/6}}{\Omega^{1/2}} \quad (73)$$

Отношение толщины диффузионного слоя к толщине кинетического слоя вводится как безразмерный параметр (74):

$$x_{dk,i} = \frac{z_{d,i}}{z_k} \quad (74)$$

При постоянной частоте вращения отношения этих параметров для разных компонентов определяются только коэффициентами диффузии согласно (75):

$$x_{dk,A} : x_{dk,B} : x_{dk,C} : x_{dk,H} = D_A^{1/3} : D_B^{1/3} : D_C^{1/3} : D_H^{1/3} \quad (75)$$

Безразмерные концентрационные профили компонентов А и Н нормируются на соответствующие объёмные концентрации. Для компонента В вводится характеристическая токозависимая концентрация B^0 , а концентрация компонента С нормируется согласованно с ней выражениями (76):

$$a = \frac{A}{A^0}, \quad h = \frac{H}{H^0}, \quad b = \frac{B}{B^0}, \quad c = \frac{D_C C}{D_B B^0}, \quad B^0 = \frac{j z_k}{F D_B} \quad (76)$$

Хотя А и Н непосредственно на электроде не восстанавливаются, для оценки способности раствора подводить эти компоненты к области химической реакции удобно ввести формальные предельные плотности токов j_A^{lim} и j_H^{lim} . Для компонента С соответствующая величина имеет классический смысл предельного тока электроактивного компонента, а используемые определения записываются в форме (77). В модели расчета величины токов нормируются на j_A^{lim} согласно (78).

$$j_{A,\text{lim}} = \frac{5 F D_A A^0}{z_{d,A}}, \quad j_{C,\text{lim}} = \frac{2 F D_C C^0}{z_{d,C}}, \quad j_{H,\text{lim}} = \frac{F D_H H^0}{z_{d,H}} \quad (77)$$

$$J = \frac{j}{j_{A,\text{lim}}}, \quad J_{\text{HA}} = \frac{j_{H,\text{lim}}}{j_{A,\text{lim}}}, \quad J_{\text{CA}} = \frac{j_{C,\text{lim}}}{j_{A,\text{lim}}} \quad (78)$$

Параметр J_{HA} характеризует отношение формальных величин предельных плотностей тока ионов водорода и бромат-анионов. Рассматриваемая величина связана с отношением объёмных концентраций компонентов Н (H^+) и А (BrO_3^-) выражением (79):

$$J_{\text{HA}} = \frac{H^0}{5 A^0} \left(\frac{D_H}{D_A} \right)^{2/3} \quad (79)$$

При фиксированных свойствах раствора параметр $x_{\text{dk},C}$ изменяется прежде всего при изменении частоты вращения ВДЭ f : толщина диффузионного слоя $z_{d,C}$ пропорциональна $f^{-1/2}$, тогда как толщина кинетического слоя слабого тока z_k от частоты вращения не зависит. С другой стороны, изменение состава раствора, в частности A^0 , H^0 и концентрации фонового электролита, также влияет на $x_{\text{dk},C}$ через величины z_k , кинематической вязкости раствора ν и коэффициентов диффузии D_i .

При увеличении концентрации компонентов электролита вязкость раствора возрастает, а коэффициенты диффузии уменьшаются. При этом изменения D_i происходят приблизительно пропорционально друг другу, поэтому отношения коэффициентов диффузии $D_{iC} = D_A/D_C$, D_B/D_C или D_H/D_C можно оценивать по значениям, найденным для разбавленных водных растворов. Поскольку индивидуальные толщины диффузионных слоёв зависят от коэффициента диффузии только в степени $1/3$, отношения $x_{dk,i}/x_{dk,C}$ также изменяются сравнительно слабо: для наиболее различающихся компонентов Н и С их отношение не превышает 2.

В режиме тонкого диффузионного слоя, реализующемся при высоких частотах вращения ВДЭ, максимальный ток определяется главным образом переносом исходного компонента С (Br_2) и практически не зависит от того, какой из основных реагентов, BrO_3^- или H^+ , находится в избытке. Поэтому новое аналитическое рассмотрение произвольного соотношения A°/H° представляет интерес прежде всего для режима толстого диффузионного слоя, где максимальный ток становится сопоставимым с транспортным пределом одного из компонентов А или Н.

При переходе к толстому диффузионному слою величина z_k уже не отражает фактическую протяжённость области, в которой образующийся на электроде компонент В расходуется в химической стадии схемы (61). Из-за накопления Br_2 у поверхности электрода концентрации компонентов А и/или Н внутри кинетического слоя уменьшаются, поэтому компонент В проникает глубже в раствор до полного расходования. Фактическая толщина кинетического слоя становится токозависимой и обозначается z_{kj} , а соответствующий безразмерный параметр определяется выражением (80):

$$x_{kj} = \frac{z_{kj}}{z_k} \quad (80)$$

Границу между режимами толстого и тонкого диффузионных слоев можно предварительно оценить из стационарного материального баланса редокс-медиаторного цикла. При расходовании пяти ионов Br^- в химической стадии схемы (61) образуются три молекулы Br_2 , которые после восстановления на электроде дают

шесть ионов Br^- . Для стационарного прохождения цикла к поверхности электрода должны возвращаться пять шестых образующегося компонента С, тогда как одна шестая должна переноситься в сторону объёма раствора. Соответственно отношение потоков С к электроду и в объём равно 5:1, а отношение средних диффузионных расстояний имеет обратную величину, что приводит к оценке (81):

$$\frac{z_{kj}}{z_{d,C} - z_{kj}} \approx \frac{1}{5}, \quad z_{kj} \approx \frac{z_{d,C}}{6}, \quad x_{kj} \approx \frac{x_{dk,C}}{6} \quad (81)$$

где z_{kj} — токозависимая толщина кинетического слоя в режиме толстого диффузионного слоя, зависящая от плотности тока j .

В области перехода от режима тонкого диффузионного слоя к режиму толстого диффузионного слоя токозависимая толщина кинетического слоя z_{kj} ещё близка к значению для режима слабых токов, $z_{kj} \approx z_k$, из чего с помощью выражения (81) следует качественная оценка границы режимов (82):

$$x_{dk,C} \approx 6 \quad (82)$$

Таким образом, при $x_{dk,C} < 6$ реализуется преимущественно режим тонкого диффузионного слоя и слабых токов, тогда как значения $x_{dk,C} > 6$ создают условия для режима толстого диффузионного слоя и сильных токов.

Для рассматриваемого аналитического приближения кинетический слой должен оставаться значительно тоньше индивидуальных диффузионных слоёв всех компонентов: соответствующее условие записывается в безразмерной форме (83):

$$x_{dk,A} \gg x_{kj}, \quad x_{dk,B} \gg x_{kj}, \quad x_{dk,C} \gg x_{kj}, \quad x_{dk,H} \gg x_{kj} \quad (83)$$

4.3. Аналитическое решение для режима толстого диффузионного слоя

После введения безразмерных переменных исходная система стационарных конвективно-диффузионных уравнений (68) преобразуется в систему (84а-б):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 a(x)}{dx^2} &= -\frac{\alpha^0 x^2}{x_{dk,A}^3} \frac{da(x)}{dx} + \frac{J}{x_{dk,A}} a(x)b(x)h^2(x), \\ \frac{d^2 b(x)}{dx^2} &= -\frac{\alpha^0 x^2}{x_{dk,B}^3} \frac{db(x)}{dx} + a(x)b(x)h^2(x), \end{aligned} \quad (84a)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2 c(x)}{dx^2} &= -\frac{\alpha^\circ x^2}{x_{\text{dk,C}}^3} \frac{dc(x)}{dx} - 0.6a(x)b(x)h^2(x), \\ \frac{d^2 h(x)}{dx^2} &= -\frac{\alpha^\circ x^2}{x_{\text{dk,H}}^3} \frac{dh(x)}{dx} + \frac{6J}{5x_{\text{dk,H}} J_{\text{HA}}} a(x)b(x)h^2(x)\end{aligned}\quad (846)$$

где $\alpha^\circ = 2.13$ — безразмерный коэффициент, возникающий при переходе от размерного выражения для нормальной составляющей скорости раствора к координате x .

Граничные условия (69) и (70) в безразмерной форме записываются соотношениями (85):

$$\begin{aligned}a \rightarrow 1, \quad b \rightarrow 0, \quad c \rightarrow c^\circ = \frac{x_{\text{dk,C}} J_{\text{CA}}}{2J}, \quad h \rightarrow 1, \quad \text{при } x \rightarrow \infty \\ \frac{da}{dx} = \frac{dh}{dx} = 0, \quad \frac{db}{dx} = -1, \quad \frac{dc}{dx} = \frac{1}{2}, \quad \text{при } x = 0\end{aligned}\quad (85)$$

Прямое аналитическое решение системы (84) во всём диапазоне координаты затруднено вследствие одновременного присутствия двух нелинейных членов: химической реакции и конвективного переноса. Поэтому для получения аналитического решения в режиме толстого диффузионного слоя использовался метод согласования асимптотических разложений: пространство разделялось на внутреннюю, переходную и внешнюю области. Для внешней и внутренней областей принимались разные приближения, а полученные для них решения согласовывались для переходной области.

Внутренняя область простирается от поверхности электрода до расстояний порядка x_{kj} . Для нее выполняется условие: $0 < x < x_{\text{kj}} \ll x_{\text{dk,i}}$. В ней сосредоточено основное изменение концентраций, связанное с химической стадией схемы (61), а конвективным вкладом можно пренебречь. В переходной области $x_{\text{kj}} \ll x \ll x_{\text{dk,i}}$ компонент В уже практически полностью расходован, поэтому химическая стадия схемы (61) практически не протекает, но конвективный вклад всё ещё мал. Во внешней области $x_{\text{kj}} \ll x \sim x_{\text{dk,i}}$, компонент В отсутствует, химическая реакция не протекает, однако конвективный перенос становится существенным и должен учитываться совместно с диффузией.

Во внутренней области исключение конвективного члена из системы (84) приводит к уравнениям (86):

$$\begin{aligned}\frac{d^2 a(x)}{dx^2} &\approx \frac{J}{x_{\text{dk},A}} a(x)b(x)h^2(x), & \frac{d^2 b(x)}{dx^2} &\approx a(x)b(x)h^2(x), \\ \frac{d^2 c(x)}{dx^2} &\approx -0.6a(x)b(x)h^2(x), & \frac{d^2 h(x)}{dx^2} &\approx \frac{6J}{5x_{\text{dk},H}J_{\text{HA}}} a(x)b(x)h^2(x),\end{aligned}\quad (86)$$

при $0 < x < x_{\text{kj}} \ll x_{\text{dk},i}$

Все уравнения системы (86) содержат общий множитель $a(x)b(x)h(x)^2$, поэтому их вторые производные связаны между собой постоянными коэффициентами. Однократное интегрирование с использованием поверхностных граничных условий из (85) даёт соотношения (87):

$$\begin{aligned}\frac{da(x)}{dx} &\approx \frac{J}{x_{\text{dk},A}} \left(1 + \frac{db(x)}{dx}\right), & \frac{dc(x)}{dx} &\approx -0.1 - 0.6 \frac{db(x)}{dx}, \\ \frac{dh(x)}{dx} &\approx \frac{6J}{5x_{\text{dk},H}J_{\text{HA}}} \left(1 + \frac{db(x)}{dx}\right), & \text{при } 0 < x < x_{\text{kj}} &\ll x_{\text{dk},i}\end{aligned}\quad (87)$$

За пределами кинетического слоя, в переходной области, $b(x)$ и её производная стремятся к нулю. Поэтому при $x_{\text{kj}} \ll x \ll x_{\text{dk},i}$ выражения (87) принимают вид (88):

$$\frac{da(x)}{dx} \approx \frac{J}{x_{\text{dk},A}}, \quad \frac{dc(x)}{dx} \approx -0.1, \quad \frac{dh(x)}{dx} \approx \frac{6J}{5x_{\text{dk},H}J_{\text{HA}}}, \quad \text{при } x_{\text{kj}} \ll x \ll x_{\text{dk},i} \quad (88)$$

Во внешней области отсутствие компонента В исключает химический член из системы (84), и перенос компонентов А, С и Н описывается конвективно-диффузионными уравнениями (89):

$$\begin{aligned}\frac{d^2 a(x)}{dx^2} &\approx -\frac{\alpha^0 x^2}{x_{\text{dk},A}^3} \frac{da(x)}{dx}, & \frac{d^2 c(x)}{dx^2} &\approx -\frac{\alpha^0 x^2}{x_{\text{dk},C}^3} \frac{dc(x)}{dx}, \\ \frac{d^2 h(x)}{dx^2} &\approx -\frac{\alpha^0 x^2}{x_{\text{dk},H}^3} \frac{dh(x)}{dx}, & \text{при } x_{\text{kj}} &\ll x \sim x_{\text{dk},i}\end{aligned}\quad (89)$$

Первое интегрирование уравнений (89) с использованием условий согласования (88) приводит к производным концентрационных профилей во внешней области (90):

$$\begin{aligned} \frac{da(x)}{dx} &\approx \frac{J}{x_{dk,A}} \exp\left[-\frac{\alpha^0}{3} \left(\frac{x}{x_{dk,A}}\right)^3\right], & \frac{dc(x)}{dx} &\approx -0.1 \exp\left[-\frac{\alpha^0}{3} \left(\frac{x}{x_{dk,C}}\right)^3\right], \\ \frac{dh(x)}{dx} &\approx \frac{6J}{5x_{dk,H}J_{HA}} \exp\left[-\frac{\alpha^0}{3} \left(\frac{x}{x_{dk,H}}\right)^3\right], & \text{при } x_{kj} &\ll x \sim x_{dk,i} \end{aligned} \quad (90)$$

Повторное интегрирование с учётом объёмных граничных условий (85) даёт аналитические выражения для $a(x)$, $c(x)$ и $h(x)$ во внешней области (91), а функция $I(u')$ описывает влияние конвективного вклада по координате:

$$\begin{aligned} a(x) &\approx 1 - JI\left(\frac{x}{x_{dk,A}}\right), & c(x) &\approx c^0 + 0.1x_{dk,C}I\left(\frac{x}{x_{dk,C}}\right), & h(x) &\approx 1 - \frac{6J}{5J_{HA}}I\left(\frac{x}{x_{dk,H}}\right), \\ I(u') &= \int_{u'}^{\infty} \exp\left(-\frac{\alpha^0 u'^3}{3}\right) du', & u' &= \frac{x}{x_{dk,i}}, & \text{при } x_{kj} &\ll x \sim x_{dk,i} \end{aligned} \quad (91)$$

В переходной области отношение $x/x_{dk,i}$ мало, поэтому функцию $I(u')$ можно аппроксимировать линейным выражением $I(u') \approx 1 - u'$. Тогда внешнее решение в области перекрытия с внутренним принимает форму (92):

$$\begin{aligned} a(x) &\approx 1 - \frac{J}{x_{dk,A}}(x_{dk,A} - x), & c(x) &\approx c^0 + 0.1(x_{dk,C} - x), \\ h(x) &\approx 1 - \frac{6J}{5J_{HA}x_{dk,H}}(x_{dk,H} - x), & \text{при } x_{kj} &\ll x \ll x_{dk,i} \end{aligned} \quad (92)$$

Распределения компонентов А, С и Н во внутренней области переходной зоны получают интегрированием соотношений (87) и согласованием с линейными зависимостями (92) при $b(x) \rightarrow 0$. Полученные выражения имеют вид (93):

$$\begin{aligned} a(x) &\approx 1 - \frac{J}{x_{dk,A}}(x_{dk,A} - x - b(x)), & c(x) &\approx c^0 + 0.1(x_{dk,C} - x) - 0.6b(x), \\ h(x) &\approx 1 - \frac{6J}{5J_{HA}x_{dk,H}}(x_{dk,H} - x - b(x)), & \text{при } x &\ll x_{dk,i} \end{aligned} \quad (93)$$

На границе электрод/раствор, при $x = 0$, соотношения (93) переходят в выражения (94):

$$\begin{aligned} a(0) &\approx 1 - \frac{J}{x_{\text{dk},A}} (x_{\text{dk},A} - b(0)), & c(0) &\approx c^o + 0.1x_{\text{dk},C} - 0.6b(0), \\ h(0) &\approx 1 - \frac{6J}{5J_{\text{HA}}x_{\text{dk},H}} (x_{\text{dk},H} - b(0)), & \text{при } x &= 0 \end{aligned} \quad (94)$$

Согласование внутреннего решения (93) с внешним решением (91) позволяет записать единое приближённое описание профилей А, С и Н по всему интервалу координаты в форме (95):

$$\begin{aligned} a(x) &\approx 1 - \frac{J}{x_{\text{dk},A}} \left[x_{\text{dk},A} I\left(\frac{x}{x_{\text{dk},A}}\right) - b(x) \right], & c(x) &\approx c^o + 0.1x_{\text{dk},C} I\left(\frac{x}{x_{\text{dk},C}}\right) - 0.6b(x), \\ h(x) &\approx 1 - \frac{6J}{5J_{\text{HA}}x_{\text{dk},H}} \left[x_{\text{dk},H} I\left(\frac{x}{x_{\text{dk},H}}\right) - b(x) \right], & \text{для любых } x \end{aligned} \quad (95)$$

Для определения функции $b(x)$ используется выражение для компонента В из системы уравнений (86), которое приближенно решается заменой величин $a(x)$ и $h(x)$ их постоянным значением при $x = 0$ и принимает линейный вид (96):

$$\frac{d^2b(x)}{dx^2} \approx a(0)[h(0)]^2 b(x) \quad (96)$$

Согласно граничному условию (70) величины $a(0)$ и $h(0)$ можно считать постоянными, что позволяет решить линейное обыкновенное дифференциальное уравнение (96), получив приближенное решение (97):

$$b(x) \approx b(0) \exp\left(-\frac{x}{x_{\text{kj}}}\right), \quad b(0) = x_{\text{kj}} \quad (97)$$

Коэффициент $a(0)[h(0)]^2$ в уравнении (96) определяет скорость пространственного расхода концентрации компонента В, т.е. толщину кинетического слоя. Чем выше поверхностные концентрации компонентов А и Н, тем интенсивнее компонент В расходуется в химической стадии схемы (61) и тем на меньшем расстоянии от поверхности электрода происходит его практически полное потребление, а

значит характерная безразмерная толщина кинетического слоя x_{kj} обратно пропорциональна корню из произведения $a(0)[h(0)]^2$. Сопоставление уравнения (96) с экспоненциальным решением (97) приводит к соотношению (98) :

$$x_{kj}^2 a(0)[h(0)]^2 = 1 \quad (98)$$

Таким образом, уменьшение концентрации А и/или Н у поверхности электрода при увеличении тока приводит к снижению скорости расходования компонента В и, соответственно, к увеличению фактической толщины кинетического слоя.

