

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ
ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ГОНЧАРОВА ОЛЬГА АНДРЕЕВНА


**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНАТ-
ИОНОВ В КИСЛЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ**

1.4 – Химические науки

1.4.6 – Электрохимия

**Научный доклад
об основных результатах научно-квалификационной работы**

Научный руководитель


_____/д.ф.-м.н., гл.н.с.

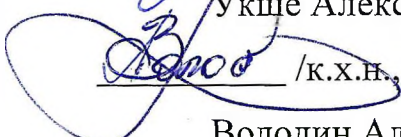
Воротынцев Михаил Алексеевич

Рецензент


_____/д.ф.-м.н., с.н.с.

Укше Александр Евгеньевич

Рецензент


_____/к.х.н., с.н.с.

Володин Алексей Александрович

Черноголовка, 2024

Актуальность работы

В современном мире с каждым годом увеличивается спрос на электроэнергию и энергоносители, в связи с чем ведётся поиск новых способов производства и хранения электричества. Многообещающими разработками в этой области стали химические источники тока (ХИТ) – системы, способные преобразовывать энергию химических веществ в электроэнергию [1]. В настоящий момент они прочно вошли в повседневную жизнь: значительную долю рынка источников тока для бытовых электроприборов занимают литий-ионные аккумуляторы и литиевые батареи; для транспортных целей широко применяются разнообразные виды топливных элементов; в качестве вспомогательных аккумулирующих систем для автономных энергоустановок ветровой и солнечной энергетики используются многочисленные виды проточных редокс-батарей (ПРБ). Отличительная особенность этого вида химических источников тока – разделённые в пространстве резервуары с жидкими реагентами и мембранно-электродный блок, в котором происходят электрохимические процессы, обеспечивающие генерацию тока. Это позволяет независимо масштабировать мощность и энергоёмкость системы, изменяя площадь электродов МЭБ объём резервуаров с реагентами. Помимо этого достоинства, ПРБ отличаются малой стоимостью изготовления и обслуживания, простотой конструкции, в которой используются дешёвые материалы и не требуются дорогостоящие катализаторы, а также показывают длительный срок службы [2].

В связи с активным внедрением подобных устройств в современную экономику возрастает интерес к созданию новых источников тока, работа которых основана на ранее не применявшихся электрохимических реакциях или сочетаниях катодных и анодных реакций. Кроме того, не так давно появился класс гибридных источников тока, в которых на положительном электроде протекает редокс-реакция с растворёнными в жидком электролите электроактивными компонентами, а в качестве отрицательного электрода используется технология газодиффузионного водородного электрода топливного элемента, либо восстановителями служат металлы, например литий или цинк, которые обладают достаточно высокой удельной энергоёмкостью. Плотность хранимой энергии в подобных системах будет в значительной степени определяться полуреакцией положительного электрода, в связи с чем активно ведётся поиск новых окислителей для ПРБ и гибридных ХИТ. К ним предъявляются следующие требования: высокая растворимость, высокий электродный потенциал и высокая скорость обмена электронами с поверхностью электрода. Первым двум требованиям с большим запасом удовлетворяют водные растворы галогенатов – солей хлорноватой и бромноватой кислот. Однако до недавнего времени считалось, что скорость их электровосстановления слишком низка для использования в химических источниках тока. Начиная с 2015 года был опубликован цикл работ российских исследователей, впервые описавших процесс электровосстановления бромат-аниона в кислой среде с плотностью тока

порядка нескольких A/cm^2 при небольших перенапряжениях. Впервые был предложен механизм редокс-медиаторного автокатализа, объясняющий это явление, и сформулировано семейство математических моделей, описывающих происходящие процессы [3-7] с учетом трёх принципиальных компонентов системы (бромат, бром, бромид) и двух реакций между ними (превращения бром/бромидной редокс-пары на электроде и конпропорционирование бромата с бромидом с образованием брома в объёме электролита). Позже в работах [8-10] была продемонстрирована возможность функционирования сернокислого раствора бромата натрия в составе водородно-броматного генератора тока, в котором высокая скорость электровосстановления броматов реализуется через автокаталитический цикл. Дальнейшие исследования показали возможность использования водородно-броматной реакции в перезаряжаемом источнике тока [11].

Использование хлоратного окислителя в электрохимических генераторах тока в паре с водородным анодом может быть более эффективным по сравнению с броматным. В частности, возможно заметно снизить стоимость производимой электроэнергии за счёт существенно меньшей стоимости реагента, поднять напряжение батареи за счёт более высоких редокс-потенциалов превращений соединений хлора [12], а также увеличить плотность редокс-заряда и энергоёмкость источника тока за счёт более высокой растворимости хлоратов по сравнению с броматами и их меньшей молекулярной массы.

В работе [13] впервые была продемонстрирована практическая реализуемость водородно-хлоратного генератора тока, где катодом выступал сернокислый раствор хлората натрия. В ней отмечается, что электровосстановление хлората также имеет черты медиаторного автокатализа, однако, в отличие от броматов, его механизм не описывается трёхкомпонентной/двухстадийной схемой галогенат-галоген-галогенид, поскольку скорость конпропорционирования хлорат- и хлорид-анионов с образованием хлора крайне мала для реализации медиаторного автокаталитического цикла [14].

Таким образом, развитие направления водородно-галогенатных проточных генераторов тока мотивируется с одной стороны высокой плотностью хранимой энергии насыщенных водных растворов солей галогеннокислот, а с другой существованием широкого круга материалов и методов организации газодиффузионных водородных электродов. К сдерживающим это развитие факторам следует отнести сложный механизм функционирования катодного полуэлемента, в основе которого лежат гомогенные и гетерогенные стадии, замыкающиеся в автокаталитические циклы. При этом автокаталитический эффект не укладывается в рамки известного механизма ЕС', поскольку гомогенная стадия не просто «регенерирует» в исходное состояние продукт электрохимической, а дает его стехиометрический избыток, т.е. с ростом количества автокаталитических

циклов количество электрохимически-активного соединения (реагента электрохимической стадии) растет экспоненциально.

Следствием этой особенности галогенатных катодитов является сложный характер зависимости концентрации в них электрохимически-активных интермедиатов (т.е. «производительности» катодной полуреакции) от степени истощения редокс-ёмкости (т.е. глубины преобразования галогенат-аниона в соответствующий галогенид-анион). Можно ожидать, что в ходе такого преобразования начальный этап накопления достаточного для запуска автокатализа количества интермедиатов сменится резким его ростом (вплоть до достижения растворимости) с последующим спадом по мере исчерпания галогената. Следовательно, прогресс в практическом применении водородно-галогенатных генераторов потребует каких-либо мер, компенсирующих связанные с этой особенностью негативных факторов: затянутый выход на требуемую разрядную мощность на начальном этапе, избыточно высокие концентрации активных интермедиатов в середине процесса, и падение генерируемого тока ниже критического уровня до полного преобразования галогената в галогенид при высоких глубинах разряда. Очевидно, что эти меры (будь то выбор состава электролита, материала и характеристик электродов и конструкции разрядного блока, режимов подачи электролита и отбора тока) должны опираться на надежные данные о механизме электровосстановления галогенатов и величины кинетических параметров, определяющих его скорость.

Цель и задачи работы

Цель работы – установить природу интермедиатов электровосстановления галогенатов и определить кинетические параметры реакций с их участием. Для ее достижения проведены исследования в модельных условиях, последовательно приближающихся к функционированию катодита проточного генератора тока – от ВДЭ до ячейки с мембранно-электродным блоком проточного генератора тока.