Соотношение (98) позволяет количественно разделить режимы слабых и сильных токов. При слабых токах величина безразмерной плотности тока J значительно меньше транспортных пределов как компонента А, так и компонента Н. Поэтому концентрации этих компонентов в кинетическом слое остаются близкими к объёмным значениям: $a(0) \approx 1$ и $h(0) \approx 1$, в результате чего $x_{kj} \approx 1$, т.е. $z_{kj} \approx z_k$.

В режиме сильных токов величина J становится сопоставимой с транспортным пределом одного из основных реагентов, А или Н. Концентрация соответствующего компонента у поверхности электрода заметно уменьшается, вследствие чего произведение $a(0)h(0)^2$ становится меньше единицы, а x_{kj} возрастает, согласно соотношению (98). Таким образом, увеличение фактической толщины кинетического слоя непосредственно связано с транспортным истощением одного или обоих основных реагентов.

Таким образом, режимы слабых и сильных токов непосредственно связаны с толщиной диффузионного слоя, т.е. с частотой вращения ВДЭ. При фиксированном составе раствора толщина кинетического слоя слабого тока z_k не зависит от частоты вращения ВДЭ, тогда как толщина диффузионного слоя увеличивается при её уменьшении.

При высокой частоте вращения ВДЭ диффузионный слой остаётся тонким ($x_{dk,C} < 6$), и реализуется режим слабых токов, в котором максимальный ток определяется преимущественно транспортом исходного компонента С. При уменьшении частоты вращения ВДЭ диффузионный слой утолщается, и при выполнении

условия $x_{dk,C} > 6$ становится возможной реализация режима сильных токов. В этом режиме большая часть компонента С, образующегося в химической стадии схемы (61), возвращается к поверхности электрода, а величина тока становится сопоставимой с транспортным пределом одного из основных реагентов — А или Н.

В результате величина максимально достижимого стационарного тока $J^{\max}$ зависит как от толщины диффузионного слоя, определяемой частотой вращения ВДЭ, так и от транспортных характеристик компонентов А и Н. Её количественное определение рассматривается в следующем разделе главы.

4.4. Определение максимальной плотности тока

Для каждого набора параметров существует максимальная величина безразмерной плотности стационарного тока J , обозначаемая как $J^{\max}$. Такая величина соответствует наибольшему стационарному току, который может поддерживаться при заданном составе раствора и заданных условиях массопереноса. При $J = J^{\max}$ электроактивный компонент С полностью истощается непосредственно на поверхности электрода, т.е. $c(0) = 0$.

Согласно выражению (94) увеличение задаваемой плотности тока, в том числе до $J^{\max}$, уменьшает не только $c(0)$, но и величины $a(0)$ и $h(0)$. Уменьшение произведения $a(0) \cdot h^2(0)$ в соотношении (98) приводит к увеличению безразмерной толщины кинетического слоя x_{kj} и позволяет сделать вывод, что величина $J^{\max}$ зависит не только от значений $x_{dk,C}$ и J_{CA} , но, как и x_{kj} , ещё и от $x_{dk,H}$, $x_{dk,A}$, J_{HA} .

Условие $c(0) = 0$ позволяет с помощью соотношений (85), (94) и (97) получить связь между $J^{\max}$ и соответствующей ему толщиной кинетического слоя $x_{kj}^{\max}$ в форме (99):

$$\frac{x_{dk,C} J_{CA}}{2J^{\max}} = 0.6x_{kj}^{\max} - 0.1x_{dk,C} \quad (99)$$

Как было описано ранее, в режиме сильных токов $x_{kj} > 1$, в результате чего при реализации максимального тока также выполняется условие $x_{kj}^{\max} > 1$. Также в режиме сильных токов плотность тока становится сопоставимой с транспортным пределом одного из основных реагентов А или Н и поэтому значительно превышает J_{CA} , т.е. $J^{\max} \gg J_{CA}$.

Из соотношения (99) следует, что при $x_{dk,C} \leq 6$ максимальный ток имеет порядок J_{CA} , а для получения тока, сопоставимого с транспортным пределом компонентов А и/или Н необходимо выполнение условия (100):

$$x_{dk,C} > 6 \quad (100)$$

Тем самым качественная граница (82), полученная выше из соотношения потоков Vr_2 , подтверждается решением транспортной задачи. Соотношение (99) можно переписать относительно $x_{kj}^{\max}$, что даёт выражение (101):

$$x_{kj}^{\max} = \frac{x_{dk,C}}{6} \left(1 + \frac{5J_{CA}}{J^{\max}} \right) \quad (101)$$

При сильных токах, когда $J^{\max} \gg J_{CA}$, вклад диффузионного потока компонента С из объёма раствора в кинетический слой мал, и выражение (101) упрощается до формы (102):

$$x_{kj}^{\max} \approx \frac{x_{dk,C}}{6} \quad (102)$$

Подстановка выражений для поверхностных концентраций $a(0)$ и $h(0)$ из системы (94) в соотношение (98) позволяет привести его к виду (103):

$$\left(x_{kj}^{\max} \right)^2 \left[1 - J^{\max} \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dk,A}} \right) \right] \left[1 - \frac{6J^{\max}}{5J_{HA}} \left(1 - \frac{x_{kj}^{\max}}{x_{dk,H}} \right) \right]^2 = 1 \quad (103)$$

Подстановка выражения (101) в равенство (103) приводит к общему трансцендентному уравнению (104) для $J^{\max}$, учитывающему конечный вклад J_{CA} :

$$\left[1 - J^{\max} + \frac{(J^{\max} + 5J_{CA})D_{CA}^{1/3}}{6} \right] \left\{ 1 - \frac{6}{5J_{HA}} \left[J^{\max} - \frac{(J^{\max} + 5J_{CA})D_{CH}^{1/3}}{6} \right] \right\}^2 \left(\frac{J^{\max} + 5J_{CA}}{J^{\max}} \right)^2 = \left(\frac{6}{x_{dk,C}} \right)^2 \quad (104)$$

В режиме сильных токов $J^{\max} \gg J_{CA}$, что позволяет пренебречь членами порядка $J_{CA}/J^{\max}$ и упростить выражение (104) до формы (105):

$$\left[1 - J^{\max} \left(1 - \frac{D_{CA}^{1/3}}{6} \right) \right] \left[1 - \frac{6J^{\max}}{5J_{HA}} \left(1 - \frac{D_{CH}^{1/3}}{6} \right) \right]^2 \approx \left(\frac{6}{x_{dk,C}} \right)^2 \quad (105)$$

Таким образом, уравнение (104) определяет $J^{\max}$ как функцию пяти независимых безразмерных параметров: $x_{dk,C}$, J_{CA} , J_{HA} , $D_{CA} = D_C/D_A$ и $D_{CH} = D_C/D_H$. При пренебрежимо малом вкладе J_{CA} число параметров в упрощённой формуле (105) уменьшается до четырёх: $x_{dk,C}$, J_{HA} , D_{CA} и D_{CH} .

В режиме сильных токов величина $J^{\max}$ изменяется от 0 до $(J^{\max})^*$, т.е. от нуля до величины плотности тока, при которой происходит полное истощение одного из компонентов А или Н у поверхности электрода.

Первый множитель в левой части выражения (105) соответствует поверхностной концентрации компонента А, а второй — квадрату поверхностной концентрации компонента Н. Приравнивание каждого из этих множителей к нулю позволяет определить предельные значения максимального тока, соответствующие ограничению транспортом А и Н. Физически реализуется меньшее из двух значений, поскольку компонент, концентрация которого первой достигает нуля, ограничивает дальнейшее увеличение стационарного тока. В результате верхний предел максимальной плотности тока $(J^{\max})^*$ определяется выражением (106):

$$(J^{\max})^* = \min \left[\frac{1}{1 - \frac{D_{CA}^{1/3}}{6}} ; \frac{5J_{HA}}{6 \left(1 - \frac{D_{CH}^{1/3}}{6} \right)} \right] \quad (106)$$

Приближение постоянства коэффициентов диффузии позволяет в явном виде найти J_{HA}^* , т.е. величину J_{HA} , при которой предельные диффузионные потоки компонентов А и Н равны между собой:

$$J_{HA}^* = \frac{6}{5} \left[\frac{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} \right] \quad (107)$$

Соотношение (107) можно выразить и как отношение объемных концентраций компонентов А и Н (108):

$$\left(\frac{H^o}{A^o}\right)^* \approx 6 \left(\frac{D_A}{D_H}\right)^{2/3} \left[\frac{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} \right] \quad (108)$$

Если $J_{HA} \geq J_{HA}^*$, верхний предел максимального тока ограничивается транспортом компонента А (BrO_3^-) и при пренебрежении вкладом J_{CA} определяется выражением (109):

$$(J^{\max})^* = \frac{1}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} \quad (109)$$

В противоположном случае, при $J_{HA} \leq J_{HA}^*$, лимитирующим становится транспорт компонента Н (H^+), а верхний предел задаётся выражением (110):

$$(J^{\max})^* = \left(\frac{5J_{HA}}{6}\right) \left[\frac{1}{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}} \right] \quad (110)$$

Для повышения точности расчета вклад диффузионного потока компонента С из объёма раствора можно явно учесть, тогда общий верхний предел $(J^{\max})^*$ принимает вид (111), критическое значение J_{HA}^* — выражением (112), а отдельные ветви для $J_{HA} \geq J_{HA}^*$ и $J_{HA} \leq J_{HA}^*$ — выражениями (113) и (114) соответственно:

$$(J^{\max})^* = \min \left\{ \frac{1 + \frac{5J_{CA}(D_{CA})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} ; \frac{\frac{5J_{HA}}{6} + \frac{5J_{CA}(D_{CH})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}} \right\} \quad (111)$$

$$J_{HA}^* = \frac{\frac{6}{5} \left[1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6} \right] + J_{CA} \left[(D_{CA})^{1/3} - (D_{CH})^{1/3} \right]}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}} \quad (112)$$

$$(J^{\max})^* = \frac{1 + \frac{5J_{CA}(D_{CA})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CA})^{1/3}}{6}}, \quad \text{при } J_{HA} \geq J_{HA}^* \quad (113)$$

$$(J^{\max})^* = \frac{\frac{5J_{HA}}{6} + \frac{5J_{CA}(D_{CH})^{1/3}}{6}}{1 - \frac{(D_{CH})^{1/3}}{6}}, \quad \text{при } J_{HA} \leq J_{HA}^* \quad (114)$$

Для использованных в расчёте коэффициентов диффузии $D_A = 1.48 \cdot 10^{-5}$, $D_B = 2.08 \cdot 10^{-5}$, $D_C = 1.18 \cdot 10^{-5}$ и $D_H = 9.31 \cdot 10^{-5}$ см²/с при пренебрежении вкладом J_{CA} получено значение $J_{HA}^* = 1.30$, что соответствует $(H^0/A^0)^* = 1.91$.

При $J_{HA} = J_{HA}^*$ обе ветви дают одно и то же значение $(J^{\max})^*$, поскольку в предельном состоянии концентрации компонентов А и Н у поверхности электрода обращаются в ноль одновременно.

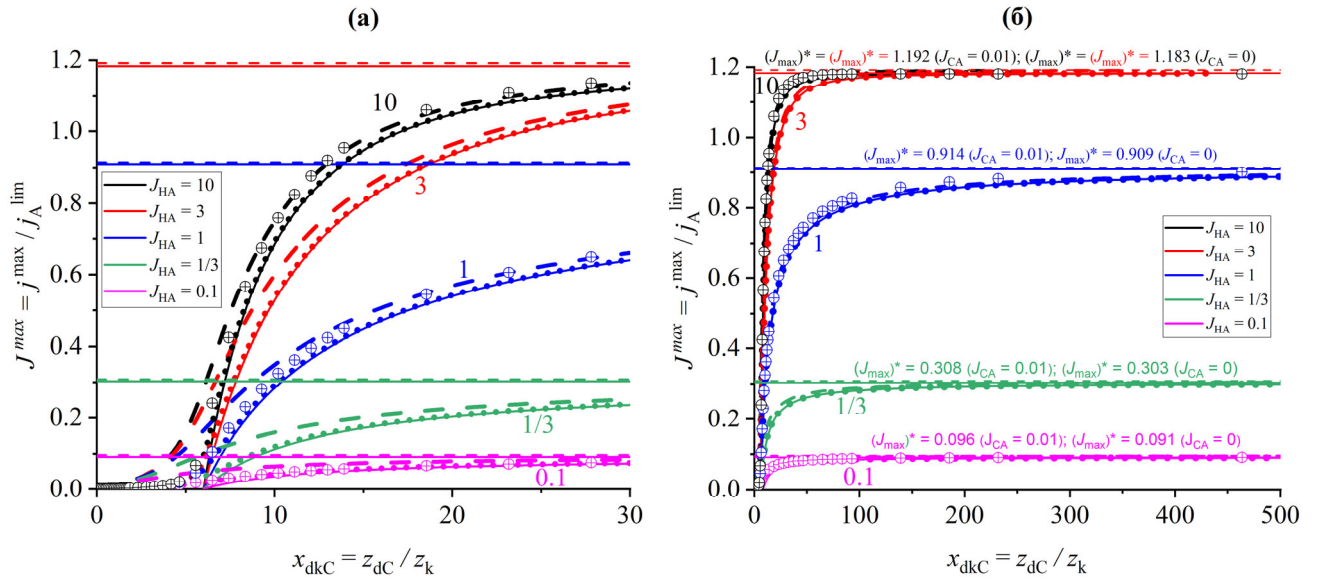


Рисунок 13 — Зависимость безразмерной максимальной плотности тока $J^{\max} = j^{\max}/j_A^{\lim}$ от отношения толщин диффузионного и кинетического слоёв для компонента С, x_{dkC} , при различных значениях J_{HA} и $J_{CA} = 0$ (сплошные линии), 0.001 (пунктирные) и 0.01 (штриховые линии). Аналитические кривые рассчитаны по выражению (104). Горизонтальные линии показывают рассчитанные по выражению (111) верхние пределы $(J^{\max})^*$, символы соответствуют численному интегрированию исходной системы конвективно-диффузионных уравнений для $J_{HA} = 10, 1$ и 0.1 при $J_{CA} = 0.001$. Использованы коэффициенты диффузии $D_A = 1.48 \cdot 10^{-5}$, $D_B = 2.08 \cdot 10^{-5}$, $D_C = 1.18 \cdot 10^{-5}$, $D_H = 9.31 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

На рисунке 13 сопоставлены результаты приближённого аналитического и численного расчётов $J^{\max}$ при различных значениях J_{HA} и J_{CA} . При фиксированном J_{HA} величина $J^{\max}$ возрастает с увеличением $x_{\text{dk,C}}$ и приближается к соответствующему верхнему пределу. В области $x_{\text{dk,C}} < 6$ кривые для различных J_{HA} при одинаковом J_{CA} практически совпадают, поскольку максимальный ток определяется главным образом транспортом компонента С (Br_2). После перехода в режим сильных токов влияние J_{HA} становится определяющим: при $J_{\text{HA}} < J_{\text{HA}}^*$ ток ограничивается транспортом компонента Н (H^+), а при $J_{\text{HA}} > J_{\text{HA}}^*$ — транспортом компонента А (BrO_3^-).