Основные **задачи** работы, решение которых представлено в научном докладе:

1. Исследование электровосстановления бромат-аниона сочетанием методов хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии для установления природы гетерогенной стадии процесса и подбора материала электрода для стационарной вольтамперометрии;
2. Стационарная вольтамперометрия сернокислых растворов бромата и хлората натрия на микроэлектродах;
3. Решение обратной кинетической задачи по данным зависимости стационарных токов электровосстановления бромата от радиуса микроэлектрода в электролитах различной кислотности;

4. Спектроэлектрохимическое исследование электровосстановления хлорат-аниона методом хроноамперометрии с параллельным контролем состава электролита и выявление природы медиаторной пары.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты работы могут быть использованы для нахождения путей ускорения этого процесса и подбора оптимальных условий функционирования автокаталитического цикла, что позволит использовать соли бромноватой и хлорноватой кислот в качестве окислителей для проточных батарей и гибридных источников тока.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, согласованностью данных, полученных различными электрохимическими и физико-химическими методами исследования, а также согласованностью результатов с литературными данными. Достоверность и научная значимость полученных результатов подтверждается положительным результатом независимой экспертизы и публикацией полученных данных в научных журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы также были представлены на семи международных и российских конференциях.

Публикации

Подготовлено 10 работ, среди них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых ВАК и Scopus, а также 8 тезисов докладов на конференциях.

Личный вклад автора

Цель и задачи работы были сформулированы совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. гл.н.с. Воротынцевым М.А. Сбор и анализ литературных данных, разработка методик и проведение экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, а также подготовка рукописей научных работ были выполнены автором работы лично. Выводы работы были сформулированы совместно с научным руководителем. Результаты, приведенные в научной квалификационной работе, получены автором или при его непосредственном участии.

Содержание работы

В первой главе проведён анализ литературы, посвящённой проблеме создания новых химических источников тока. Приведены публикации, в которых рассмотрен принцип работы, достоинства и недостатки и основные характеристики проточных редокс-батарей. Перечислены основные редокс-

пары, превращение которых на электродах лежит в основе работы наиболее широко применяющихся ПРБ и гибридных источников тока. Приведены данные о распространённости галогенатов в природе, синтезе и основных физико-химических свойствах (растворимость, химическая стабильность, токсичность и т.д.) хлоратов и броматов щелочных и щелочноземельных металлов, а также об основных областях их использования в современной промышленности. Рассмотрены имеющиеся в литературе данные о возможных механизмах или кинетических схемах электровосстановления галогенат-анионов в электролитах различного состава, а также о возможной природе и скорости протекания сопутствующих электровосстановлению химических реакций между соединениями брома и хлора в различных степенях окисления. Проанализированы подходы к термодинамическому описанию эволюции состава катодитов в ходе превращения галогенат-галогенид.

Вторая глава посвящена изучению электровосстановления бромат-аниона, протекающего по механизму редокс-медиаторного автокатализа, с применением стационарных и нестационарных методов электрохимических измерений, а также их сочетания. В рамках этой задачи был проведён анализ литературы, в которой приведена теоретическая модель процесса, а также проделана экспериментальная проверка положений этой модели. В экспериментальную проверку входило определение кинетических параметров электровосстановления бромат-аниона в кислых электролитах модельного состава.

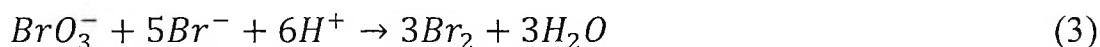
Несколько лет назад в работе [8] была показана принципиальная возможность проведения процесса электровосстановления бромат-анионов в кислых средах на каталитически слабоактивных электродах (например, углеродном) за счёт присутствия следовой концентрации брома. Целевой брутто-процесс



не реализуется напрямую, а протекает через каталитический цикл, состоящий из гетерогенной реакции на поверхности электрода для обратимой редокс пары бром/бромид:



и необратимой (при высокой кислотности раствора) гомогенной реакции конпропорционирования:



в объёме раствора. Указанный процесс демонстрирует автокаталитические черты и по аналогии с электрохимическим редокс-медиаторным катализом (ЕС') был назван механизмом редокс-медиаторного автокатализа (ЕС").

Механизм был детально исследован аналитическими и численными методами в цикле статей для модельных систем с известной гидродинамикой: анализ транспортных уравнений был проведен для вращающегося дискового электрода и для микроэлектрода в форме сферы или полусферы [3-5]. Для обеих конфигураций системы были проведены пилотные экспериментальные исследования [6-7], которые на качественном и количественном уровнях подтвердили адекватность предложенной аналитической модели [3-5,8].

Упрощённо ЕС" механизм представляет собой автокаталитический цикл из реакций (2)-(3). В объёме раствора находится бромат-анион BrO_3^- (реагент А), сильная кислота в избытке, а также следовое количество (концентрация порядка ~ 1 ммоль) молекулярного брома Br_2 (реагент С). На поверхности электрода протекает только реакция (2) восстановления брома Br_2 до бромид-аниона Br^- (реагент В), тогда как ни бромат-анионы, ни ионы гидроксония неэлектроактивны в исследуемом интервале потенциалов. Реагенты А и В вступают в гомогенную реакцию (3) с образованием С, который вновь может реагировать на электроде по реакции (2), тем самым замыкая цикл (2)-(3). Повторение цикла приводит к быстрому накоплению реагентов В и С в приэлектродной области за счёт появления в цикле дополнительного атома брома из бромат-аниона. Таким образом, опосредованно за счёт участия в процессе медиаторной редокс-пары бром/бромид-анион происходит восстановление основного реагента – бромат-аниона по циклу (2)-(3).

В работах [15-18] показано, что реакция конпропорционирования (3) протекает как серия элементарных химических стадий, и скорость этой реакции V пропорциональна произведению первых степеней концентраций основных реагентов:

$$V = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[BrO_3^-][Br^-] = k \cdot A \cdot B \quad (4)$$

Константа скорости k реакции зависит от рН согласно выражению

$$k = k^0 \cdot a_{(H^+)}^2 \quad (5)$$

где k^0 – константа скорости реакции (3), (a_{H^+}) – активности ионов гидроксония в кислых растворах, рассчитываемые по методу Питцера [19]:

$$a_{(H^+)} = f(H_2SO_4) \quad (6)$$

Во второй главе диссертации была проведена экспериментальная проверка положенных в основу математической модели ЕС" [8] положений и нахождение основных транспортных (коэффициентов диффузии) и кинетических (константы скорости гомогенной химической реакции) характеристик системы с её использованием.

Электрохимические измерения проводились в пятигорлой колбе объёмом 25 мл. В качестве рабочих электродов использовали набор Pt микроэлектродов (радиусы r_0 : 5, 10, 12.5, 25 и 50 мкм) или электроды,

образованные торцами стержней диаметром 1мм (Pt, Au, стеклоуглерод) с изолированной (PVDF) боковой поверхностью. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод большой площади. В качестве электрода сравнения применяли хлорид-серебряный электрод с насыщенным раствором хлорида калия.

Для оценки природы и обратимости электрохимической стадии, осуществляющей медиаторный перенос электрона с бромат-иона на электрод, были получены серии экспериментальных вольтамперограмм процесса электровосстановления бромата натрия в кислых средах модельного состава на указанных выше электродах различной природы. При этом измерению вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала предшествовал этап потенциостатической поляризации электрода при потенциале 0.5 В (ХСЭ), отвечающем высокой скорости (большому току) электровосстановления бромата. После установления стационарного тока этого процесса (и, соответственно, стационарных концентрационных профилей реагента, продукта и возможных интермедиатов) немедленно переходили в режим развертки потенциала в положительном и затем в отрицательном направлении. Типичные результаты для полученных кривых представлены на рис.1-3.

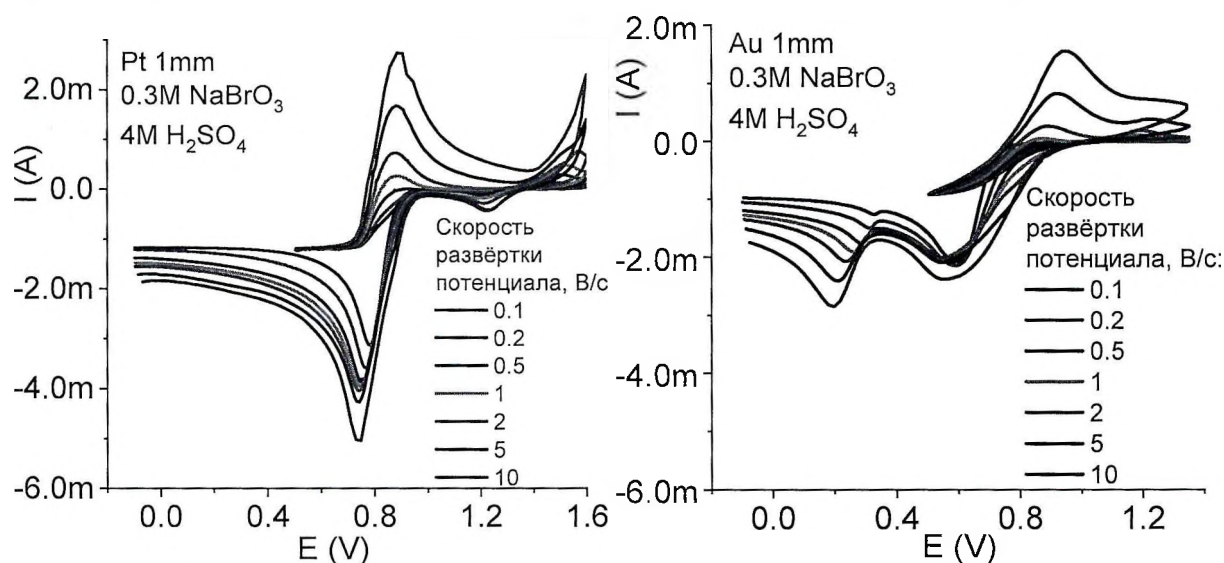


Рис. 1 (слева) и 2 (справа). Вольтамперограммы платинового (слева) и золотого (справа) электрода диаметром 1мм в растворе, содержащем 0.3M NaBrO₃ и 4M H₂SO₄ после потенциостатического этапа при 0.4В.

Из представленных кривых видно, что на всех исследуемых электродах в приповерхностном слое электролита накапливается некоторое количество бромид-анионов, не успевшее вступить в реакцию с бромат-ионами. Обнаружить электрохимический отклик этих анионов, форма которого *качественно* соответствует стандартному для циклической вольтамперометрии для обратимых реагентов, т.е. с пиками тока в обоих направлениях развертки, удаётся только при скоростях развертки 1В/с и выше – в виде пика окисления бромид-ионов до брома. При этих скоростях развертки на платиновом электроде электрохимическая реакция $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$

демонстрирует поведение, наиболее близкое к равновесному. По результатам вольтамперометрических измерений была проведена грубая оценка величины константы скорости взаимодействия бромид-иона с бромат-ионом. Расчёты показали, что значение константы k скорости реакции (3) имеет порядок десятков обратных секунд.

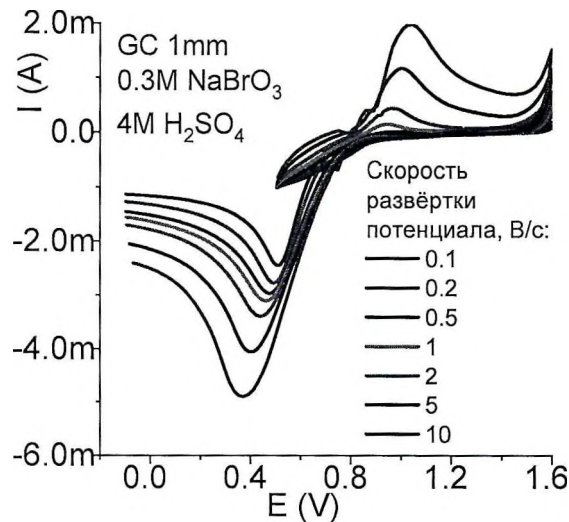


Рис.3. Вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода диаметром 1мм в растворе, содержащем 0,3М NaBrO₃ и 4М H₂SO₄ после потенциостатического этапа при 0.4В.

Для решения обратной кинетической задачи были получены зависимости стационарных токов электровосстановления бромат-аниона в кислой среде на микроэлектродах различного радиуса в электролитах различного состава. Характерный вид стационарной вольтамперограммы представлен на рис. 4.

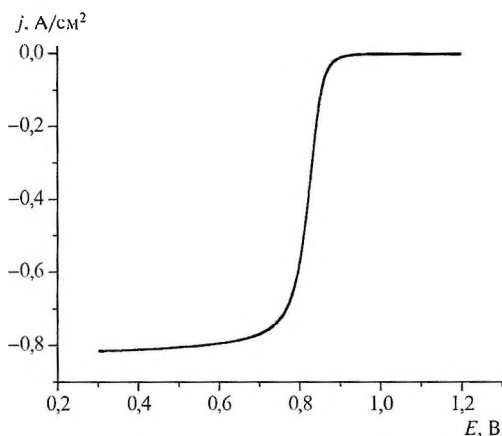


Рис.4. Стационарная вольтамперограмма электровосстановления бромат-иона на платиновом микроэлектроде диаметром 20 мкм в электролите, содержащем 0,25М NaBrO₃ и 4М H₂SO₄

Для набора микроэлектродов различных радиусов в растворах с одинаковым содержанием бромата и различным содержанием серной кислоты

была получена зависимость максимальной плотности стационарного тока j^{\max} от величины радиуса микроэлектрода r_0 (рис. 5).

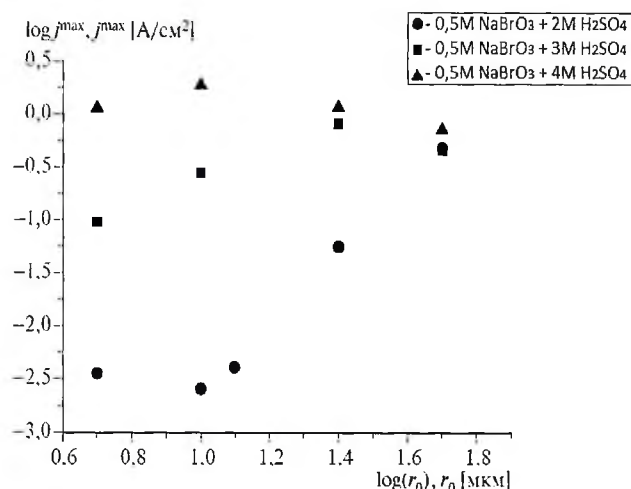


Рис.5. Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от величины радиуса микроэлектрода r_0 в билогарифмических координатах

Обработка полученных стационарных вольтамперограмм согласно асимптотическому решению нестационарной задачи ЕС'' для области экспоненциального роста концентрации медиатора показала хорошую сходимость экспериментальных данных и предсказаний аналитической теории (рис. 6).