Сравнение расчётов при различных J_{CA} показывает, что при $J_{\text{CA}} = 0.001$ аналитические зависимости практически совпадают с результатами для $J_{\text{CA}} = 0$, тогда как увеличение J_{CA} до 0.01 приводит лишь к небольшому смещению $J^{\max}$ в сторону больших значений. Для $J_{\text{CA}} = 0.001$ сопоставление с численным интегрированием исходной системы при $J_{\text{HA}} = 10, 1$ и 0.1 показывает, что при $x_{\text{dk,C}} = 10$ приближённый аналитический расчёт занижает $J^{\max}$ примерно на 7%, а при дальнейшем увеличении $x_{\text{dk,C}}$ расхождение уменьшается, а потом и вовсе исчезает при достижении верхнего предела.

4.5. Расчётные зависимости и алгоритм применения аналитической процедуры

После определения безразмерного максимального тока $J^{\max}$ размерная максимальная плотность тока находится непосредственно из определения безразмерного тока по соотношению (114):

$$j^{\max} = J^{\max} j_{\text{A,lim}} \quad (115)$$

Полученная выше величина $(J^{\max})^*$ представляет собой верхний предел безразмерного максимального тока $J^{\max}$, однако не соответствует максимальному значению размерной плотности тока $j^{\max}$. Это связано с тем, что величина $j_{\text{A}}^{\text{lim}}$, используемая при безразмеривании тока, сама зависит от гидродинамических условий.

С учётом определения $j_{\text{A}}^{\text{lim}}$ в выражении (77) и соотношения $z_{\text{d,A}} = x_{\text{dk,A}} \cdot z_{\text{k}}$, следующего из (74), выражение (115) может быть представлено в форме (116):

$$j^{\max} = \frac{5FD_A A^0}{z_k} \frac{J^{\max}}{x_{dk,A}} \quad (116)$$

При фиксированном составе раствора множитель $5FD_A A^0/z_k$ остаётся постоянным, в результате чего зависимость размерной максимальной плотности тока от гидродинамических условий определяется отношением $J^{\max}/x_{dk,A}$. Именно эта величина используется на рисунке 14 как нормированная размерная максимальная плотность тока, $(j^{\max})_{\text{norm}}$. Такая нормировка позволяет исключить постоянный размерный множитель, сохраняя положение максимума и характер зависимости $j^{\max}$ от частоты вращения ВДЭ.

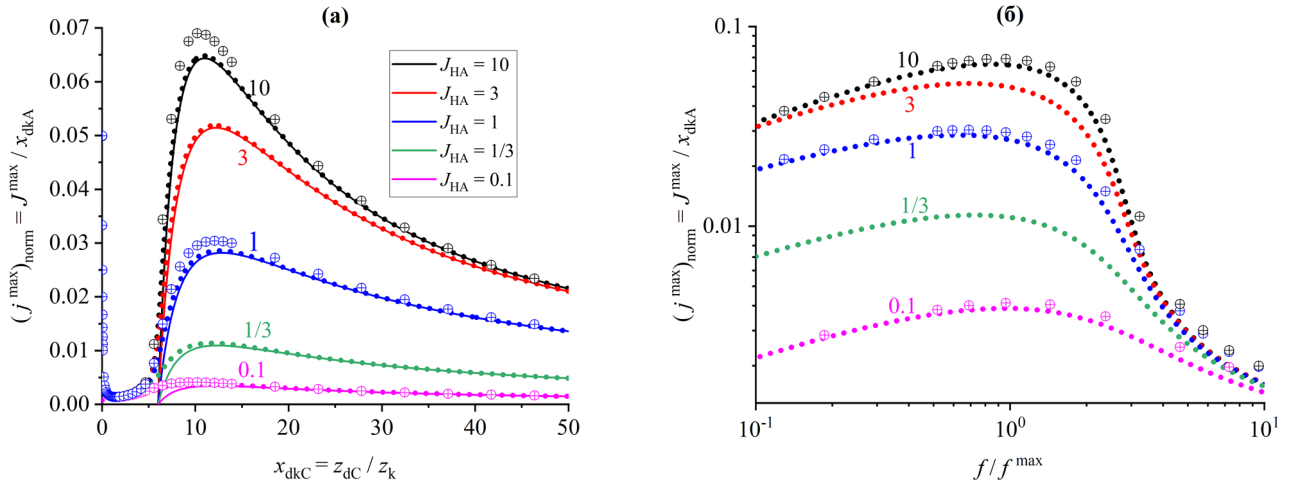


Рисунок 14 — Зависимость нормированной размерной максимальной плотности тока от $x_{dk,C}$ (а) и нормированной частоты вращения ВДЭ $f/f^{\max}$ (б) при различных значениях J_{HA} ; сплошные и пунктирные линии соответствуют аналитическому расчёту, символы — численному расчёту.

При уменьшении частоты вращения ВДЭ толщина диффузионного слоя возрастает, вследствие чего увеличивается $x_{dk,C}$. Одновременно уменьшается формальная предельная плотность тока компонента А. Поэтому увеличение безразмерного $J^{\max}$ при утолщении диффузионного слоя не приводит к монотонному увеличению размерного $j^{\max}$: действие этих двух факторов приводит к появлению максимума размерной плотности тока.

На рисунке 14а приведена зависимость нормированной размерной максимальной плотности тока $(j^{\max})_{\text{norm}} = J^{\max}/x_{dk,A}$ от параметра $x_{dk,C}$. При $J_{CA} = 0$ положение максимума соответствует $x_{dk,C} \approx 11-13$, а при малом ненулевом значении J_{CA} , в

частности $J_{CA} = 0.001$, максимум смещается в область $x_{dk,C} \approx 10$. Положение максимумов, рассчитанное аналитически, согласуется с численными результатами, при этом значение тока в максимуме несколько занижено относительно точного расчета, но различие не превышает 7%.

Рисунок 14б представляет собой пересчёт данных рисунка 14а от параметра толщины диффузионного слоя к частоте вращения ВДЭ. Для каждой зависимости значение $f^{\max}$ соответствует частоте вращения, при которой размерная максимальная плотность тока $j^{\max}$ достигает максимума.

В области $f > f^{\max}$ уменьшение частоты вращения ВДЭ приводит к увеличению максимальной плотности тока $j^{\max}$, поскольку утолщение диффузионного слоя повышает эффективность автокаталитического возврата компонента С к поверхности электрода. При дальнейшем уменьшении частоты $J^{\max}$ приближается к своему верхнему пределу $(J^{\max})^*$, вследствие чего после достижения $f = f^{\max}$ величина $j^{\max}$ начинает снижаться.

Полученные выражения позволяют рассчитывать не только максимальную плотность тока, но и распределения концентраций компонентов. Для иллюстрации использованы $J_{CA} = 0.001$ и $x_{dk,A} = 10$, что соответствует $x_{dk,C} = 9.27$. Величина J считается равной $J^{\max}$, а значения J_{HA} лежат выше, ниже и в области критического значения $J_{HA}^* = 1.30$.

На рисунке 15 представлены безразмерные концентрационные профили компонентов А, В, С и Н, нормированные на объёмную концентрацию компонента А, A^0 . Координата $x = 0$ соответствует поверхности электрода, а при удалении от неё концентрации компонентов стремятся к объёмным значениям. Поэтому для компонента А во всех случаях A/A^0 стремится к 1, для компонента Н предельное значение определяется отношением H^0/A^0 , тогда как концентрация компонента В в объёме раствора равна нулю, а концентрация компонента С мала по сравнению с A^0 . Рассматриваемые значения J_{HA} соответствуют различным отношениям объёмных концентраций H^0/A^0 , поэтому изменение J_{HA} непосредственно отражается на положении объёмного уровня компонента Н и на степени истощения компонентов А и Н у поверхности электрода.

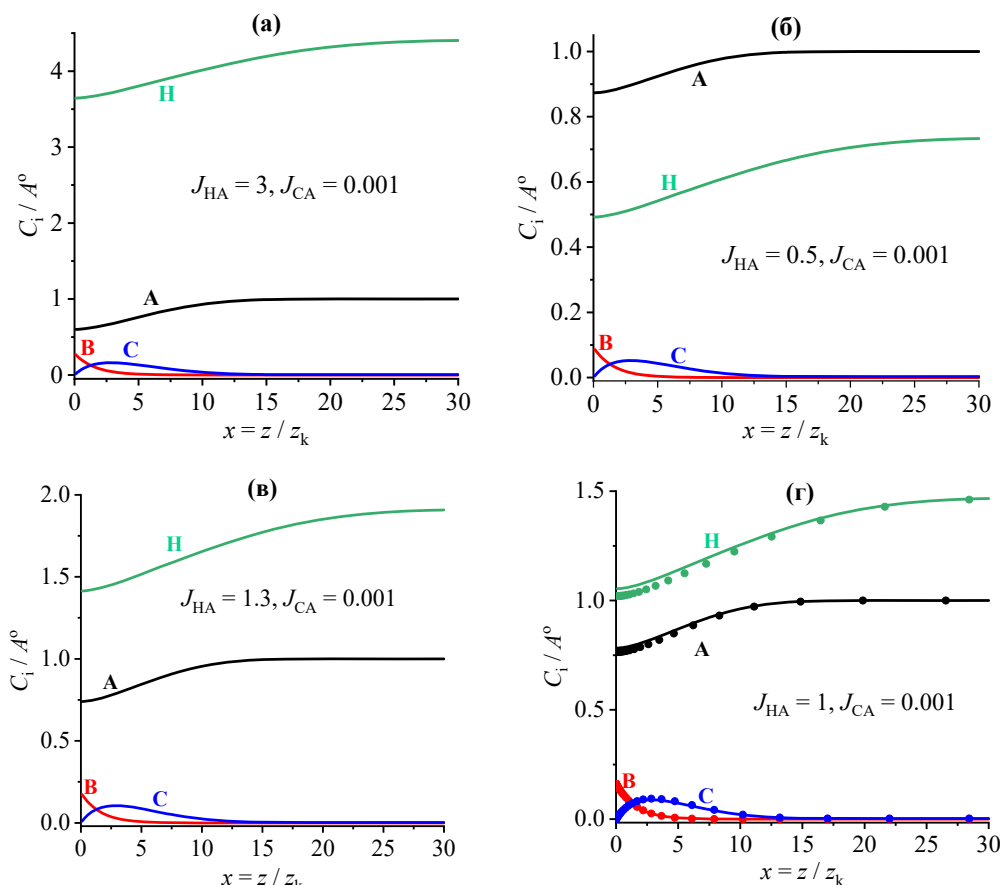


Рисунок 15 — Нормированные профили концентраций компонентов А (BrO_3^-), В (Br^-), С (Br_2) и Н (H^+) при $J = J^{\max}$, $J_{\text{CA}} = 0.001$ и $x_{\text{dk},\text{A}} = 10$: $J_{\text{HA}} = 3$ (а), 0.5 (б), 1.30 (в) и 1 (г). На рисунке (г) символами показаны результаты численного интегрирования той же системы транспортных уравнений.

На рисунке 15а при $J_{\text{HA}} = 3 > J_{\text{HA}}^*$ отношение объёмных концентраций составляет $H^0/A^0 \approx 4.4$. Ионы водорода находятся в значительном избытке: их концентрация у поверхности электрода уменьшается относительно слабо по сравнению с объёмным значением, тогда как концентрация компонента А снижается приблизительно до $0.6 A^0$, а максимальный ток ограничивается транспортом BrO_3^- .

При $J_{\text{HA}} = 0.5 < J_{\text{HA}}^*$ (рис. 15б) отношение $H^0/A^0 \approx 0.73$. В этом случае концентрация компонента А изменяется сравнительно слабо, тогда как концентрация Н у поверхности уменьшается существенно относительно её объёмного значения, в результате чего лимитирующим является транспорт H^+ .

При критическом значении $J_{\text{HA}} = J_{\text{HA}}^* = 1.30$ (рис. 15в), которому соответствует $H^0/A^0 \approx 1.91$, транспортные возможности компонентов А и Н равны: оба основных реагента заметно истощаются в приэлектродной области и совместно определяют предельные возможности процесса.

Случай $J_{\text{НА}} = 1$ (рис. 15г), соответствующий $H^0/A^0 \approx 1.47$, относится к области сопоставимых, но не равных транспортных потоков А и Н. Здесь концентрационные профили обоих компонентов существенно отклоняются от объёмных значений, поэтому ни один из них нельзя рассматривать как находящийся в большом избытке, но определить лимитирующий компонент возможно сравнением действующего отношения объёмных концентраций H^0/A^0 с $(H^0/A^0)^*$. В рассматриваемом случае $H^0/A^0 < (H^0/A^0)^*$, а значит лимитирующим компонентом является Н. Также для промежуточного случая, представленного на рисунке 15г дополнительно показано сопоставление аналитических зависимостей с результатами численного интегрирования, а наблюдаемое совпадение подтверждает применимость полученного приближённого решения.

Для практического применения полученных соотношений выбор расчётной процедуры определяется режимом массопереноса, величиной $x_{\text{dk,C}}$, отношением транспортных возможностей компонентов А и Н, задаваемым параметром $J_{\text{НА}}$, а также необходимостью учитывать конечный вклад $J_{\text{СА}}$.

Полученные аналитические выражения позволяют проводить расчёт максимальной плотности тока и определять лимитирующий транспортный процесс в последовательной форме. Для заданного состава раствора и гидродинамических условий алгоритм расчёта выглядит следующим образом:

Шаг 1. Определение режима массопереноса

Расчет толщины кинетического слоя слабого тока z_k , толщины диффузионного слоя компонента С (Br_2) $z_{\text{d,C}}$ и параметр $x_{\text{dk,C}}$ по выражениям (71), (73) и (74) соответственно. Значение $x_{\text{dk,C}}$ определяет область применимости аналитической процедуры.

При $x_{\text{dk,C}} < 6$ реализуется режим тонкого диффузионного слоя и слабых токов: максимальный ток имеет порядок малого параметра $J_{\text{СА}}$ и определяется преимущественно транспортом компонента С (Br_2). Для количественного расчёта в этой области используется точное численное решение полной безразмерной системы (84) с граничными условиями (85).

При $x_{dk,C} > 6$ становится возможна реализация режима сильных токов, для которого возможно применение последующих аналитических соотношений.

Шаг 2. Предварительное определение лимитирующего компонента

Для режима сильных токов при пренебрежимо малом вкладе диффузионного потока компонента С, а также для предварительной оценки, лимитирующий компонент удобно определять непосредственно по отношению объёмных концентраций H^0/A^0 . Критическое значение $(H^0/A^0)^*$ рассчитывают по выражению (108), а при пренебрежении вкладом J_{CA} получено значение $(H^0/A^0)^* = 1.91$.

В случае, когда отношение объёмных концентраций основных компонентов $H^0/A^0 > (H^0/A^0)^*$, компонент Н (H^+) находится в относительном избытке и максимальный ток ограничивается транспортом компонента А (BrO_3^-). При $H^0/A^0 < (H^0/A^0)^*$ лимитирующим является транспорт компонента Н (H^+). При равенстве этих отношений транспортные ограничения по А и Н эквивалентны. Такое же разделение можно провести через критическое значение J_{HA}^* из выражения (107).

Если вклад компонента С не является пренебрежимо малым или требуется более полный расчёт, дополнительно определяют J_{CA} и J_{HA} по выражениям (78) и (79) и используют скорректированное критическое значение J_{HA}^* из выражения (112). При этом общая логика остается неизменной: при $J_{HA} > J_{HA}^*$ лимитирующим остаётся транспорт А, а при $J_{HA} < J_{HA}^*$ — транспорт Н.

Шаг 3. Определение верхнего предела максимального тока

После установления лимитирующего компонента рассчитывают верхний предел безразмерной максимальной плотности тока $(J^{max})^*$. Если вклад J_{CA} пренебрежимо мал, общий верхний предел задаётся выражением (106). После определения лимитирующего компонента удобнее использовать соответствующую ветвь: при ограничении транспортом А — выражение (109), при ограничении транспортом Н — выражение (110).

Если вклад компонента С необходимо учитывать, используют более полные соотношения: общий верхний предел $(J^{max})^*$ рассчитывают по выражению (111), а соответствующую ветвь — по выражению (113) при лимитировании транспортом А или по выражению (114) при лимитировании транспортом Н.

Таким образом, две группы выражений описывают один и тот же этап расчёта и различаются только учётом или пренебрежением вкладом J_{CA} .