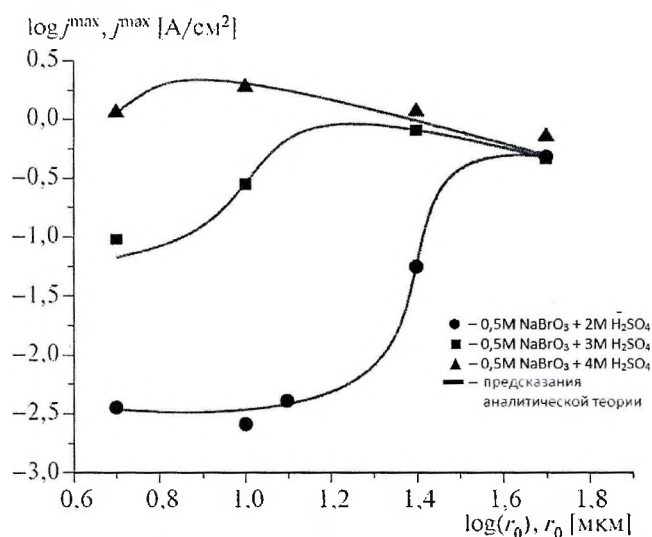


Рис. 6. Зависимость максимальной плотности тока j^{\max} от величины радиуса микроэлектрода r_0 в билогарифмических координатах. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – предсказания аналитической теории [8] для трёх концентраций кислоты с использованием параметров табл. 1.

Отклонение аналитической кривой от экспериментальных результатов для 3 М серной кислоты в области малых радиусов микроэлектродов обусловлено неизвестной объёмной концентрацией молекулярного брома, которая входит в качестве параметра в аналитическую модель, где принимается порядка ~ 1 ммоль/л из эмпирической оценки состава раствора.

Расхождение между расчётными и эмпирическими результатами для 4 М серной кислоты в области больших радиусов обусловлено пренебрежением эффектом вязкости кислого раствора.

Экспериментальные данные обрабатывались в среде Mathcad с помощью специально разработанной процедуры. Проводился подбор параметров при фитировании экспериментальной зависимости плотности тока j_{max}^{exp} как функции радиуса электрода r_0 . В рамках этой процедуры для интервала возможных значений коэффициента диффузии бромат-аниона в серной кислоте $D_{A(H_2SO_4)}$ и константы скорости реакции k (независимых параметров) и пропорциональных величине $D_{A(H_2SO_4)}$ коэффициентов диффузии бромида $D_{B(H_2SO_4)}$ и брома $D_{C(H_2SO_4)}$ (зависимых параметров) проводили минимизацию по сумме квадратичных отклонений для функции $F(D_{A(H_2SO_4)}, k)$:

$$F(D_A, k) = \sum_{n=1}^N (j_{max}^{exp}(r_{0i}) - j_{max}^{theor}(r_{0i}, D_A, k))^2 \quad (7)$$

разности экспериментальной и аналитической зависимости максимальной плотности тока j_{max} от радиуса электрода r_0 . Аналитическая зависимость $j_{max}^{theor}(r_{0i}, D_A, k)$ получена путём подстановки решения трансцендентного уравнения (30) в выражение для безразмерной плотности тока в системе (29) из [5]).

Найденные значения $D_{A(H_2SO_4)}$ и k для всех исследованных составов электролита приведены в таблице 1. Для каждой концентрации кислоты с помощью соотношения (5) были рассчитаны значения константы скорости k^0 реакции (3) (последняя колонка в таблице 1).

Таблица 1. Параметры электровосстановления бромат-аниона, найденные при сопоставлении предсказаний теории [8] с экспериментальными данными при разных концентрациях кислоты.

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Коэффициент диффузии BrO_3^- в кислой среде $D_{A(H_2SO_4)} \cdot 10^5$, $cm^2 \cdot c^{-1}$	Константа скорости реакции (3) k , $mol^{-1} \cdot c^{-1}$	Константа скорости реакции (3) k^0 , $mol^{-3} \cdot c^{-1}$
2	1.20	23	2,8
3	0.83	125	2,5
4	0.87	615	3,1

Полученные значения коэффициентов диффузии ожидаемо уменьшаются с ростом вязкости кислоты. Значения k^0 близки, что свидетельствует о правильности кинетического закона, справедливости выбора редокс-пары и доказывает, что модель аккуратно описывает происходящие процессы.

Было показано, что приближения, принятые в рамках модели редокс-медиаторного автокатализа, позволяют качественно и количественно описывать электровосстановление бромат-аниона в небольшом диапазоне

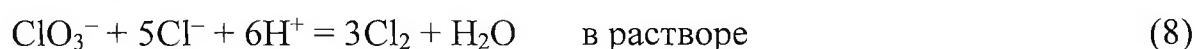
кислых сред. Использование микроэлектродов даёт возможность экспериментально определить величины кинетических констант. Однако из-за небольшого набора радиусов микроэлектродов более детальное исследование зависимости тока от толщины диффузионного слоя не представляется возможным. При использовании вращающегося дискового электрода реакция будет протекать на электроде макроразмеров, что приведёт к резкому увеличению концентрации молекулярного брома. Она является одним из параметров модели и трудно отслеживается в исследуемой системе. Поэтому на следующем этапе исследования были проведены хроноамперометрические измерения на платиновом электроде диаметром 1-3 мм в растворах кислых броматных электролитов, содержащих известные начальные концентрации брома. Анализ экспериментальных данных выявил характерный участок хроноамперограммы, на котором рост тока не зависит от начальной концентрации брома. Этот участок даёт адекватное значение константы k^0 скорости электровосстановления бромат-аниона, которое лежит в диапазоне значений $5.5 - 7.2 \text{ моль}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Сочетание аналитической теории с экспериментальными данными является мощным инструментом исследования закономерностей автокаталитических явлений, которые могут лечь в основу использования солей бромноватой кислоты в качестве окислителей проточных батарей.

Третья глава диссертации посвящена изучению закономерностей электровосстановления хлорат-аниона в кислых водных средах. Схожесть качественных свойств у соответствующих соединений хлора и брома ведёт к тому, что многие закономерности химических и электрохимических реакций для хлор- и бром-содержащих веществ аналогичны. Однако количественные характеристики этих реакций, например величины констант их скоростей для хлора и брома, различаются довольно существенно. Это обстоятельство не позволяет при изучении электровосстановления хлоратов использовать методы и подходы, показавшие эффективность при изучении броматного процесса. В связи с этим требуется детальный анализ фундаментальных характеристик хлорат-содержащих систем, и поиск эффективных способов проведения этого процесса с достаточно высокой скоростью.

Превращения хлорат-аниона с участием электрохимических стадий, в отличие от чисто химических механизмов, в настоящее время мало изучены. Хлорат-анион электрохимически инертен в интервале потенциалов, приемлемом для использования в ХИТ, поэтому его применение в качестве окислителя требует реализации достаточно быстро функционирующего редокс-медиаторного цикла.