Шаг 4. Определение конкретного значения максимального тока J^{max}

Верхний предел $(J^{\text{max}})^*$ показывает наибольшее значение, которого может достигать J^{max} , однако для заданного конечного значения $x_{\text{dk,C}}$ необходимо рассчитать конкретную величину максимального тока. Если вклад J_{CA} пренебрежимо мал, используют упрощённое уравнение (105). Если конечный вклад J_{CA} учитывается, J^{max} находят из общего уравнения (104). Полученное значение J^{max} для заданных условий не должно превышать соответствующего верхнего предела $(J^{\text{max}})^*$.

При необходимости расчёта концентрационных профилей токозависимую толщину кинетического слоя определяют из соотношения (98): для максимального тока также можно использовать выражение (101), а при пренебрежимо малом J_{CA} — (102), после чего профили компонентов А, С и Н рассчитывают по выражениям (95), а компонента В — по выражению (97).

Шаг 5. Переход к размерной максимальной плотности тока

После определения безразмерной величины J^{max} размерную максимальную плотность тока j^{max} вне зависимости от способа учета J_{CA} рассчитывают по выражению (115) с использованием формальной предельной плотности тока компонента А из выражения (77).

Для построения зависимости j^{max} от частоты вращения ВДЭ для каждого значения частоты заново рассчитывают толщины диффузионных слоёв по выражению (73), параметр $x_{\text{dk,C}}$ по выражению (74) и повторяют описанную последовательность расчёта.

Таким образом, расчёт последовательно включает: определение режима по $x_{\text{dk,C}}$, предварительное или уточнённое определение лимитирующего компонента, расчёт верхнего предела $(J^{\text{max}})^*$ с учётом выбранного уровня приближения, определение конкретного J^{max} для заданных условий и переход к размерной величине j^{max} . Такая последовательность позволяет для произвольного соотношения объёмных концентраций BrO_3^- и H^+ установить компонент, ограничивающий максимальный ток, и рассчитать как его верхний предел, так и максимальную плотность тока при

конкретном составе раствора и частоте вращения ВДЭ. Переход к безразмерному описанию уменьшает число независимо варьируемых параметров: полная безразмерная задача для концентрационных профилей содержит всего семь параметров, а в приближённом аналитическом решении существенными остаются шесть параметров. После пренебрежения малым вкладом J_{CA} уравнение для максимального тока определяется четырьмя величинами, что сокращает объём расчётов при подборе состава раствора и анализе произвольного отношения H°/A° .

4.6. Заключение к главе 4

Разработана процедура приближённого аналитического решения системы уравнений конвективно-диффузионного транспорта для стационарного редокс-медиаторного восстановления бромат-аниона на ВДЭ при произвольном отношении объёмных концентраций BrO_3^- и H^+ и малой концентрации исходного Br_2 . Процедура позволяет в аналитической форме определять концентрационные профили компонентов А (BrO_3^-), В (Br^-), С (Br_2) и Н (H^+) и максимальную плотность тока в режиме сильных токов.

Установлено, что режим слабых токов реализуется при $x_{dk,C} < 6$, при достаточно высокой частоте вращения ВДЭ. В этой области максимальный ток имеет порядок J_{CA} и определяется главным образом транспортом молекулярного брома из объёма раствора. При $x_{dk,C} > 6$, т.е. при достаточно толстом диффузионном слое, становится возможен режим сильных токов, в котором $J^{\max}$ сопоставим с транспортным пределом одного из основных реагентов А или Н и практически не зависит от малой объёмной концентрации компонента С.

Для режима сильных токов получены аналитические выражения для $J^{\max}$ и его верхнего предела $(J^{\max})^*$. Критическое значение J_{HA}^* разделяет области ограничения максимального тока транспортом бромат-аниона и протонов. Для использованных коэффициентов диффузии при пренебрежении вкладом J_{CA} получена величина отношения предельных диффузионных потоков компонентов А и Н, $J_{HA}^* = 1.30$, необходимая для определения компонента, лимитирующего величину $(J^{\max})^*$ в условиях эксперимента. Также величина J_{HA}^* для удобства экспериментального

использования была пересчитана в отношение объемных концентраций $(H^o/A^o)^* = 1.91$.

Разработанный алгоритм позволяет для заданного состава раствора и гидродинамических условий выбрать расчётное выражение для $J^{\max}$, определить лимитирующий компонент А или Н и перейти к размерной максимальной плотности тока $j^{\max}$. В режиме сильных токов аналитические результаты согласуются с численным решением исходной системы: для $J_{CA} = 0.001$ при $x_{dk,C} = 10$ расхождение по $J^{\max}$ составляет около 7% и уменьшается с увеличением $x_{dk,C}$.

Глава 5. Кинетические закономерности и механизм потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона [15]

В предыдущих главах были рассмотрены термодинамические предпосылки электровосстановления хлорат-аниона и редокс-медиаторные процессы, основанные на использовании внешних редокс-пар, дополнительно вводимых в электролит. Обсудим теперь кинетику процесса электровосстановления хлорат-аниона *в отсутствие* посторонней редокс-пары, когда начальный состав раствора готовится смешением водных растворов хлората и сильной кислоты.

В рамках диссертационной работы было проведено теоретическое моделирование потенциостатического электровосстановления смешанного водного раствора 50 мМ NaClO₃ в 8 М H₂SO₄. Использование столь высокой концентрации серной кислоты обусловлено необходимостью увеличить скорость этого процесса из-за его гораздо более медленной кинетики по сравнению с броматным раствором.

В ходе исследования проведены обоснование выбора полного набора стадий процесса на основании экспериментальных данных (см. раздел 5.1), формулировка системы нестационарных кинетических уравнений для концентраций хлорсодержащих компонентов раствора, её численное решение для любого набора величин констант скоростей стадий процесса и, наконец, нахождение величин этих констант скоростей посредством сопоставления предсказаний теории с экспериментально измеренными нестационарными величинами тока, диоксида хлора ClO₂ и суммарного редокс-заряда раствора.

5.1. Экспериментальные данные потенциостатического электровосстановления хлорат-аниона

Экспериментальное исследование процесса электровосстановления хлорат-аниона* проводилось в электрохимической ячейке с интенсивным перемешиванием (для выравнивания концентрации каждого компонента по всему объему ячейки, за исключением тонкого диффузионного слоя у поверхности электрода для электроактивных компонентов). Раствор циркулировал по контуру через ячейку и

* Измерения и первичная обработка данных проведены сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ РАН О. А. Гончаровой

резервуар, что позволяло измерять мгновенные значения не только тока $I(t)$, но и поглощение раствора в видимом диапазоне - при длинах волн более 400 нм, что позволяло измерять эволюцию концентрации ClO_2 во времени $C(t)$. Интегрирование измеренного тока по времени позволяет найти изменение полного редокс-заряда во времени $Q(t)$:

$$Q(t) = \int_0^t I(t') dt', \quad (117)$$

а также средней степени окисления атомов Cl $x(t)$:

$$x(t) = 5 - \frac{Q(t)}{FV[\text{NaClO}_3]^0} = 5 - \frac{6Q(t)}{Q_0} \quad (118)$$

Начальный редокс-заряд (для процесса превращения ClO_3^- в Cl^- с переносом 6 электронов) равен: $Q_0 = 6FV[\text{NaClO}_3]^0$, где $[\text{NaClO}_3]^0$ – исходная концентрация добавленного хлората натрия, а соответствующее значение $x(t)$ равно 5.

Процесс изучался экспериментально в рамках потенциостатического режима, когда в начальный момент времени потенциал переключался от значения с нулевым током до значения, при котором электровосстановление ClO_2 происходило в условиях предельного диффузионного тока для переноса одного электрона с генерацией хлористой кислоты HClO_2 .

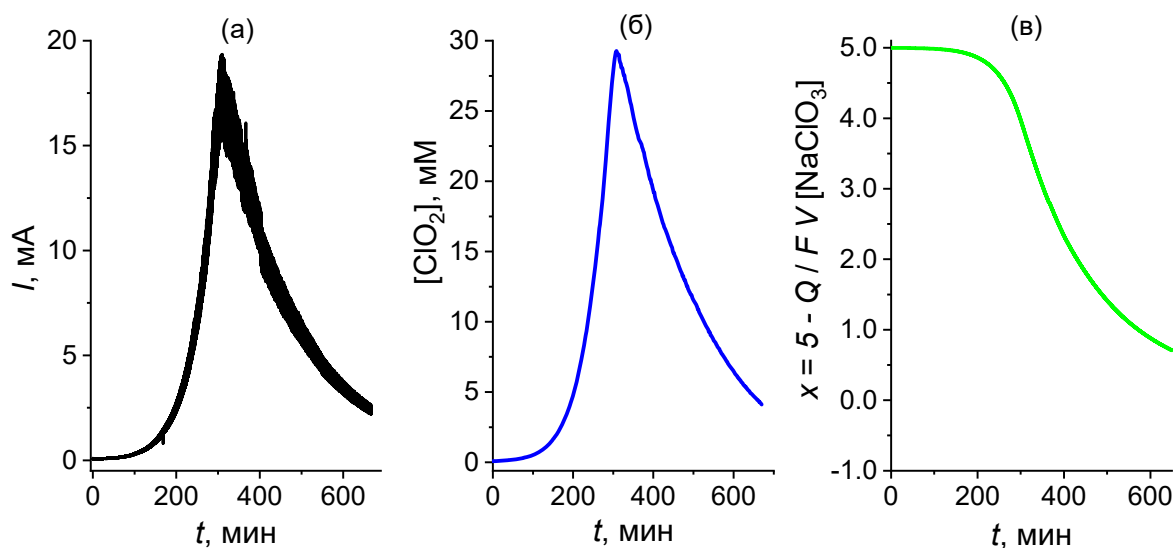


Рисунок 16 — Экспериментальные зависимости, полученные при потенциостатическом электровосстановлении 50 мМ NaClO_3 в 8 М H_2SO_4 при $E = 0.7$ В относительно Ag/AgCl (нас. KCl): (а) - I , (б) - концентрация ClO_2 , (в) - средняя степень окисления атомов хлора x от времени.

На рис. 16 показаны экспериментально измеренные зависимости от времени тока (рис. 16а), концентрации ClO_2 (рис. 16б) и средней степени окисления атомов хлора (рис. 16в). Зависимость тока от времени (рис. 16а) имеет характерную форму: в начальный период величина I оставалась малой, затем резко возрастала, проходила через узкий максимум и резко уменьшалась.

Точно такую же форму с быстрым ростом концентрации ClO_2 , узким максимумом и быстрым уменьшением имеет зависимость концентрации диоксида хлора от времени (рис. 16б). Такая форма экспериментальных кривых соответствует редокс-медиаторным автокаталитическим процессам, причем с единственным электроактивным компонентом. Сопоставление рассмотренных экспериментальных зависимостей (рис. 16а-б) позволяет предположить, что таким электроактивным компонентом выступает ClO_2 .

Зависимость средней степени окисления атомов хлора $x(t)$, рассчитанная по пропущенному заряду, демонстрирует, что в конце эксперимента средняя степень окисления атома хлора меньше единицы. Этот факт однозначно характеризует проведённый эксперимент как существенно более глубокий, чем описанное ранее частичное восстановление $\text{Cl}(+5)$ до $\text{Cl}(+3)$ [6].

5.2. Сопоставление электрохимических и спектрофотометрических экспериментальных данных

Для подтверждения того, что единственным электроактивным компонентом является диоксид хлора, использовали зависимости тока и концентрации ClO_2 , зарегистрированные в одни и те же моменты времени в рамках одного эксперимента. Для каждого времени рассчитывали отношение $I/(FV[\text{ClO}_2])$. Из-за быстрых гидродинамических флуктуаций, вызванных работой перистальтического насоса, ток в каждый момент времени изменялся в некотором интервале: соответствующие верхняя и нижняя границы перенесены на значения отношения нормированного тока на рисунке 17а.

С помощью усреднения экспериментальных значений тока I по быстрым локальным флуктуациям и последующего нормирования по формуле (119) получено значение константы скорости электрохимического процесса k_1 .

$$k_1 = \frac{\bar{I}}{FV[\text{ClO}_2]} = 5.2 \cdot 10^{-4}, \quad [c]^{-1} \quad (119)$$

Важно уточнить, что k_1 — константа скорости процесса, отражающая конвективно-диффузионный массоперенос ClO_2 к поверхности электрода, и является характеристикой не только электродного процесса, но и гидродинамических параметров ячейки.

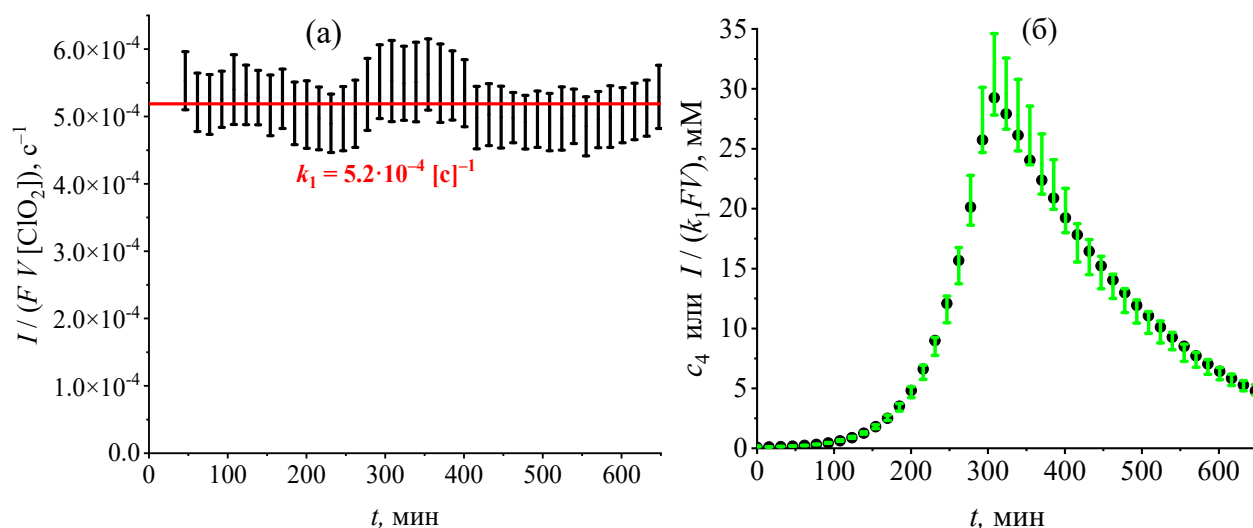
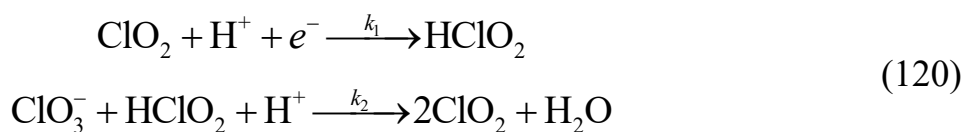


Рисунок 17 — Обработка электрохимических и спектрофотометрических данных: (а) - отношение $I/(FV[\text{ClO}_2])$ (черные двутавры) в зависимости от времени и определение k_1 (красная линия) по его среднему значению, (б) - сопоставление концентрации диоксида хлора (черные точки) и нормированной величины тока $I/(k_1FV)$ (зеленые двутавры).

Полученное значение k_1 использовали для нормирования экспериментальных величин тока и его прямого сопоставления с данными спектрофотометрии (рис. 17б). На рисунке 17б зависимость $I/(k_1FV)$ от времени наложена на зависимость концентрации ClO_2 от времени. В пределах интервала быстрых токовых флуктуаций обе зависимости совпадают на возрастающей и убывающей ветвях, включая область максимума, что позволяет подтвердить пропорциональность тока и концентрации диоксида хлора во всём рассматриваемом временном диапазоне и утвердить ClO_2 в качестве единственного электроактивного компонента.

Также стоит отметить, что экспериментальное электровосстановление протекает в более кислом растворе, чем описанная в литературном обзоре реакция конпропорционирования HClO_2 с ClO_3^- [6,93], а увеличение кислотности раствора приводит к росту скорости её протекания. Таким образом, перед дальнейшим

изучением процесса целесообразно выделить две реакции, протекание которых в системе не вызывает сомнений, и записать их в виде единой схемы (120):



Совместное протекание этих двух стадий схемы (120) позволяет описать автокаталитическую природу исследуемого процесса электровосстановления: одна молекула ClO_2 восстанавливается на электроде до HClO_2 , а последующая химическая реакция HClO_2 с ClO_3^- генерирует две молекулы ClO_2 . В результате в системе возрастает концентрация ClO_2 , что приводит к увеличению тока и ускорению последующего образования HClO_2 .

Однако схемы (120) недостаточно для глубины экспериментального восстановления хлорат-аниона. Если бы конечным восстановленным продуктом цикла оставалась хлористая кислота, то атом хлора переходил бы из степени окисления +5 в +3, однако последней экспериментальной точке соответствовало значение $x \approx +0.7$. Следовательно, значительная часть HClO_2 должна вовлекаться в дополнительные химические превращения, приводящие к образованию соединений хлора с более низкими степенями окисления.

Как показано в литературном обзоре, в кислых средах HClO_2 является значительно менее устойчивым компонентом, чем ClO_2 . Для кислых растворов описано несколько конкурирующих направлений её диспропорционирования, причём распределение продуктов изменяется с pH раствора и концентрацией Cl^- . В отсутствие значительного количества хлорида образуются ClO_2 , ClO_3^- и Cl^- по реакции (19), тогда как при накоплении Cl^- усиливается хлорид-зависимый путь (20), дающий преимущественно ClO_2 и Cl^- [108,109].

Суммарные стехиометрические уравнения (19) и (20) не следует трактовать как элементарные химические реакции. В исходных работах и в последующих исследованиях для объяснения кинетики вводились нестабильные промежуточные хлорсодержащие компоненты, содержание которых сложно зарегистрировать.

В настоящей работе эти уравнения используются как кинетические описания, характеризующие суммарное расхождение HClO_2 и образование основных устойчивых компонентов.

Отдельного рассмотрения требуют возможные превращения, связанные с молекулярным хлором. В литературном обзоре показано, что Cl_2 способен непосредственно восстанавливаться на электроде до Cl^- по реакции (27) и исключать его электроактивность нельзя [113–115]. В то же время в спектрах рассматриваемого эксперимента следы накопления Cl_2 не были обнаружены, а наблюдаемый ток во всём временном диапазоне пропорционален концентрации ClO_2 . Кроме того, в литературном обзоре показано, что Cl_2 быстро взаимодействует с HClO_2 в кислых растворах: значительное образование ClO_2 наблюдалось практически сразу после смешения растворов, а сам Cl_2 , находящийся в недостатке, расходовался за время порядка минуты по совокупности реакций (24) [93]. Поэтому даже при химическом образовании небольшого количества Cl_2 его концентрация будет снижаться за счёт быстрого взаимодействия с HClO_2 , особенно в области приэлектродного пространства. Совокупность этих аргументов позволяет не вводить Cl_2 в модель рассматриваемого эксперимента, не утверждая при этом, что Cl_2 не образуется в системе.

Также в схему процесса не включали прямое взаимодействие ClO_3^- с Cl^- , но уже по другой причине. В литературном обзоре показано, что эта реакция при комнатной температуре сравнительно медленна, хоть её скорость и несколько возрастает с увеличением кислотности и концентрации Cl^- [7,93]. Более того, на начальной стадии рассматриваемого эксперимента концентрация хлорида мала, поэтому реакция ClO_3^- с Cl^- может оказывать некоторый вклад на поздних стадиях восстановления, но совокупность условий эксперимента и литературных данных не требует её введения как самостоятельной стадии итоговой модели.

Дополнительно стоит обратить внимание, что небольшое количество ClO_2 может образовываться уже при приготовлении кислого раствора хлорат-аниона [104,105]. Описанный в литературном обзоре факт объясняет ненулевую начальную концентрацию диоксида хлора и позволяет инициировать автокаталитический

цикл без добавления внешнего редокс-медиатора. В рассматриваемом эксперименте первая зарегистрированная концентрация ClO_2 составляла около 0.08 мМ.

5.3. Кинетическая модель процесса

Согласно рассматриваемой модели, электровосстановление хлорат-аниона включает две реакции схемы (120), а также диспропорционирование HClO_2 , протекающее через большое число элементарных стадий, и в зависимости от условий может быть описано различными стехиометрическими формулами и кинетическими законами.

Скорости реакции процессов (120) записываются в виде (121):

$$v_1 = k_1[\text{ClO}_2], \quad v_2 = k_2[\text{ClO}_3^-][\text{HClO}_2] \quad (121)$$

где v_1 – скорость восстановления ClO_2 , v_2 – скорость реакции конпропорционирования ClO_3^- и хлористой кислоты HClO_2 , k_2 – константа скорости реакции конпропорционирования

Таблица 6. Пути диспропорционирования HClO_2 (и их сочетания) при моделировании электровосстановления хлорат-аниона.

Путь	Стехиометрическая формула	Кинетическое уравнение	Параметры модели
<i>A</i>	$5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$v_{3A} = k_{3A}[\text{HClO}_2]$	k_{3A} — расчет
<i>B</i>	$4\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$v_{3B} = k_{3B}[\text{HClO}_2]^2$	k_{3B} — расчет
<i>C</i>	$5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$v_{3C} = k_{3C}[\text{HClO}_2][\text{Cl}^-]$	k_{3C} — расчет
<i>BC</i>	$4\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$v_{3B} = k_{3B}[\text{HClO}_2]^2$; $v_{3C} = k_{3C}[\text{HClO}_2][\text{Cl}^-]$	$k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1}$ [109] k_{3C} — расчет
<i>KG</i>	$4\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$v_{3B} = k_{3B}[\text{HClO}_2]^2$; $v_{3C,KG} = \frac{k_{3C,KG}[\text{HClO}_2][\text{Cl}^-]^2}{K + [\text{Cl}^-]}$	$k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1}$ [109] $K = 1.2 \cdot 10^{-3} [\text{M}]$ [109] $k_{3C,KG}$ — расчет

Для описания диспропорционирования HClO_2 использовалось несколько различных путей с отличающимися стехиометрическими и кинетическими закономерностями, представленными в таблице 6. Согласно стехиометрии схемы (120) и различным вариантам диспропорционирования хлористой кислоты (табл. 6) в расчетной модели участвовало четыре растворённых хлорсодержащих компонента: ClO_3^- , ClO_2 , HClO_2 и Cl^- . Быстрые промежуточные формы, не накапливающиеся до измеримых концентраций, в систему балансов отдельно не включались. Для

компактной записи концентрации четырёх хлорсодержащих компонентов обозначили в виде (122):

$$c_5 = [\text{ClO}_3^-], \quad c_4 = [\text{ClO}_2], \quad c_3 = [\text{HClO}_2], \quad c_1 = [\text{Cl}^-] \quad (122)$$

Во всех вариантах модели электрохимическая стадия и конпропорционирование HClO_2 с ClO_3^- описываются закономерностями (121), т.е. одинаково. Различия между системами уравнений связаны исключительно с выбранным путём диспропорционирования HClO_2 .

Для каждой из схем составлены системы кинетических уравнений, описывающих изменение концентраций каждого участвующего в моделировании компонента: ClO_3^- (c_5), ClO_2 (c_4), HClO_2 (c_3), Cl^- (c_1).

В расчётной *схеме А* рассматривается диспропорционирование HClO_2 по *пути А* на поверхности Pt [90,91]. Согласно литературным данным, скорость процесса пропорциональна концентрации HClO_2 , т.е. описанный путь имеет первый порядок по концентрации хлористой кислоты, и описывается константой скорости k_{3A} . С учётом стехиометрии *пути А* (табл. 6) кинетические уравнения записываются в форме (123):

$$\begin{aligned} \text{Схема А} \quad \frac{dc_5}{dt} &= -k_2 c_5 c_3; & \frac{dc_4}{dt} &= 2k_2 c_5 c_3 - k_1 c_4 + 4k_{3A} c_3; \\ \frac{dc_3}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_1 c_4 - 5k_{3A} c_3; & \frac{dc_1}{dt} &= k_{3A} c_3. \end{aligned} \quad (123)$$

В расчётной *схеме В* диспропорционирование описывается *путём В*, имеющим второй порядок по концентрации HClO_2 , константа скорости k_{3B} которого не зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Скорость реакции диспропорционирования пропорциональна квадрату концентрации хлористой кислоты, c_3^2 , что приводит к системе уравнений (124):

$$\begin{aligned} \text{Схема В} \quad \frac{dc_5}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_{3B} c_3^2; & \frac{dc_4}{dt} &= 2k_2 c_5 c_3 - k_1 c_4 + 2k_{3B} c_3^2; \\ \frac{dc_3}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_1 c_4 - 4k_{3B} c_3^2; & \frac{dc_1}{dt} &= k_{3B} c_3^2. \end{aligned} \quad (124)$$

В расчётной схеме *C* диспропорционирование хлористой кислоты описывается путём *C*, зависящим от концентрации хлорид-аниона. Его скорость определяется константой скорости k_{3C} и пропорциональна произведению концентраций HClO_2 и Cl^- , поэтому соответствующие члены содержат произведение $c_3 c_1$, в результате чего система кинетических уравнений для схемы *C* имеет вид (125):

$$\begin{aligned} \text{Схема } C \quad \frac{dc_5}{dt} &= -k_2 c_5 c_3; & \frac{dc_4}{dt} &= 2k_2 c_5 c_3 - k_1 c_4 + 4k_{3C} c_3 c_1; \\ \frac{dc_3}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_1 c_4 - 5k_{3C} c_3 c_1; & \frac{dc_1}{dt} &= k_{3C} c_3 c_1. \end{aligned} \quad (125)$$

Схема *BC* объединяет два пути: *B* и *C*, а также предполагает их независимое параллельное протекание. В балансовых уравнениях одновременно присутствуют члены $k_{3B} c_3^2$ и $k_{3C} c_3 c_1$, однако важным отличием является тот факт, что в схеме *BC* константа скорости k_{3B} не варьируется, а взята напрямую из литературных данных [109]. Совместное действие обоих путей в совокупности с кинетическими закономерностями (121) представлено системой (126):

$$\begin{aligned} \text{Схема } BC \quad \frac{dc_5}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_{3B} c_3^2; & \frac{dc_4}{dt} &= 2k_2 c_5 c_3 - k_1 c_4 + 2k_{3B} c_3^2 + 4k_{3C} c_3 c_1; \\ \frac{dc_3}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_1 c_4 - 4k_{3B} c_3^2 - 5k_{3C} c_3 c_1; & \frac{dc_1}{dt} &= k_{3B} c_3^2 + k_{3C} c_3 c_1. \end{aligned} \quad (126)$$

Схема *KG* является уточненным вариантом схемы *BC*, где сохраняются оба пути и постоянство величины k_{3B} , однако для хлорид-зависимого канала используется полное кинетическое выражение Кифера–Гордона [109]. Член $k_{3C} c_3 c_1$ схемы *BC* заменяется выражением $k_{3C,KG} c_3 c_1^2 / (K + c_1)$, а кинетические закономерности схемы *KG* записываются в виде (127):

$$\begin{aligned} \text{Схема } KG \quad \frac{dc_5}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_{3B} c_3^2; \\ \frac{dc_4}{dt} &= 2k_2 c_5 c_3 - k_1 c_4 + 2k_{3B} c_3^2 + 4k_{3C,KG} \frac{c_3 c_1^2}{K + c_1}; \\ \frac{dc_3}{dt} &= -k_2 c_5 c_3 + k_1 c_4 - 4k_{3B} c_3^2 - 5k_{3C,KG} \frac{c_3 c_1^2}{K + c_1}; \\ \frac{dc_1}{dt} &= k_{3B} c_3^2 + k_{3C,KG} \frac{c_3 c_1^2}{K + c_1}. \end{aligned} \quad (127)$$

Для всех вариантов расчёта принимали $c_5^0 = [\text{NaClO}_3]^0 - c_4^0 = 49.92 \text{ мМ}$, $c_4^0 = 0.08 \text{ мМ}$, и $c_3^0 = 0$. Для *схем А, В, ВС* и *КГ* начальную концентрацию хлорид-аниона полагали равной нулю ($c_1^0 = 0$). Для *схемы С* нулевое значение c_1^0 приводит к нулевой скорости хлорид-зависимого диспропорционирования во всём временном интервале, поэтому c_1^0 включали в число варьируемых параметров, а найденное значение составило $1.15 \cdot 10^{-3} \text{ мМ}$. Для *схем А, В* и *С* варьировали k_2 и соответственно k_{3A} , k_{3B} или k_{3C} . В *схеме ВС* параметр $k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{М} \cdot \text{с}]^{-1}$ фиксировали по литературным данным [109], а определяли k_2 и k_{3C} . Для *схемы КГ* дополнительно фиксировали $K = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ [109], а варьируемыми оставались k_2 и $k_{3C,KG}$.

Кинетические параметры определяли с помощью экспериментальной зависимости концентрации ClO_2 от времени. Зависимость средней степени окисления атомов хлора в процедуру подбора не включали и использовали её далее, как дополнительную проверку найденных параметров, поскольку экспериментальное значение x определяется независимо от спектрофотометрических данных по значению пропущенного заряда в каждый момент времени.

Численное решение систем кинетических уравнений для всех схем выполняли методом Рунге–Кутты четвёртого порядка. Подбор кинетических параметров осуществляли стохастическим методом роя частиц (Particle Swarm Optimization, PSO) по 44 экспериментальным точкам, равномерно распределённым по времени в диапазоне от 0 до 660 мин при шаге 15.36 мин. Критерием подбора для приведённых далее расчётов являлся минимум величины $SV_{\text{абс}}$, определяемый как средний квадрат отклонения расчётной концентрации ClO_2 от экспериментальной (128):

$$SV_{\text{абс}} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(c_{4,n}^{\text{расч}} - c_{4,n}^{\text{эксп}} \right)^2 \quad (128)$$

где N — число экспериментальных точек, использованных при расчёте $SV_{\text{абс}}$

5.4. Анализ расчёта по различным кинетическим схемам

Проверка *пути А* диспропорционирования хлористой кислоты необходима, поскольку в литературе описано каталитическое разложение HClO_2 на поверхности Pt [90,91]. Сопоставление расчёта по *схеме А* с экспериментом (рис. 18) показывает,

что моделирование процесса воспроизводит лишь общий вид кривой: положение максимума и начальный рост описываются корректно, однако на убывающей ветви расчёт не позволяет количественно описать изменение концентрации ClO_2 . Расчётная зависимость $x(t)$ также отклоняется от экспериментальных данных к концу процесса, а при больших временах это расхождение становится более заметным. Результаты моделирования не позволяют рассматривать *путь А* как достаточное описание диспропорционирования HClO_2 в условиях анализируемого опыта.

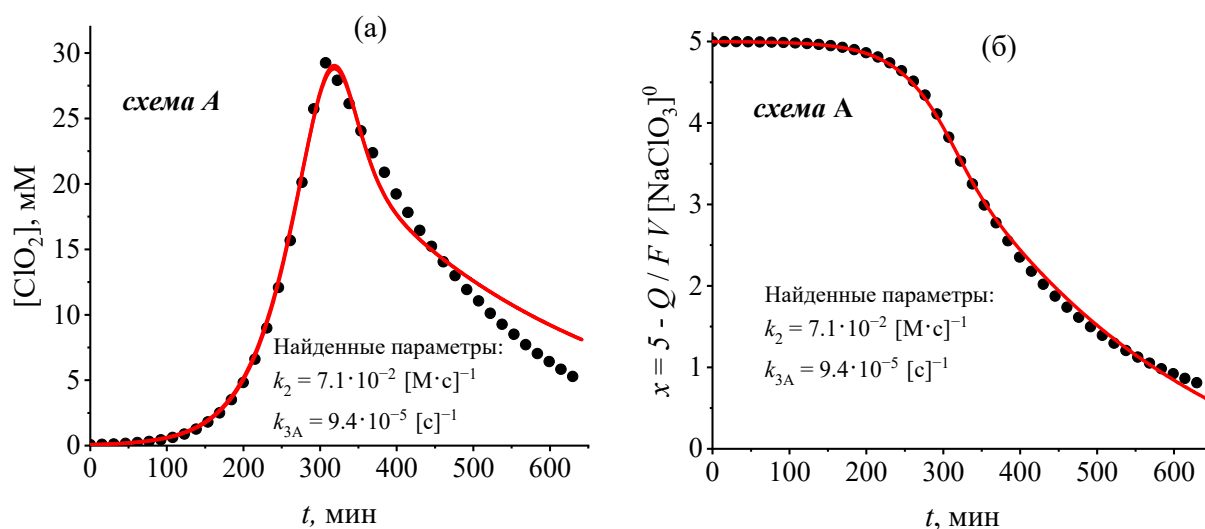


Рисунок 18 — *Схема А*. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и модельных (красная линия) зависимостей концентрации ClO_2 (а) и средней степени окисления атомов хлора x (б) в зависимости от времени. Начальные условия расчёта: $c_5^0 = 49.92$ mM, $c_4^0 = 0.08$ mM, $c_3^0 = 0$, $c_1^0 = 0$.

Схема В проверяет второе предельное предположение: диспропорционирование HClO_2 целиком протекает в объёме раствора по *пути В*, не зависящему от концентрации H^+ и Cl^- . Как видно из рис. 19, такая расчётная схема лучше отражает качественную форму зависимости концентрации ClO_2 от времени, но остаётся заметное расхождение в области максимума и на нисходящей ветви. Схожий вывод можно сделать и о форме зависимости $x(t)$: на больших временах расчётная кривая пересекает экспериментальную и отклоняется от неё. Совокупность отклонений, несмотря на качественно верное описание, не позволяет считать *схему В* корректной для описания процесса электровосстановления хлорат-аниона.