Один из возможных вариантов такого механизма – аналог броматного цикла (2)-(3) редокс-медиаторного автокатализа (ЕС^{'''}):



Для выяснения возможности возникновения этого цикла при восстановлении хлората измеряли стационарные вольтамперограммы в растворах с высокой концентрацией кислоты в условиях контролируемого массопереноса (на микроэлектродах).

Исследования проводили в описанной ранее электрохимической ячейке без разделения пространств, на тех же платиновых микроэлектродах с радиусами 5, 10, 12.5, 25 и 50 мкм.

Вольтамперограммы на микроэлектродах помогут определить, возможен ли при восстановлении хлората автокаталитический процесс, наблюдавшийся для кислых броматов. Согласно математической модели стационарного восстановления бромата в избытке кислоты, начало автокаталитического цикла наступает, когда кинетический слой z_k , в котором осуществляется химическая реакция хлората с восстановителем, становится тоньше диффузионного z_d . Для микроэлектродов размер z_d равен радиусу микроэлектрода, поэтому переход от меньшего микроэлектрода к большему при измерении вольтамперограмм может использоваться как способ управления принципиальным для автокатализа соотношением толщин z_d/z_k в сторону увеличения. Вместе с тем увеличение концентрации кислоты и хлората в электролите ведёт к снижению z_k .

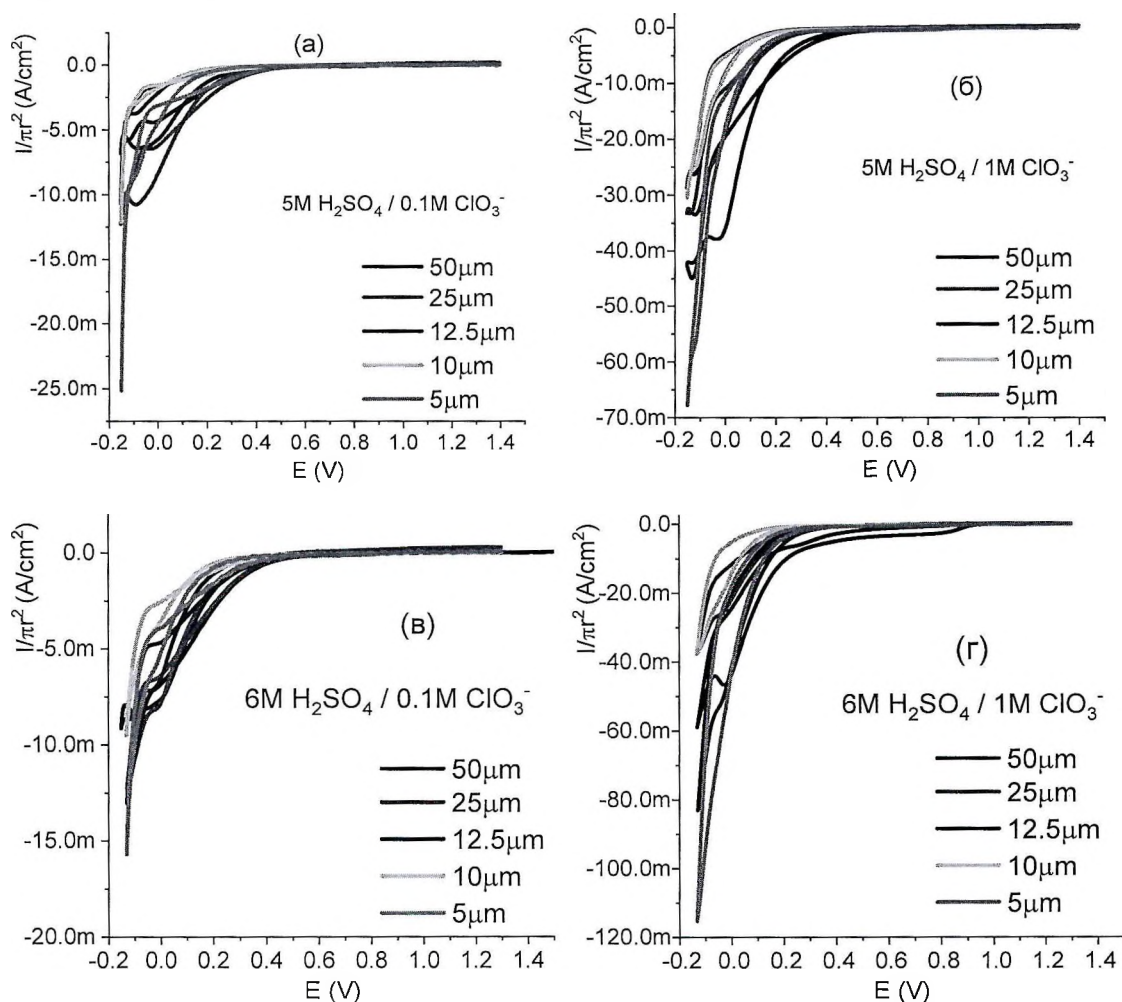


Рис. 7 (а)-(г). Стационарные вольтамперограммы на микроэлектродах различного радиуса в растворах, содержащих различное количество серной кислоты и хлорат-аниона (см. легенду)

Из рисунков видно, что варьирование z_d/z_k не приводит к появлению автокаталитического роста тока – скорость восстановления хлората остается низкой и наблюдается при малых значениях потенциала, непригодных для использования в ХИТ. В очень малой степени эффект, близкий к ожидаемому, наблюдается на самом большом электроде в 6М серной кислоте при концентрации хлората 1М. Таким образом показано, что хлорат-анион гораздо менее химически активен по сравнению с бромат-анионом, и константа скорости реакции (8) существенно меньше константы скорости аналогичной реакции (3), что находит подтверждение в литературных данных [14, 20-22].

Исследование редокс-пары хлор/хлорид на платиновом электроде методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в электролитах с различным содержанием H_2SO_4 и HCl (рис.8) обнаружило, что редокс-переходы хлорид/хлор носят квазиобратимый характер.

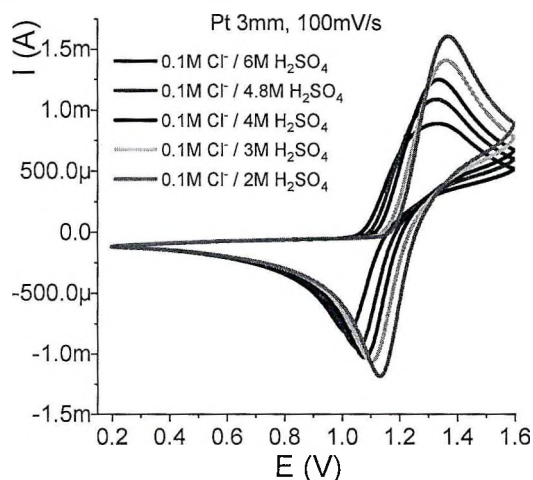
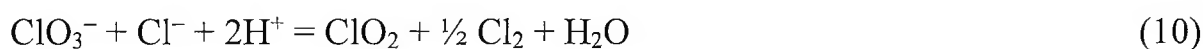
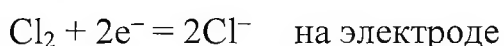
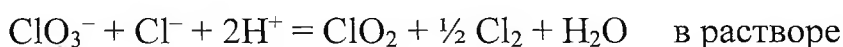


Рис. 8. ЦВА редокс-пары хлорид/хлор в растворах серной кислоты различных концентраций на платиновом электроде диаметром 3 мм. Скорость развёртки 100мВ/с, концентрации растворов указаны в легенде.