Дополнительно стоит отметить, что полученное в результате моделирования процесса значение независимой от концентраций H^+ и Cl^- константы скорости реакции, $k_{3B} = 0.8 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1}$, в несколько раз превышает её литературное значение,

что является дополнительным фактором, позволяющим исключить из дальнейшего рассмотрения диспропорционирование хлористой кислоты только по *пути В*.

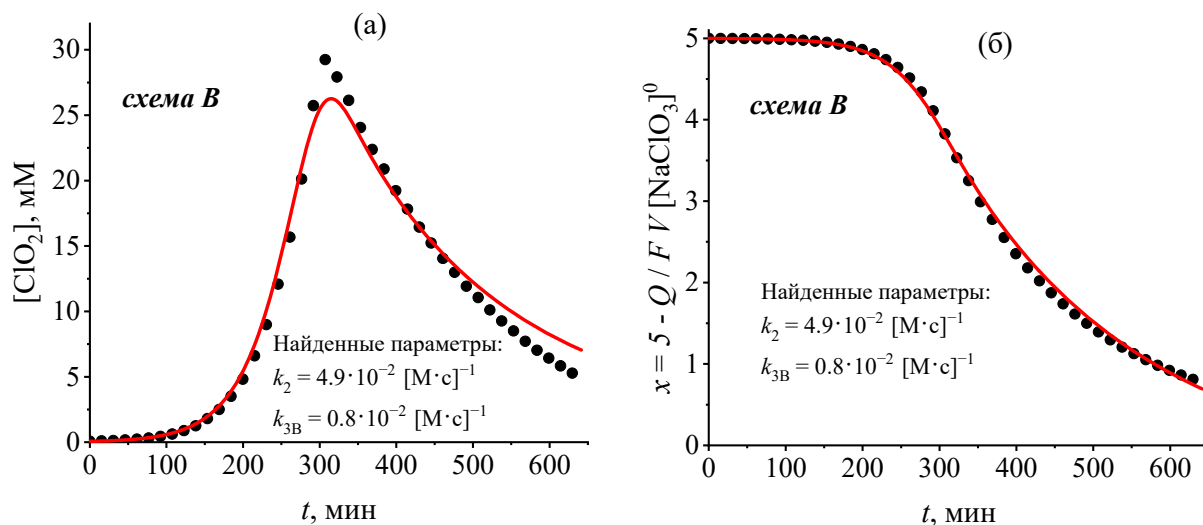


Рисунок 19 — Схема В. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и модельных (красная линия) зависимостей концентрации ClO_2 (а) и средней степени окисления атомов хлора x (б) в зависимости от времени. Начальные условия расчёта: $c_5^0 = 49.92 \text{ mM}$, $c_4^0 = 0.08 \text{ mM}$, $c_3^0 = 0$, $c_1^0 = 0$.

Схема С соответствует третьему предельному предположению: диспропорционирование хлористой кислоты протекает по *пути С*, т.е. только за счёт хлорид-катализируемого пути. Формально такая расчётная схема даёт очень хорошее согласие с экспериментальной зависимостью (рис. 20): форма кривой $[\text{ClO}_2](t)$ количественно воспроизводится на всём временном интервале, за исключением крайне малого отклонения в области максимума, а зависимость $x(t)$ практически полностью повторяет экспериментальные значения. Тем не менее предположение об исключительно хлорид-зависимом диспропорционировании противоречит литературным данным [96,109,110,119], в которых показано существование диспропорционирования в отсутствие Cl^- , что является критически важным для начального этапа электровосстановления хлорат-аниона при малой концентрации хлорид-аниона.

Таким образом, расчётная схема с описанием диспропорционирования HClO_2 по *пути С* позволяет качественно и количественно описать экспериментальные зависимости, однако предложение её как механизма процесса электровосстановления хлорат-аниона противоречило бы имеющимся экспериментальным данным.

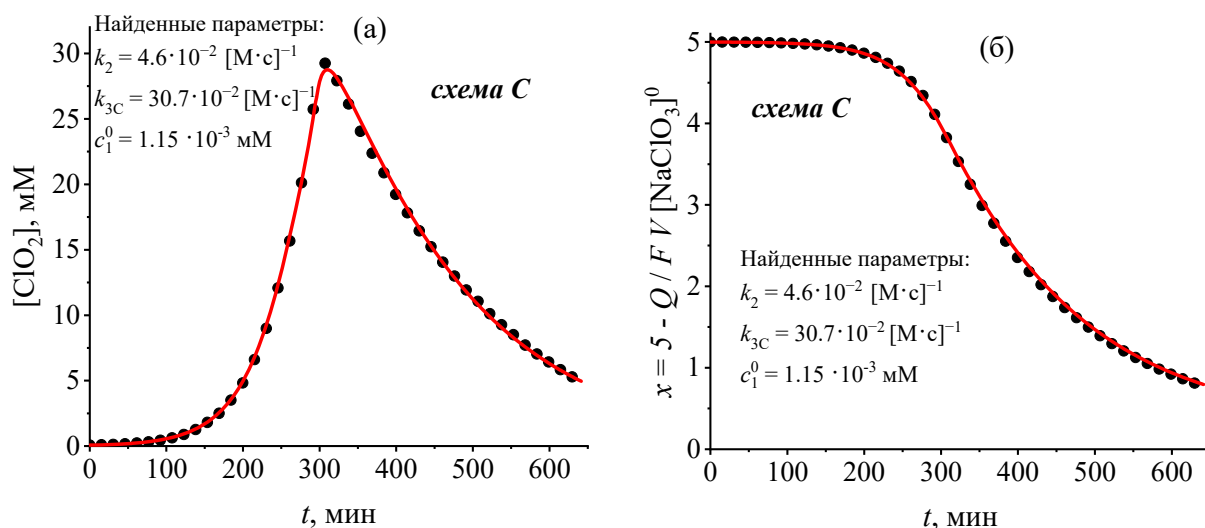


Рисунок 20 — *Схема С*. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и модельных (красная линия) зависимостей концентрации ClO_2 (а) и средней степени окисления атомов хлора x (б) в зависимости от времени. Начальные условия расчёта: $c_5^0 = 49.92 \text{ mM}$, $c_4^0 = 0.08 \text{ mM}$, $c_3^0 = 0$.

Объединение *путей В* и *С* в единую схему позволяет описать поведение системы как в начале электровосстановления, когда концентрация Cl^- мала, так и при её накоплении в середине и конце эксперимента. Для объединённой *схемы ВС* параметр k_{3B} брали из литературных данных и фиксировали, поскольку его значение не зависит от концентраций H^+ и Cl^- , а величину k_{3C} определяли с помощью экспериментальной зависимости концентрации ClO_2 от времени. Такое сочетание соответствует ожидаемой физико-химической картине.

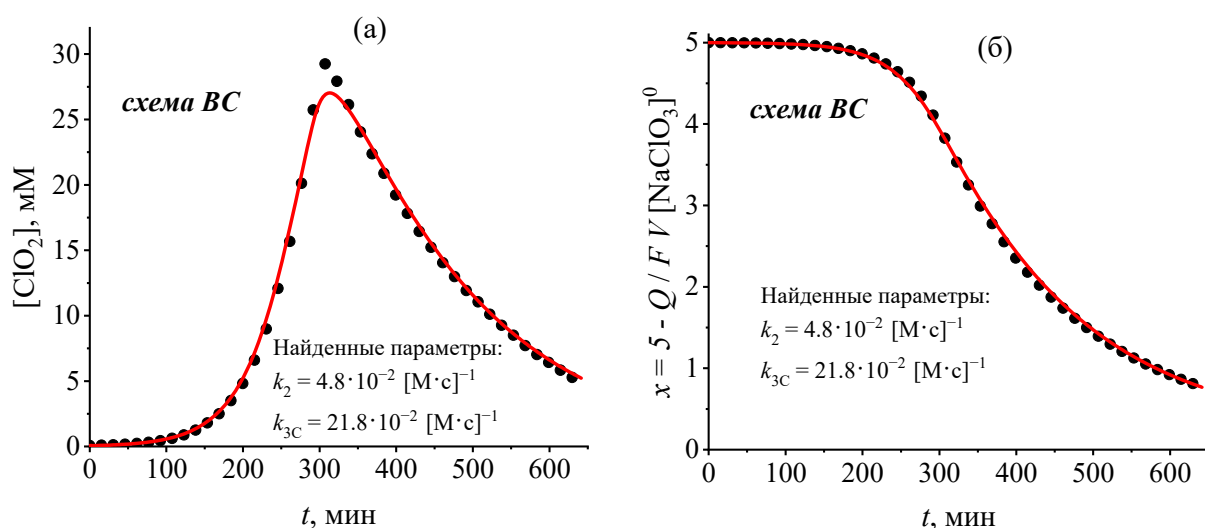


Рисунок 21 — *Схема ВС*. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и модельных (красная линия) зависимостей концентрации ClO_2 (а) и средней степени окисления атомов хлора x (б) в зависимости от времени. Начальные условия расчёта: $c_5^0 = 49.92 \text{ mM}$, $c_4^0 = 0.08 \text{ mM}$, $c_3^0 = 0$, $c_1^0 = 0$.

Результат для *схемы ВС* приведён на рисунке 21. Такое описание заметно лучше предельных *схем А* и *В*, а также устраняет главный недостаток модели, включающей только *путь С*. Вместе с тем при достаточно точном описании начального и конечного участков зависимости ClO_2 от времени существует значительное расхождение в области максимума. Зависимость $x(t)$ описывается достаточно точно, что подтверждает общую логику моделирования, однако расхождение модельной кривой $[\text{ClO}_2](t)$ и экспериментальных точек в области максимума приводит к необходимости уточнения кинетической зависимости.

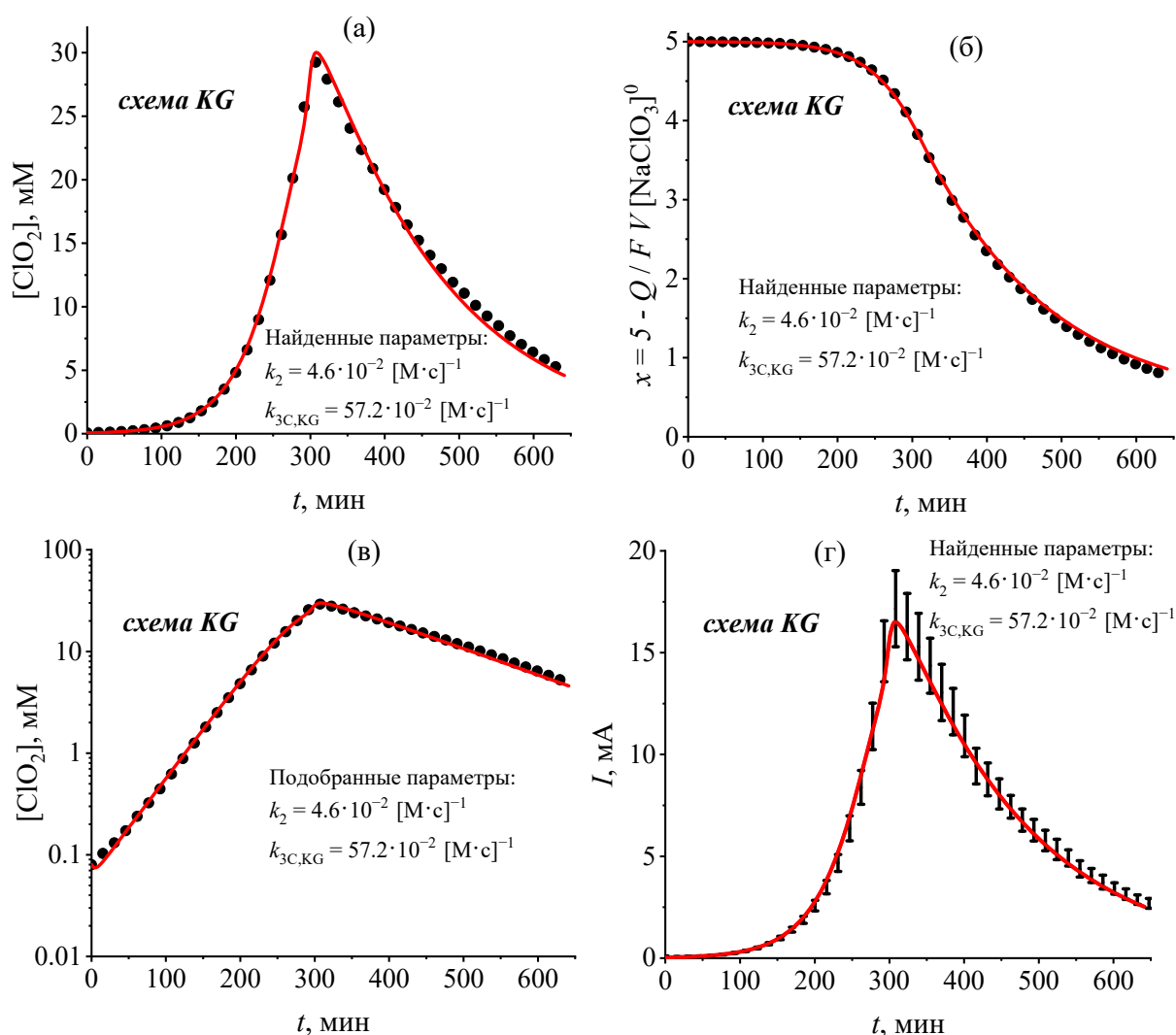


Рисунок 22 — *Схема KG*. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и модельных (красная линия) зависимостей: (а) концентрации ClO_2 от времени, (б) средней степени окисления атомов хлора x от времени, (в) концентрации ClO_2 от времени в полулогарифмических координатах, (г) тока от времени. Начальные условия расчёта: $c_5^0 = [\text{NaClO}_3]^0 - c_4^0$, $c_4^0 = 0.08$ mM, $c_3^0 = 0$, $c_1^0 = 0$.

Использование кинетического уравнения диспропорционирования хлористой кислоты, выведенного в работах Кифера–Гордона [108,109], уточняет хлорид-зависимый *путь С* диспропорционирования (табл. 6, *схема KG*). Константу скорости кислотнезависимого *пути В* и параметр насыщения *K* фиксировали по литературным данным, а константу скорости $k_{3C,KG}$ (аналог k_{3C}) подбирали в ходе моделирования. Как видно из результатов расчета (рис. 22), *схема KG* наиболее точно воспроизводит совокупность признаков экспериментальной кривой: начальный экспоненциальный рост, положение и форму максимума, характер спада концентрации ClO_2 , хорошо воспроизводя при этом изменение средней степени окисления атомов хлора $x(t)$.

Дополнительную верификацию *схемы KG* проводили сравнением результатов моделирования с зависимостью концентрации ClO_2 от времени в полулогарифмических координатах (рис. 22в) и непосредственным сравнением экспериментальных значений тока с результатом его моделирования (рис. 22г). Модель корректно воспроизводит как начальный участок роста концентрации ClO_2 , так и её уменьшение на заключительном этапе процесса. Незначительное расхождение в начале процесса может быть связано как с тем, что небольшое разложение хлорат-аниона в кислых средах приводит не только к образованию ClO_2 , но и некоторых других компонентов, так и со сложностями спектрофотометрического определения концентрации диоксида хлора при малых концентрациях ClO_2 . За исключением первых трех экспериментальных точек, модель удивительно точно воспроизводит возрастающую ветвь, положение максимума и последующее уменьшение концентрации ClO_2 во всём исследованном временном диапазоне.

Дополнительным подтверждением корректности выбранной схемы является сопоставление экспериментальной и расчётной зависимостей тока от времени (рис. 22г). Так как в принятой модели единственной электрохимической стадией является восстановление ClO_2 до $HClO_2$, расчётный ток непосредственно определяется рассчитанной концентрацией ClO_2 в соответствии с соотношением (129):

$$I = k_1 F V [ClO_2] \quad (129)$$

Расчётная зависимость воспроизводит экспериментальный ток на всем протяжении эксперимента в пределах наблюдаемых токовых осцилляций. Таким образом, модель описывает не только изменение концентрации ClO_2 и средней степени окисления атомов хлора x , но и способна воспроизводить величину тока I рассматриваемой системы.

5.5. Кинетические параметры итоговой модели

Совокупное согласие расчёта с экспериментальными зависимостями позволяет рассматривать *схему KG* как наиболее точную из исследованных кинетических описаний процесса. В рамках данной схемы потенциостатическое восстановление хлорат-аниона описывается сочетанием электрохимического восстановления ClO_2 до HClO_2 , конпропорционирования HClO_2 с ClO_3^- и двух параллельных путей диспропорционирования HClO_2 — кислотнезависимого и хлорид-зависимого с насыщением по концентрации Cl^- (табл. 7).

Таким образом, *схема KG* качественно и количественно описывает наблюдаемую динамику системы в исследованных условиях и учитывает как образование HClO_2 в электрохимической стадии, так и её дальнейшее расходование по двум конкурирующим направлениям. Быстрые химические превращения между соединениями хлора со степенями окисления атома +3 и ниже существуют в рамках *путей B* и *C*, но не могут быть зарегистрированы в условиях эксперимента.

Таблица 7. Кинетическая *схема KG*: стехиометрические формулы, кинетические уравнения и параметры модели.

Стехиометрическая формула	Кинетическое уравнение	Параметры модели
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$ <i>Электрохимическая стадия</i>	$v_1 = k_1 [\text{HClO}_2]$	$k_1 = 0.052 \cdot 10^{-2} [\text{c}]^{-1}$
$\text{ClO}_3^- + \text{HClO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <i>Конпропорционирование</i>	$v_2 = k_2 [\text{ClO}_3^-] [\text{HClO}_2]$	$k_2 = 4.58 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1}$
$4\text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{ClO}_3^- + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ <i>Путь B</i>	$v_{3B} = k_{3B} [\text{HClO}_2]^2$	$k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1} [109]$
$5\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ <i>Путь C (KG)</i>	$v_{3C,KG} = \frac{k_{3C,KG} [\text{HClO}_2] [\text{Cl}^-]^2}{K + [\text{Cl}^-]}$	$K = 1.2 \cdot 10^{-3} [\text{M}] [109]$ $k_{3C,KG} = 57.2 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{c}]^{-1}$

Рассчитанные концентрационные профили во времени (рис. 23), полученные с использованием параметров итоговой модели (табл. 7), позволяют дополнительно проследить взаимосвязь отдельных стадий итоговой *схемы KG*.

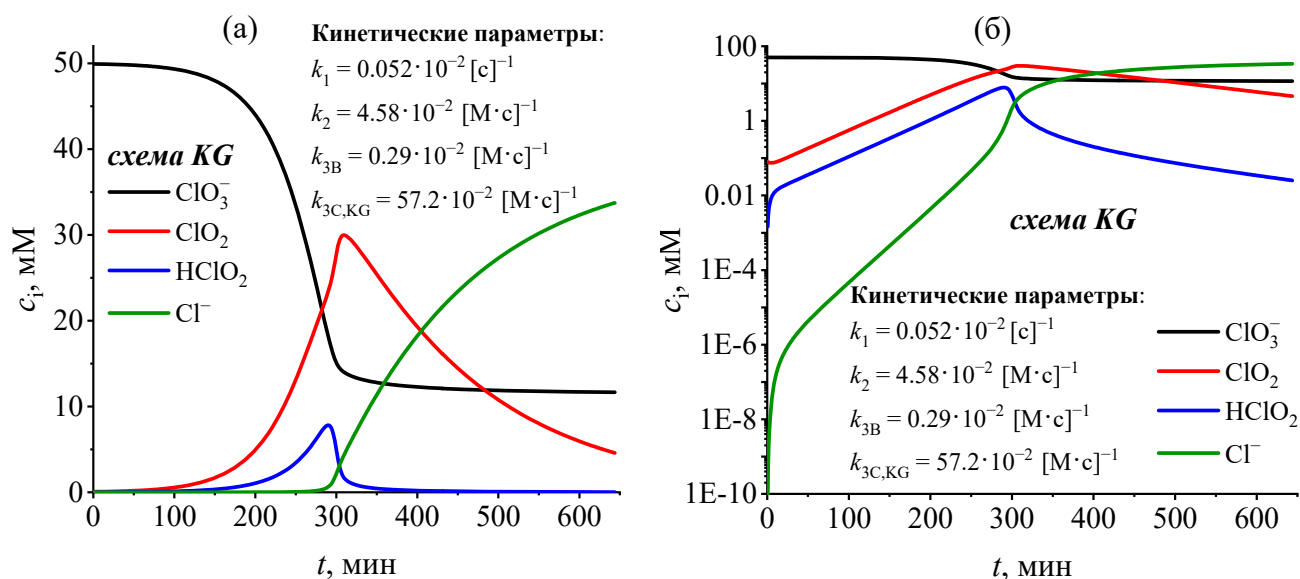


Рисунок 23 — Расчётные концентрационные профили хлорсодержащих компонентов в рамках итоговой *схемы KG* (табл. 7): (а) в линейных координатах, (б) в полулогарифмических координатах.

На начальном участке процесса, пока концентрация ClO₃⁻ превышает концентрацию ClO₂, концентрация HClO₂ возрастает. На этом участке HClO₂ образуется в электрохимической стадии и одновременно расходуется в стадии конпропорционирования и по кислотонезависимому *пути В* (табл. 7). После того как концентрация ClO₂ становится выше концентрации ClO₃⁻, содержание HClO₂ достигает максимума и начинает уменьшаться. Одновременно ускоряется накопление Cl⁻ вследствие расходования HClO₂ по *путям В* и *С* (табл. 7), причем по мере накопления Cl⁻ возрастает вклад *пути С*. Когда концентрация Cl⁻ становится выше концентрации HClO₂, концентрация ClO₂ достигает максимального значения. Соответственно, максимума достигает и ток, непосредственно связанный с концентрацией ClO₂.

Дальнейшее расходование HClO₂ по *путям В* и *С* и уменьшение концентрации ClO₃⁻ приводят к снижению скорости регенерации ClO₂, вследствие чего концентрация ClO₂ и ток постепенно уменьшаются. Таким образом, рассчитанные концентрационные профили дают дополнительное качественное представление о

протекании процесса и позволяют проследить вклад отдельных химических стадий в общую динамику электровосстановления хлорат-аниона.

Величина $k_1 = 0.052 \cdot 10^{-2} [\text{с}]^{-1}$ является эффективной конвективно-диффузионной константой массопереноса ClO_2 к поверхности электрода и зависит от геометрии ячейки и гидродинамических условий эксперимента. Константа скорости стадии конпропорционирования ClO_3^- и HClO_2 , $k_2 = 4.58 \cdot 10^{-2} [\text{М} \cdot \text{с}]^{-1}$, для растворов, содержащих 8 М H_2SO_4 , определена впервые. Для кислотонезависимого пути диспропорционирования HClO_2 использовано литературное значение $k_{3\text{В}} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{М} \cdot \text{с}]^{-1}$, соответствующее данным исследований Кифера–Гордона [109]. Значение $k_{3\text{С,КГ}} = 57.2 \cdot 10^{-2} [\text{М} \cdot \text{с}]^{-1}$ для хлорид-зависимого пути также впервые определено в настоящей работе для растворов, содержащих 8 М H_2SO_4 . Полученное значение $k_{3\text{С,КГ}}$ существенно превышает значения, полученные при меньшей кислотности среды, что согласуется с установленным в литературе увеличением скорости данного пути с ростом концентрации H^+ .

Таким образом, найденные и использованные кинетические параметры не противоречат имеющимся литературным данным и позволяют количественно описать экспериментальные зависимости в исследованных условиях.

5.6. Заключение к главе 5

При потенциостатическом восстановлении раствора 50 мМ NaClO_3 в 8 М H_2SO_4 при $E = 0.7$ В относительно Ag/AgCl (нас. KCl) ток и концентрация ClO_2 изменяются синхронно: после начального периода малых значений они экспоненциально возрастают, проходят через узкий максимум и затем уменьшаются. Максимальная концентрация ClO_2 достигает около 60% от исходной концентрации хлората, а интегральный заряд к концу зарегистрированного интервала соответствует средней степени окисления хлора $x \approx +0.7$ или $Q/Q_0 = 0.72$.

Линейная зависимость усреднённого тока от концентрации ClO_2 , выражаемая соотношением $\bar{I} = k_1 F V [\text{ClO}_2]$ при $k_1 = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, показывает, что при выбранном потенциале измеряемый ток определяется восстановлением ClO_2 , а коэффициент k_1 характеризует эффективный конвективно-диффузионный массоперенос этого компонента к электроду.

Для дальнейшего описания электровосстановления хлорат-аниона были последовательно рассмотрены *схемы A, B, C, BC и KG*, содержащие общие стадии электровосстановления ClO_2 и конпропорционирования между HClO_2 и ClO_3^- (120), но отличающиеся путем диспропорционирования HClO_2 .

Предельные *схемы A и B* не обеспечивают удовлетворительного описания убывающей ветви, *схема C* хорошо аппроксимирует данные, но не учитывает известный путь разложения хлористой кислоты, происходящий в отсутствие хлорид-аниона. *Схема BC* уже правильно воспроизводит качественную структуру процесса, хотя сохраняет заметное расхождение в области максимума.

Наиболее согласованным описанием является *схема KG* с насыщаемой зависимостью хлорид-катализируемого пути от концентрации Cl^- . Для итоговой модели определены и использованы следующие параметры: $k_1 = 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4.58 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{с}]^{-1}$, $k_{3B} = 0.29 \cdot 10^{-2} [\text{M} \cdot \text{с}]^{-1}$, $K = 1.2 \text{ mM}$ и $k_{3C, KG} = 57.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Итоговая ЕС-autocat модель, описанная кинетической *схемой KG* (табл. 7), включает электрохимическое восстановление ClO_2 до HClO_2 , конпропорционирование HClO_2 с ClO_3^- и диспропорционирование HClO_2 по двум эффективным путям. Предложенная модель позволяет согласованно описать $[\text{ClO}_2](t)$, $I(t)$ и зависимость средней степени окисления атома хлора $x(t)$, определяемую по пропущенному заряду, а также рассчитать изменение концентраций основных хлорсодержащих компонентов для исследованного глубокого потенциостатического восстановления хлорат-аниона без введения постороннего редокс-медиатора.

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 рН раствора в явном виде демонстрирует эволюцию концентраций основных хлорсодержащих компонентов водного раствора и в газовой фазе над ним. Для средних и высоких величин рН (3, 6 и 10) исследование предсказывает переход хлорат-аниона напрямую в хлорид-анион, в то время как для очень кислых растворов (рН=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° и H°). Выведенное отношение этих концентраций (H°/A°) 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 $\text{ClO}_2 / \text{HClO}_2$) 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.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору М. А. Воротынцеву за передачу неоценимого опыта и чуткое руководство. Автор искренне благодарен кандидату химических наук Д. В. Коневу за помощь на всех этапах проведения исследования и О. А. Гончаровой за предоставленные экспериментальные данные для разработки теоретической модели процесса.

Особую признательность автор выражает своей жене за неизменные любовь и поддержку.

Список литературы

1. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 173. P. 779-795. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.099.
2. 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. DOI: 10.1515/pac-2017-0306.
3. Petrov M.M., Konev D.V., Kuznetsov V.V. et al. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. Vol. 836. P. 125-133. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.01.070.
4. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E. et al. 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. Vol. 56. №11. P. 883-898. DOI: 10.1134/s1023193520100109.
5. 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. №1-2. P. 13-24. DOI: 10.1016/0022-0728(93)87034-s.
6. Lipsztajn M. Electrolytic protection of chlorine dioxide : US Patent 4,767,510. assignee Tenneco Canada Inc. Publ. 30.08.1988.
7. Sant'Anna R.T.P., Santos C.M.P., Silva G.P. et al. Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012. Vol. 23. №8. P. 1543-1550. DOI: 10.1590/s0103-50532012005000017.
8. Konev D.V., Goncharova O.A., Tolmachev Y.V. et al. The Role of Chlorine Dioxide in the Electroreduction of Chlorates at Low pH // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2022. Vol. 58. №11. P. 978-988. DOI: 10.1134/s1023193522110088.

9. Konev D.V., Istakova O.I., Ruban E.A. et al. Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation // *Molecules*. 2022. Vol. 27. №17. Art. 5638. DOI: 10.3390/molecules27175638.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. He C., Zhang Y., Zhang S. et al. Aqueous iron-based redox flow batteries for large-scale energy storage // *National Science Review*. 2025. Vol. 12. №7. DOI: 10.1093/nsr/nwaf218.

17. Sánchez-Díez E., Ventosa E., Guarnieri M. et al. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage // *Journal of Power Sources*. 2021. Vol. 481. Art. 228804. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228804.
18. Hyun J., Kim H.T. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells // *Energy & Environmental Science*. 2023. Vol. 16. №12. P. 5633-5662. DOI: 10.1039/d3ee01768k.
19. Reithuber P., Frühwirth C., Buchberger S. et al. Investigation of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Cathode Exhaust Gas Composition Based on Test Bed Measurements // *Energies*. 2023. Vol. 16. №16. Art. 6057. DOI: 10.3390/en16166057.
20. Wang Y., Pang Y., Xu H. et al. PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development – a review // *Energy & Environmental Science*. 2022. Vol. 15. №6. P. 2288-2328. DOI: 10.1039/d2ee00790h.
21. Hua T.Q., Roh H.S., Ahluwalia R.K. Performance assessment of 700-bar compressed hydrogen storage for light duty fuel cell vehicles // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. №40. P. 25121-25129. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.123.
22. Radica G., Tolj I., Lototsky M.V. et al. Air Mass Flow and Pressure Optimization of a PEM Fuel Cell Hybrid System for a Forklift Application // *Energies*. 2024. Vol. 17. №1. Art. 120. DOI: 10.3390/en17010120.
23. Xiong Z., Zhou H., Wu X. et al. Work Efficiency and Economic Efficiency of Actual Driving Test of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Forklift // *Molecules*. 2022. Vol. 27. №15. Art. 4918. DOI: 10.3390/molecules27154918.
24. Qasem N.A.A., Abdulrahman G.A.Q. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications // *International Journal of Energy Research*. 2024. Vol. 2024. №1. DOI: 10.1155/2024/7271748.
25. Genovese M., Fragiaco P. Hydrogen refueling station: Overview of the technological status and research enhancement // *Journal of Energy Storage*. 2023. Vol. 61. Art. 106758. DOI: 10.1016/j.est.2023.106758.
26. Beurey C., Gozlan B., Carré M. et al. Review and Survey of Methods for Analysis of Impurities in Hydrogen for Fuel Cell Vehicles According to ISO 14687:2019 // *Frontiers in Energy Research*. 2021. Vol. 8. DOI: 10.3389/fenrg.2020.615149.

27. Cheng X., Shi Z., Glass N. et al. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 165. №2. P. 739-756. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
28. Thompson G., Issa T.B., Singh P. et al. Vanadium redox flow batteries: A review of electrolyte production methodologies, the critical role of electrolyte impurities, and future research directions // *Journal of Energy Storage*. 2026. Vol. 167. Art. 122562. DOI: 10.1016/j.est.2026.122562.
29. Pan F., Wang Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review // *Molecules*. 2015. Vol. 20. №11. P. 20499-20517. DOI: 10.3390/molecules201119711.
30. Yang Y., Wu Z., Yao J. et al. An overview of application-oriented multifunctional large-scale stationary battery and hydrogen hybrid energy storage system // *Energy Reviews*. 2024. Vol. 3. №2. Art. 100068. DOI: 10.1016/j.enrev.2024.100068.
31. Stanchev P., Hinov N. Comparative Techno-Economic and Life Cycle Assessment of Stationary Energy Storage Systems: Lithium-Ion, Lead-Acid, and Hydrogen // *Batteries*. 2025. Vol. 11. №10. Art. 382. DOI: 10.3390/batteries11100382.
32. Wang C.Y., Liu T., Yang X.G. et al. Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries // *Nature*. 2022. Vol. 611. №7936. P. 485-490. DOI: 10.1038/s41586-022-05281-0.
33. Nekahi A., Dorri M., Rezaei M. et al. Comparative Issues of Metal-Ion Batteries toward Sustainable Energy Storage: Lithium vs. Sodium // *Batteries*. 2024. Vol. 10. №8. Art. 279. DOI: 10.3390/batteries10080279.
34. Albertus P., Manser J.S., Litzelman S. Long-Duration Electricity Storage Applications, Economics, and Technologies // *Joule*. 2020. Vol. 4. №1. P. 21-32. DOI: 10.1016/j.joule.2019.11.009.
35. Edge J.S., O’Kane S., Prosser R. et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23. №14. P. 8200-8221. DOI: 10.1039/d1cp00359c.
36. Feng X., Ouyang M., Liu X. et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review // *Energy Storage Materials*. 2018. Vol. 10. P. 246-267. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.05.013.