Второй вариант протекания реакции, упомянутый в литературе, ведёт к образованию смеси продуктов, среди которых присутствует диоксид хлора [20-22]:



В этом случае возможны различные пути протекания реакции. Если диоксид хлора не обладает электрохимической активностью в нужном диапазоне потенциалов, то электровосстановление хлората будет проходить по механизму редокс-медиаторного катализа (EC'):



Тогда концентрация редокс-пары хлор-хлорид будет оставаться постоянной, а реакция будет проходить до полного исчерпания хлорат-аниона с образованием инертного продукта реакции – диоксида хлора.

Если же диоксид хлора вступает в реакцию на электроде, то процесс может протекать по механизму ЕС”, но в отличие от (2)-(3) в его основе будет лежать превращение другой редокс-медиаторной пары. В этом случае концентрация каталитически активного диоксида хлора должна возрасти по мере преобразования в него основного реагента – хлората.

Следует учесть, что в кислых средах диоксид хлора восстанавливается до хлористой кислоты:



и стандартный потенциал этой реакции ниже, чем потенциал редокс-перехода пары Cl_2/Cl^- , то есть этот переход происходит при потенциалах меньших, чем электровосстановление хлора.

Изучение механизма электровосстановления хлорат-аниона является необходимым предварительным этапом для создания эффективных источников тока на основе хлоратной реакции. Третья глава диссертации посвящена экспериментальному изучению возможности электрохимического восстановления хлорат-аниона в кислом растворе, и выяснению роли интермедиатов в этом процессе.

В эксперименте использовалась спектроэлектрохимическая ячейка авторской конструкции [23], позволяющая проводить электролиз одновременно с регистрацией спектров раствора. Ячейка оснащена рабочим электродом (платиновая сетка площадью $\sim 2\text{см}^2$), противоэлектродом (платиновая фольга, отделён от рабочего стеклянной пористой перегородкой и заполнен раствором кислоты той же концентрации, что и в исследуемом электролите), электродом сравнения (хлоридсеребряный, отделён от рабочего стеклянной пористой перегородкой, нижний отсек заполнен серной кислотой, верхний насыщенным раствором KCl) и индикаторным электродом (платиновый стержень).

Для выбора потенциала рабочего электрода, при котором будет проводиться электровосстановление хлорат-аниона, были измерены циклические вольтамперограммы раствора серной кислоты (концентрация 8М), к которому затем добавили хлорат натрия (концентрация хлорат-аниона $\sim 10\text{мМ}$) и повторно измерили вольтамперограмму в том же диапазоне потенциалов (рис. 9).

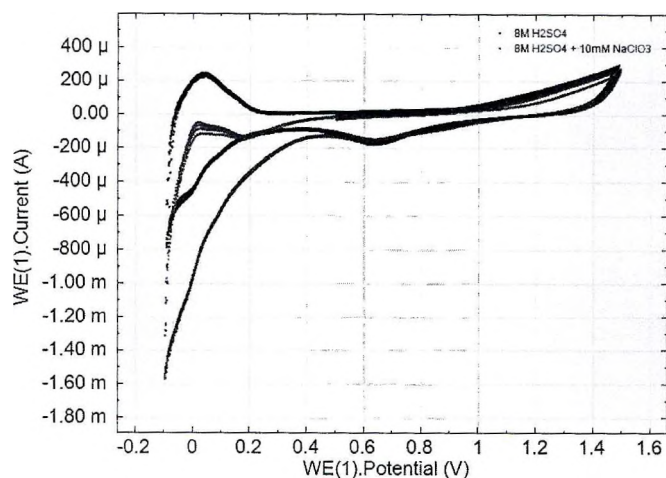


Рис. 9. ЦВА раствора, содержащего 8М H₂SO₄ (черный) и раствора, содержащего 8М H₂SO₄ + 10мМ NaClO₃ (красный). Скорость развёртки 0.5В/с, потенциалы указаны относительно хлоридсеребряного электрода.

Видно, что присутствие в растворе хлорат-аниона приводит к появлению катодного тока на участке от +0.5 до -0.1В. Для проведения электролиза хлората выбрали значение потенциала +0.05В отн. ХСЭ (+0.25 отн. с.в.э.), т.к. при этом потенциале перенапряжение восстановления хлората (и, следовательно, ток) будет максимальным, а вклад параллельного процесса выделения водорода несущественным.

Электролиз сернокислого хлоратного электролита был проведён по методике, чередующей периоды поддержания на электроде потенциала 0.05В в течение 300 секунд с периодами релаксации 120 секунд, во время которых цепь рабочего электрода размыкали и регистрировали его потенциал. Цикл потенциостатирование – релаксация повторяли до тех пор, пока через раствор не будет пропущен заряд Q_{tot} , соответствующий полному преобразованию хлората в хлорид (см. рис. 10). В ходе всего процесса регистрировали потенциал разомкнутой цепи на индикаторном электроде (см. рис. 11). Одновременно с электролизом с помощью спектрофотометра регистрировали спектры оптического поглощения раствора (рис.12).

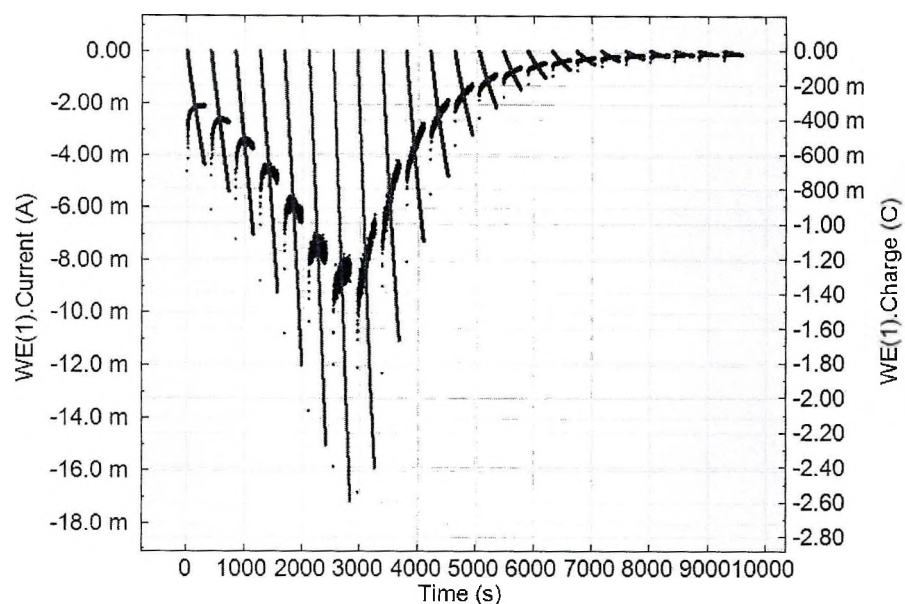


Рис. 10. Зависимости тока (синий, левая ось) и заряда (красный, правая ось) от времени потенциостатического электролиза с релаксацией (300с 0.05В; 120с, ПРЦ) в растворе состава 8М H₂SO₄ 10 мМ NaClO₃.