37. Boozula A.R., Bagheri K., Lampuse R.G. et al. Review of thermal runaway risks in Na-ion and Li-ion batteries: safety improvement suggestions for Na-ion batteries // Journal of Engineering and Applied Science. 2025. Vol. 72. №1. DOI: 10.1186/s44147-025-00668-y.
38. Kear G., Shah A.A., Walsh F.C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // International Journal of Energy Research. 2012. Vol. 36. №11. P. 1105-1120. DOI: 10.1002/er.1863.
39. Gouveia J., Mendes A., Monteiro R. et al. Life cycle assessment of a vanadium flow battery // Energy Reports. 2020. Vol. 6. P. 95-101. DOI: 10.1016/j.egyr.2019.08.025.
40. Blume N., Becker M., Turek T. et al. Life cycle assessment of an industrial-scale vanadium flow battery // Journal of Industrial Ecology. 2022. Vol. 26. №5. P. 1796-1808. DOI: 10.1111/jiec.13328.
41. Davies T., Tummino J. High-Performance Vanadium Redox Flow Batteries with Graphite Felt Electrodes // C. 2018. Vol. 4. №1. Art. 8. DOI: 10.3390/c4010008.
42. Yang Y., Wang Q., Xiong S. et al. Research progress on optimized membranes for vanadium redox flow batteries // Inorganic Chemistry Frontiers. 2024. Vol. 11. №14. P. 4049-4079. DOI: 10.1039/d4qi00520a.
43. Lee W., Park G., Kwon Y. Cost, Performance, and Sustainability of Redox Flow Batteries Using 4,5-Dihydroxy-1,3-benzenedisulfonic Acid and Vanadium Enhanced by Cross Compensation of the Activation Process // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2023. Vol. 11. №33. P. 12458-12466. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c03316.
44. Bratsch S.G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1989. Vol. 18. №1. P. 1-21. DOI: 10.1063/1.555839.
45. Kumar C.S.V.A., Tübke J., Pinkwart K. et al. A multi-parameter analysis of iron/iron redox flow batteries: effects of operating conditions on electrochemical performance // Energy Advances. 2025. Vol. 4. №9. P. 1179-1200. DOI: 10.1039/d5ya00139k.

46. Yu S., Yue X., Holoubek J. et al. A low-cost sulfate-based all iron redox flow battery // Journal of Power Sources. 2021. Vol. 513. Art. 230457. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230457.
47. Liu X., Li T., Yuan Z. et al. Low-cost all-iron flow battery with high performance towards long-duration energy storage // Journal of Energy Chemistry. 2022. Vol. 73. P. 445-451. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.06.041.
48. Selverston S., Nagelli E., Wainright J.S. et al. All-Iron Hybrid Flow Batteries with In-Tank Rebalancing // Journal of The Electrochemical Society. 2019. Vol. 166. №10. P. A1725-A1731. DOI: 10.1149/2.0281910jes.
49. Mahmood A., Zheng Z., Chen Y. Zinc–Bromine Batteries: Challenges, Prospective Solutions, and Future // Advanced Science. 2024. Vol. 11. №3. DOI: 10.1002/advs.202305561.
50. Jiménez-Blasco U., Arrebola J.C., Caballero A. Recent Advances in Bromine Complexing Agents for Zinc–Bromine Redox Flow Batteries // Materials. 2023. Vol. 16. №23. Art. 7482. DOI: 10.3390/ma16237482.
51. Li X., Li T., Xu P. et al. A Complexing Agent to Enable a Wide-Temperature Range Bromine-Based Flow Battery for Stationary Energy Storage // Advanced Functional Materials. 2021. Vol. 31. №22. DOI: 10.1002/adfm.202100133.
52. Wei Z., Chen Z., Wang Y. et al. Catalytic electrolytes enable fast reaction kinetics and temperature adaptability for aqueous zinc-bromine flow batteries // Nature Communications. 2025. Vol. 16. №1. DOI: 10.1038/s41467-025-65047-w.
53. Naresh R., Satchidhanandam K., Ilancheran K.R. et al. Bimetallic metal–organic framework: an efficient electrocatalyst for bromine-based flow batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2024. Vol. 12. №24. P. 14669-14678. DOI: 10.1039/d4ta02590c.
54. Xu Z., Fan Q., Li Y. et al. Review of zinc dendrite formation in zinc bromine redox flow battery // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. Vol. 127. Art. 109838. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109838.

55. Hu Y., Min Z., Zhu G. et al. Predeposited lead nucleation sites enable a highly reversible zinc electrode for stable zinc-bromine flow batteries // *Nature Communications*. 2025. Vol. 16. №1. DOI: 10.1038/s41467-025-58473-3.
56. Wu M.C., Zhao T.S., Jiang H.R. et al. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 355. P. 62-68. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.058.
57. Leung P., Li X., Ponce de León C. et al. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. №27. P. 10125-10156. DOI: 10.1039/c2ra21342g.
58. Cha J.S., Lee J.I., Seo N.U. et al. Scalable design of zinc-bromine battery in 3-dimensional honeycomb lattice for superior low-cost battery // *Journal of Power Sources*. 2023. Vol. 553. Art. 232243. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.232243.
59. Weng G.M., Li Z., Cong G. et al. Unlocking the capacity of iodide for high-energy-density zinc/polyiodide and lithium/polyiodide redox flow batteries // *Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10. №3. P. 735-741. DOI: 10.1039/c6ee03554j.
60. Han D., Shanmugam S. Active material crossover suppression with bi-ionic transportability by an amphoteric membrane for Zinc–Bromine redox flow battery // *Journal of Power Sources*. 2022. Vol. 540. Art. 231637. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231637.
61. Jiang H.R., Wu M.C., Ren Y.X. et al. Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries // *Applied Energy*. 2018. Vol. 213. P. 366-374. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.01.061.
62. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P. et al. Redox flow batteries: a review // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2011. Vol. 41. №10. P. 1137-1164. DOI: 10.1007/s10800-011-0348-2.
63. Zhou H., Zhang H., Zhao P. et al. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 51. №28. P. 6304-6312. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.106.

64. Ge S.H., Yi B.L., Zhang H.M. Study of a high power density sodium polysulfide/bromine energy storage cell // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2004. Vol. 34. №2. P. 181-185. DOI: 10.1023/b:jach.00000009936.82613.ad.
65. Modestov A.D., Konev D.V., Tripachev O.V. et al. A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments // *Energy Technology*. 2018. Vol. 6. №2. P. 242-245. DOI: 10.1002/ente.201700447.
66. Tolmachev Y.V., Piatkivskyi A., Ryzhov V.V. et al. 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. №9. P. 2711-2722. DOI: 10.1007/s10008-015-2805-z.
67. Antipova L., Tripachev O., Rybakova A. et al. Autocatalyzed Kinetics of 6-Electron Electroreduction of Iodic Acid Studied by Rotating Disk Electrode Technique // *Catalysts*. 2024. Vol. 14. №7. Art. 437. DOI: 10.3390/catal14070437.
68. Nikolic J., Expósito E., Iniesta J. et al. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode // *Journal of Chemical Education*. 2000. Vol. 77. №9. P. 1191. DOI: 10.1021/ed077p1191.
69. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. Reduction of bromate anion via autocatalytic redox-mediation by Br_2/Br^- – redox couple. Theory for stationary 1D regime. Effect of different Nernst layer thicknesses for reactants // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 779. P. 146-155. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.004.
70. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theory of steady-state convective-diffusion transport // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 246. P. 1217-1229. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.158.
71. Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E. et al. Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: Experimental study // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 259. P. 655-663. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.10.199.
72. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. Bromate electroreduction via autocatalytic redox mediation: EC'' mechanism. Theory for stationary 1D regime. Current limitation by

- proton transport // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 210. P. 950-962. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.010.
73. Vorotyntsev M.A., Antipov A. Generalized Nernst Layer Model: Application to Bromate Anion Electroreduction and Theory for the Stationary 1D Regime of Proton Transport Limitations // *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3. №12. P. 2227-2242. DOI: 10.1002/celc.201600422.
74. 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 protons // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 261. P. 113-126. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.12.062.
75. Vorotyntsev M.A., Volgin V.M., Davydov A.D. Halate electroreduction from acidic solution at rotating disk electrode: Theoretical study of the steady-state convective-migration-diffusion transport for comparable concentrations of halate ions and protons // *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 409. Art. 139961. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.139961.
76. Wang B., Zhai Y., Li S. et al. Catalytic enhancement of hydrogenation reduction and oxygen transfer reaction for perchlorate removal: A review // *Chemosphere*. 2021. Vol. 284. Art. 131315. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131315.
77. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 2nd English ed. Houston : National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
78. Mussini T., Longhi P. The Halogens. II. Chlorine // *Standard Potentials in Aqueous Solution* / eds. A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. New York : Marcel Dekker, 1985. P. 70-77.
79. Giurlani W., Fidi A., Anselmi E. et al. Specific ion effects on copper electroplating // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2023. Vol. 225. Art. 113287. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2023.113287.
80. Zazou H., Oturan N., Sönmez-Çelebi M. et al. Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 774. P. 22-30. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.051.

81. Zarębski J., Bobrowski A., Królicka A. et al. Ultrasensitive catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum using a Mo(VI)-chloranilic acid-chlorate system // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 208. P. 267-272. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.113.
82. Turonek M. The ionic product of water in highly concentrated sodium perchlorate solutions // *Talanta*. 1998. Vol. 45. №5. P. 931-934. DOI: 10.1016/s0039-9140(97)00199-9.
83. Morales J.W., Galleguillos H.R., Hernández-Luis F. et al. Activity Coefficients of NaClO₄ in Aqueous Solution // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011. Vol. 56. №8. P. 3449-3453. DOI: 10.1021/je2005006.
84. Mostafa E., Reinsberg P., Garcia-Segura S. et al. Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl₂, Cl₂O and ClO₂ // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 281. P. 831-840. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.099.
85. Orita A., Verde M.G., Sakai M. et al. The impact of pH on side reactions for aqueous redox flow batteries based on nitroxyl radical compounds // *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 321. P. 126-134. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.136.
86. Gugala-Fekner D., Nieszporek J., Sieńko D. Adsorption of anionic surfactant at the electrode–NaClO₄ solution interface // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2015. Vol. 146. №4. P. 541-545. DOI: 10.1007/s00706-014-1382-7.
87. Vogt H., Balej J., Bennett J.E. et al. Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2010. DOI: 10.1002/14356007.a06_483.pub2.
88. Wang T.X., Margerum D.W. Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms // *Inorganic Chemistry*. 1994. Vol. 33. №6. P. 1050-1055. DOI: 10.1021/ic00084a014.
89. Karlsson R.K.B., Cornell A. Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. №5. P. 2982-3028. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00389.

90. Raspi G., Pergola F. Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1969. Vol. 20. №3. P. 419-425. DOI: 10.1016/s0022-0728(69)80171-3.
91. Pergola F., Guidelli R., Raspi G. Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions. $\text{ClO}_2\text{--ClO}_2\text{--Cl}^-$ system on platinized platinum // *Journal of the American Chemical Society*. 1970. Vol. 92. №9. P. 2645-2652. DOI: 10.1021/ja00712a010.
92. Sinkaset N., Nishimura A.M., Pihl J.A. et al. Slow Heterogeneous Charge Transfer Kinetics for the $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ Redox Couple at Platinum, Gold, and Carbon Electrodes. Evidence for Nonadiabatic Electron Transfer // *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999. Vol. 103. №49. P. 10461-10469. DOI: 10.1021/jp992693f.
93. Taube H., Dodgen H. Applications of Radioactive Chlorine to the Study of the Mechanisms of Reactions Involving Changes in the Oxidation State of Chlorine // *Journal of the American Chemical Society*. 1949. Vol. 71. №10. P. 3330-3336. DOI: 10.1021/ja01178a016.
94. Schmitz G. Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999. Vol. 1. №8. P. 1909-1914. DOI: 10.1039/a809291e.
95. Schmitz G., Rooze H. Mécanisme des réactions du chlorite et du dioxyde de chlore. 5. Cinétique de la réaction chlorite–bromure // *Canadian Journal of Chemistry*. 1987. Vol. 65. №3. P. 497-501. DOI: 10.1139/v87-086.
96. Ni Y., Yin G. Disproportionation of Chlorous Acid at a Strong Acidity // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1998. Vol. 37. №6. P. 2367-2372. DOI: 10.1021/ie970608p.
97. Petrov M.M., Loktionov P.A., Konev D.V. et al. Evolution of Anolyte Composition in the Oxidative Electrolysis of Sodium Bromide in a Sulfuric Acid Medium // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. №12. P. 1233-1242. DOI: 10.1134/s1023193518130335.

98. Petrov M.M., Konev D.V., Antipov A.E. et al. Theoretical Analysis of Changes in the Solution Composition during Anodic Electrolysis of Bromide // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. Vol. 55. №11. P. 1058-1067. DOI: 10.1134/s1023193519110120.
99. Ujvári M., Láng G.G. On the stability of perchlorate ions against reductive attacks in electrochemical systems and in the environment // Journal of Electrochemical Science and Engineering. 2011. Vol. 1. №1. P. 1-26. DOI: 10.5599/jese.2011.0003.
100. Luther R., MacDougall F.H. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1906. Vol. 55U. №1. P. 477-484. DOI: 10.1515/zpch-1906-5528.
101. Luther B., Mac Dougall F.H. Die Kinetik der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure: [Ein Reaktionsverlauf achter Ordnung] // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1908. Vol. 62U. №1. P. 199-242. DOI: 10.1515/zpch-1908-6212.
102. Lenzi F., Rapson W.H. Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO_2 par la réaction chlorure–chlorate // Canadian Journal of Chemistry. 1968. Vol. 46. №6. P. 979-985. DOI: 10.1139/v68-160.
103. Fabian I., Gordon G. Complex formation reactions of the chlorite ion // Inorganic Chemistry. 1991. Vol. 30. №19. P. 3785-3787. DOI: 10.1021/ic00019a045.
104. Gomez-Gonzalez A., Ibanez J.G., Vasquez-Medrano R.C. et al. Cathodic Production of ClO_2 from NaClO_3 // Journal of The Electrochemical Society. 2009. Vol. 156. №7. Art. E113. DOI: 10.1149/1.3121588.
105. Gomez-Gonzalez A., Ibanez J.G., Vasquez-Medrano R. et al. Electrochemical Paired Convergent Production of ClO_2 from NaClO_2 and NaClO_3 // ECS Transactions. 2009. Vol. 20. №1. P. 91-101. DOI: 10.1149/1.3268376.
106. White J.F., Taylor M.C., Vincent G.P. Chemistry of Chlorites // Industrial & Engineering Chemistry. 1942. Vol. 34. №7. P. 782-792. DOI: 10.1021/ie50391a003.
107. Gordon G., Kieffer R.G., Rosenblatt D.H. The Chemistry of Chlorine Dioxide // Progress in Inorganic Chemistry. 1972. P. 201-286. DOI: 10.1002/9780470166161.ch3.

108. Kieffer R.G., Gordon G. Disproportionation of chlorous acid. I. Stoichiometry // Inorganic Chemistry. 1968. Vol. 7. №2. P. 235-239. DOI: 10.1021/ic50060a013.
109. Kieffer R.G., Gordon G. Disproportionation of chlorous acid. II. Kinetics // Inorganic Chemistry. 1968. Vol. 7. №2. P. 239-244. DOI: 10.1021/ic50060a014.
110. Horváth A.K., Nagypál I., Peintler G. et al. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Chlorous Acid // The Journal of Physical Chemistry A. 2003. Vol. 107. №36. P. 6966-6973. DOI: 10.1021/jp027411h.
111. Angyal D., Fábián I., Szabó M. Kinetic Role of Reactive Intermediates in Controlling the Formation of Chlorine Dioxide in the Hypochlorous Acid–Chlorite Ion Reaction // Inorganic Chemistry. 2023. Vol. 62. №14. P. 5426-5434. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04329.
112. Morris J.C. The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35° // The Journal of Physical Chemistry. 1966. Vol. 70. №12. P. 3798-3805. DOI: 10.1021/j100884a007.
113. Yeo R.S., McBreen J., Tseung A.C.C. et al. An electrochemically regenerative hydrogen-chlorine energy storage system: electrode kinetics and cell performance // Journal of Applied Electrochemistry. 1980. Vol. 10. №3. P. 393-404. DOI: 10.1007/bf00617215.
114. Thomassen M., Børresen B., Hagen G. et al. Chlorine reduction on platinum and ruthenium: the effect of oxide coverage // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. №5. P. 1157-1167. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.08.013.
115. Lowe E.R., Banks C.E., Compton R.G. Gas sensing using edge-plane pyrolytic-graphite electrodes: electrochemical reduction of chlorine // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2005. Vol. 382. №4. P. 1169-1174. DOI: 10.1007/s00216-005-3223-3.
116. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Version 3. Mainz : Max-Planck Institute of Chemistry, 1999.
117. Harris D.C. Exploring Chemical Analysis. 4th ed. New York : W. H. Freeman and Company, 2009.

118. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. D. R. Lide. 84th ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
119. Hong C.C., Rapson W.H. Kinetics of Disproportionation of Chlorous Acid // Canadian Journal of Chemistry. 1968. Vol. 46. №12. P. 2053-2060. DOI: 10.1139/v68-335.