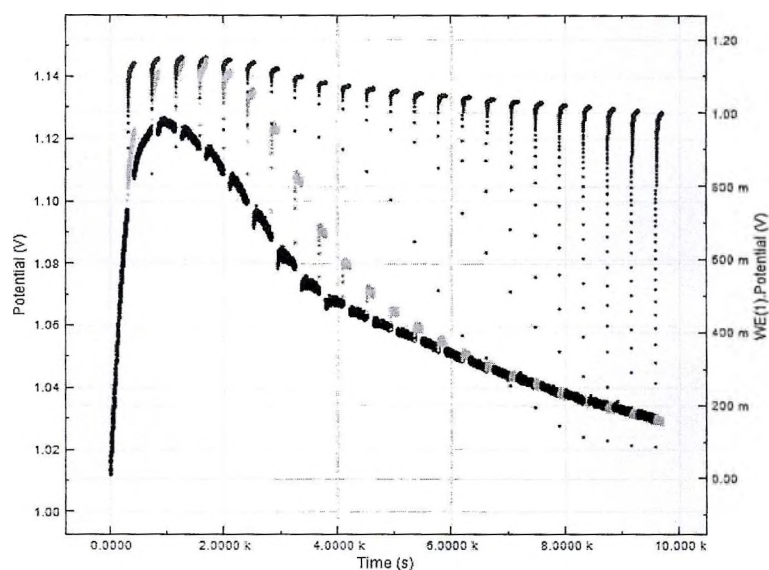


Рис. 11. Зависимости потенциала индикаторного электрода (по левой оси: синий – периоды поляризации, зеленый-периоды релаксации) и рабочего электрода (по правой оси: красный-периоды релаксации, в периоды поляризации его потенциал поддерживался постоянным на уровне 0.05В) от времени электролиза.

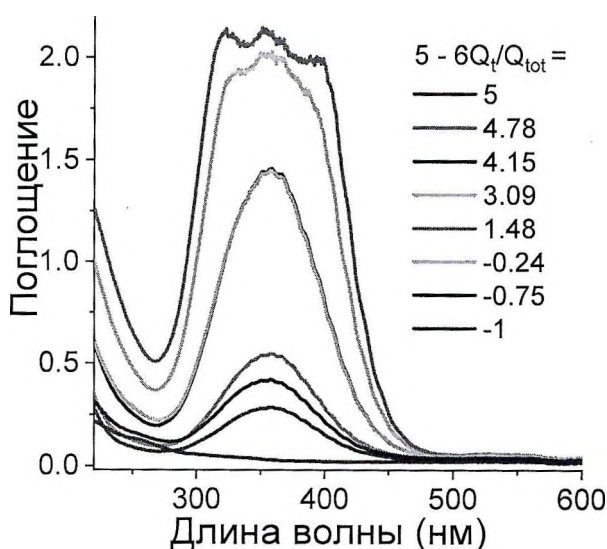


Рис. 12. Спектры раствора исходного состава $8\text{M H}_2\text{SO}_4 + 10\text{mM NaClO}_3$ по мере пропускания заряда. В легенде указана средняя степень окисления атомов хлора в растворе, соответствующая пропусканию через раствор относительного заряда Q_t/Q_{tot} , умноженного на 6 и вычтенного из 5.

Из рис. 12 видно, что по мере пропускания заряда наблюдается рост пика с максимумом при 360 нм, что отвечает накоплению в электролите диоксида хлора. До начала поляризации, когда средняя степень окисления атомов хлора в растворе равна +5, некоторое количество ClO_2 в составе электролита уже присутствует, что связано с разложением хлората в кислоте сразу после смешения при приготовлении электролита. В ходе электролиза рост концентрации ClO_2 в электролите сменяется спадом, так как происходит его восстановление на электроде или в реакции взаимодействия с хлорид-ионом. Максимум содержания диоксида хлора наблюдается при наполовину выработанной концентрации хлората, и приходится на среднюю степень окисления +2, откуда следует, что средняя степень окисления остальных продуктов электровосстановления в ячейке на момент достижения максимума равна нулю, т.е. в растворе содержится молекулярный хлор (в небольшом относительно исходного содержания хлората количестве, т.к. на спектрах отсутствуют признаки полосы поглощения при 323 нм), а также эквивалентное количество соединений хлора в положительных и отрицательных степенях окисления (Cl^- и HClO). В конце электролиза хлорат-анион полностью преобразуется в конечный продукт реакции – хлорид, и средняя степень окисления раствора приближается к -1.

Преобразование хлората происходит через редокс-медиаторный автокаталитический механизм, о чём свидетельствует форма кривой ток – время (рис. 13, красные точки), на которой наблюдается резкий рост тока за счёт нарастания концентрации медиаторной редокс-пары, а затем спад, обусловленный увеличением скорости процесса, ведущим к обеднению приэлектродного слоя по основному компоненту реакции – хлорат-аниону. Согласованность роста тока с ростом концентрации диоксида в процессе поляризации электрода (рис.13, выколотые точки) свидетельствует о том, что

ClO_2 является основным электрохимически активным интермедиатом данного процесса.

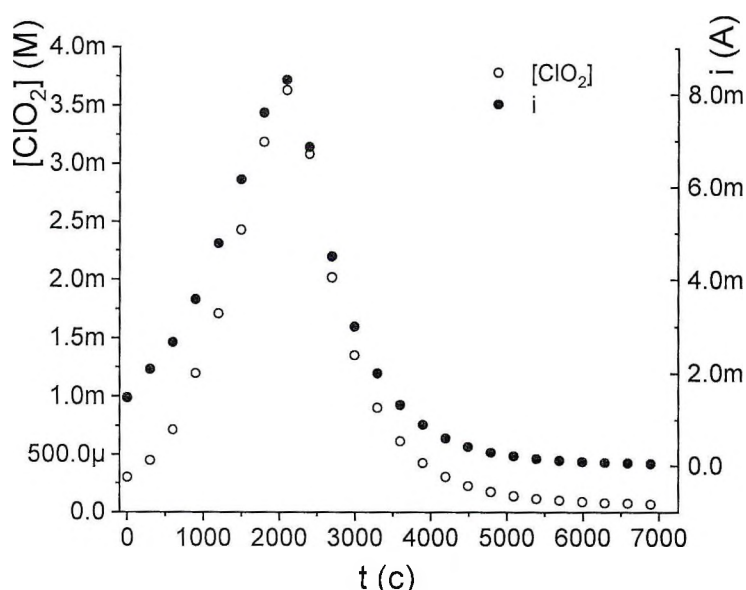


Рис. 13. Зависимость концентрации диоксида хлора (выколотые точки, левая ось) и величины тока (красные точки, правая ось) от времени

Обе эти кривые имеют схожую форму, максимумы их пиков приходятся на один и тот же момент времени, а оба склона экспоненциальной формы имеют сходные величины экспоненциальных факторов. Так как электролиз проводился при потенциале, намного более отрицательном, чем стандартный потенциал пары $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$, составляющий 0,967В отн. ХСЭ, можно предполагать, что проходящий ток по крайней мере в окрестности максимума кривой обусловлен в основном протеканием реакции восстановления ClO_2 по уравнению (11).

Таким образом автокаталитический характер электрохимической реакции в растворах хлората с высоким содержанием кислоты протекает через быструю реакция конпропорционирования:



известную из литературы [24]-[25], которая образует редокс-медиаторный цикл с электродным процессом (11), приводящий (в присутствии избытка хлорат-анионов) к экспоненциальному росту концентраций ClO_2 и HClO_2 .

Заключение

1. На первом этапе исследования сочетанием хроноамперометрии и вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала было подтверждено, что приэлектродный слой в ходе электровосстановления бромат-аниона содержит компоненты редокс-пары бром-бромид, обратимое поведение этой редокс-медиаторной пары наблюдается на платиновом электроде;
2. С использованием экспериментальных данных о стационарных токах электровосстановления бромат-аниона на платиновых микроэлектродах различного радиуса была поставлена и решена обратная кинетическая задача по отысканию транспортных (коэффициентов диффузии) и кинетических (константы скорости реакции) параметров системы. Хорошую сходимость значений константы скорости электровосстановления бромата даёт метод хроноамперометрии, позволяющий вычислять k^0 независимо от трудноопределяемой начальной концентрации брома в растворе;
3. Процесс электровосстановления хлорат-анионов в кислых водных средах также имеет автокаталитические черты, но протекает медленнее, чем броматная реакция. Показано, что хлорат может восстанавливаться по автокаталитическому редокс-медиаторному (ЕС'') механизму, ключевую роль в котором играет диоксид хлора в составе редокс-пары $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$;
4. Благодаря автокаталитическому механизму возможно осуществить почти полное превращение хлоратов и броматов в соответственно хлориды и бромиды за сравнительно короткое время, что открывает перспективу использования электровосстановления этих соединений в качестве катодной реакции в проточных генераторах тока.

Список использованных источников

1. Manthiram A., Fu Y., Su Y. S. In charge of the world: electrochemical energy storage //The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013. – Т. 4. – №. 8. – С. 1295-1297.
2. Weber A. Z. et al. Redox flow batteries: a review //Journal of applied electrochemistry. – 2011. – Т. 41. – С. 1137-1164.
3. Антипов А. Е., Воротынцев М. А. Электровосстановление бромат-аниона на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное исследование процессов ионного транспорта и реакции сопропорционирования //Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – №. 10. – С. 1039-1047.
4. Воротынцев М. А. и др. Электровосстановление бромат-аниона в кислых растворах на неактивном вращающемся дисковом электроде в стационарных условиях. Численное моделирование процесса в условиях избытка бромат-анионов по сравнению с протонами //Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 468. – №. 1. – С. 37-37.
5. Vorotyntsev M. A., Antipov A. E. Bromate electroreduction from acidic solution at spherical microelectrode under steady-state conditions: Theory for the redox-mediator autocatalytic (EC^{''}) mechanism //Electrochimica Acta. – 2017. – Т. 258. – С. 544-553.
6. Modestov A. D. et al. Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: Experimental study //Electrochimica Acta. – 2018. – Т. 259. – С. 655-663.
7. Konev D. V. et al. Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC^{''}) reaction mechanism //Electrochemistry Communications. – 2018. – Т. 86. – С. 76-79.
8. 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. – Т. 173. – С. 779-795.
9. Modestov A. D. et al. A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments //Energy Technology. – 2018. – Т. 6. – №. 2. – С. 242-245.
10. Modestov A. D. et al. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? //Journal of Solid State Electrochemistry. – 2019. – Т. 23. – С. 3075-3088.
11. Kartashova N. V. et al. A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source //Membranes. – 2022. – Т. 12. – №. 12. – С. 1228.
12. Tolmachev Y. 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. – Т. 19. – С. 2711-2722.

13. Konev D. V. et al. Hydrogen-Chlorate Electric Power Source: Feasibility of the Device, Discharge Characteristics and Modes of Operation // *Molecules*. – 2022. – T. 27. – №. 17. – C. 5638.
14. Skrabal A., Schreiner H. Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. – 1934. – T. 65. – C. 213-232.
15. Côrtes C. E. S., Faria R. B. Revisiting the kinetics and mechanism of bromate-bromide reaction // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2001. – T. 12. – C. 775-779.
16. Côrtes C. E. S., Faria R. B. Kinetics and mechanism of bromate– bromide reaction catalyzed by acetate // *Inorganic chemistry*. – 2004. – T. 43. – №. 4. – C. 1395-1402.
17. Schmitz G. Kinetics of the bromate–bromide reaction at high bromide concentrations // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2007. – T. 39. – №. 1. – C. 17-21.
18. Pugh W. The stability of bromic acid and its use for the determination of bromide in bromates and in chlorides // *Transactions of the Royal Society of South Africa*. – 1932. – T. 20. – №. 4. – C. 327-332.
19. Nordstrom D. K. et al. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California // *Environmental Science & Technology*. – 2000. – T. 34. – №. 2. – C. 254-258.
20. 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. – T. 71. – №. 10. – C. 3330-3336.
21. Lenzi F., Rapson W. H. Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO₂ par la réaction chlorure–chlorate // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1968. – T. 46. – №. 6. – C. 979-985.
22. Sant'Anna R. T. P. et al. Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2012. – T. 23. – C. 1543-1550.
23. Д.В. Конеv, А.Е. Антипов, А.Т. Глазков и др. Патент РФ №190893 (2019)
24. Lipsztajn M. Electrolytic protection of chlorine dioxide : пат. 4767510 США. – 1988.
25. Tian M. et al. Preparation of chlorine dioxide by electrocatalytic reduction of sodium chlorate // *Advanced Materials Research*. – 2013. – T. 781. – C. 342-345.

Публикации

Статьи (Web of Science) – 2

1. Goncharova O.A., Glazkov A.T., Lizgina K.V., Piryazev A.A., Koryakin S.L., Konev D.V., Vorotyntsev M.A., Mintsev V.B., Electroreduction of the Bromate Anion on a Microelectrode in Excess Acid: Solution of the Inverse Kinetic Problem // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484, p. 12-15
2. Konev D.V., Goncharova O.A., Tolmachev Yu V., Vorotyntsev M.A., The role of chlorine dioxide in the electroreduction of chlorates at low pH // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2022. V. 58, № 11, p. 978-988

Тезисы докладов – 8

1. Гончарова О.А., Воротынцев М.А., Конев Д.В. Study of the electroreduction of bromate anion by potential step and linear sweep voltammetry // *Book of abstract of 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface*, 111 p. Kraków, Poland, June 6th – 9th, 2021
2. Гончарова О.А. Исследование электровосстановления бромат-аниона в кислых средах в хроноамперометрическом режиме // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»* Москва, 12-23 апреля 2021 года
3. О.А. Гончарова, Д.В. Конев, М.А. Воротынцев Электровосстановление хлорат-аниона в кислой среде. Роль диоксида хлора // *IX Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*, Черноголовка, 20 - 23 июня 2022 года
4. O.A. Goncharova, D.V. Konev, M.A. Vorotyntsev Study of the Electroreduction of Chlorate Anion in Acidic Medium by Chronoammetry and Optical Spectrophotometry // *VII Международная конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения»*, Москва, 18 – 22 ноября 2022 года
5. Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. Электровосстановление хлорат-аниона в кислой среде со спектрофотометрическим операндо контролем эволюции состава католита // *V научно-практическая конференция «Водородная маёвка»*, Мезмай, 26 апреля – 1 мая 2023 года
6. Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. "Хроноамперометрический анализ электровосстановления бромат-аниона в сернокислом растворе" // *XXXV Симпозиум «Современная химическая физика»*, Туапсе, 18 – 28 сентября 2023 года

7. Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. Операндо-анализ состава хлоратного электролита в ходе разряда водородно-хлоратного генератора тока // Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, Москва, 23-27 октября 2023 года
8. Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. Эволюция состава хлоратного католита в процессе функционирования мембранно-электродного блока водородно-хлоратной батареи // VI научно-практическая конференция «Водородная маёвка», Мезмай, 23 – 26 апреля 2024 года