

УДК 544.6

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА НА МИКРОЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ИЗБЫТКЕ КИСЛОТЫ: РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

О. А. Гончарова<sup>1,2</sup>, А. Т. Глазков<sup>1</sup>, К. В. Лизгина<sup>2</sup>, А. А. Пирязев<sup>2</sup>,  
С. Л. Корякин<sup>2</sup>, Д. В. Конев<sup>3,\*</sup>, М. А. Воротынец<sup>1,2,3,4,\*\*</sup>,  
член-корреспондент РАН В. Б. Минцев<sup>2,3</sup>

Поступило 20.07.2018 г.

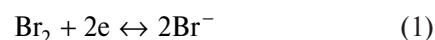
Кислые водные растворы солей бромноватой кислоты — броматы — являются перспективными электролитами для проточных редокс-батарей ввиду их рекордно высокой энергоёмкости и скорости электродных реакций, протекающих в автокаталитическом режиме. В работе проведено сопоставление результатов математического моделирования и экспериментального измерения стационарных токов электровосстановления бромат-аниона в сернокислой среде с использованием набора микроэлектродов различных радиусов. Предложен и апробирован алгоритм решения обратной задачи, позволяющий определять основные транспортные и кинетические параметры процесса.

*Ключевые слова:* электровосстановление броматов, автокатализ, микроэлектрод.

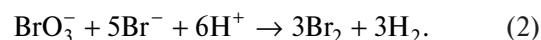
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843294-298>

Пристальное внимание научной общественности к разработке новых электрохимических источников тока в последние десятилетия обусловлено необходимостью повышения эффективности выработки и распределения электроэнергии в сетях различного уровня, в частности с использованием альтернативных источников (ветра и солнца) [1]. Одной из ключевых задач, стоящих на этом пути, является разработка и внедрение долговечных и экономически оправданных накопителей электроэнергии. Наиболее подходящей основой для решения данной задачи по ряду критериев являются проточные редокс-батареи (ПРБ) — перезаряжаемые химические источники тока, использующие жидкие электроактивные среды — окислитель и восстановитель [2]. Недавно в качестве перспективных химических окислителей были предложены броматы и хлораты [3], позволяющие существенно увеличить энергоёмкость проточных батарей. Так, например, при использовании бромата лития (LiBrO<sub>3</sub>) благодаря ше-

стиэлектронному электрохимическому брутто-процессу бромат/бромид и высокой растворимости в воде (до ~ 7 моль/л при 20 °С) удельная энергоёмкость в 10–15 раз превышает таковую для окислителя ванадиевой ПРБ [3, 4]. Однако до недавнего времени возможность использования солей бромноватой кислоты (броматов) в электрохимических источниках тока не рассматривалась по причине крайне замедленного электровосстановления даже с использованием каталитически активных электродов. Несколько лет назад в работе [5] была продемонстрирована возможность использования бромат/бромидной реакции в составе водородно-броматной батареи, в которой высокая скорость электровосстановления броматов реализуется 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



Подходы к математическому моделированию ЕС<sup>o</sup>-механизма, имеющего место при электровосстановлении броматов в кислых средах и представляющего собой автокаталитический цикл из реакций (1), (2), подробно изложены в работах [5–10]. Основной отличительной особенностью такого цикла

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.

<sup>4</sup> Институт молекулярной химии университета Бургундии, Дижон, Франция

\*E-mail: [dkfrvzh@gmail.com](mailto:dkfrvzh@gmail.com)

\*\*E-mail: [mivo2010@yandex.com](mailto:mivo2010@yandex.com)

является возможность накопления в приэлектродном слое компонента редокс-медиаторной пары — молекулярного брома, текущая концентрация которого определяется балансом скоростей его потребления на электроде (1), возникновения в ходе гомогенной реакции (2) и диффузионного отвода в объём раствора.

Следствием такой возможности является существование режимов процесса, в которых плотность тока на гладком электроде достигает нескольких А/см<sup>2</sup>, что создаёт определённые трудности при экспериментальном исследовании данной реакции: во-первых, имеют место значительные падения потенциала в растворе электролита, что искажает форму регистрируемых вольтамперограмм, во-вторых, в объёме измерительной ячейки достаточно быстро накапливается молекулярный бром, что делает невозможным проведение серии измерений в постоянных и воспроизводимых условиях. С точки зрения минимизации указанных факторов наиболее надёжными для экспериментальной проверки модельных приближений и решения обратной кинетической задачи являются результаты, получаемые при электровосстановлении бромата на микроэлектродах.

В настоящей работе поставлена и решена обратная кинетическая задача — определение основных транспортных (коэффициентов диффузии) и кинетических (константы скорости гомогенной химической реакции) характеристик системы для серии экспериментально измеренных стационарных токов восстановления бромата натрия в серноокислых растворах на платиновых микроэлектродах различного радиуса.

Основой для решения обратной задачи послужили экспериментальные данные, полученные в электролитах состава



в присутствии следового количества молекулярного брома. Электролиты готовили растворением твёрдого NaBrO<sub>3</sub> (99%, х.ч., “Sigma Aldrich”, Германия), в водном (тридистиллированная вода) растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%, ч.д.а., “Химмед”, Россия). Электрохимические измерения выполнялись в инертной атмосфере Ar (99,9%, “Линде Газ Рус”, Россия) в стандартной трёхэлектродной ячейке (объём раствора 10 мл) без разделения электродных пространств на потенциостате Autolab 302N (“Metrohm”, Швейцария). В качестве рабочего электрода использовали Pt микроэлектроды (радиус, r<sub>0</sub>: 5; 10; 12,5; 25 и 50 мкм, “Metrohm”). В качестве противоиэлектрода

использовалась платиновая проволока, в качестве электрода сравнения выступал Ag/AgCl электрод с насыщенным раствором KCl. Все приведённые ниже значения потенциала даны относительно этого электрода.

Теоретический расчёт максимальной плотности стационарного тока электровосстановления бромата на микроэлектроде радиуса r<sub>0</sub> основывался на математической модели редокс-медиаторного автокатализа, построенной в работе [8], и сводился к использованию асимптотического решения следующей системы уравнений диффузии для трёх компонентов электродной реакции — бромат и бромид-анионов и молекулярного брома (использованы следующие обозначения концентраций A (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), B (Br<sup>-</sup>) и C (Br<sub>2</sub>)):

$$\begin{aligned} D_A \Delta A(r) &= V(r), \quad D_B \Delta B(r) = 5V(r), \\ D_C \Delta C(r) &= -3V(r) \quad \text{для } r > r_0, \end{aligned} \quad (3)$$

$\Delta = r^2 \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)$ . Здесь стехиометрические коэффициенты (1, 5 и -3) отвечают таковым в реакции (2), а локальная скорость V(r) реакции (2) пропорциональна произведению концентраций A (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и B (Br<sup>-</sup>):

$$V(r) = kA(r)B(r). \quad (4)$$

Константа скорости k зависит от локальной активности ионов водорода в приэлектродном объёме электролита a<sub>H</sub>(r), которую в условиях избытка кислоты можно заменить на объёмное значение этого параметра a<sub>H</sub><sup>0</sup>:

$$k \cong k^0 [a_{\text{H}}^0]^2. \quad (5)$$

На значительном удалении от поверхности электрода концентрации всех компонентов приближаются к объёмным значениям: A(r) → A°, B(r) → 0, C(r) → C°, A° ≫ C° при r → ∞, а на поверхности электрода выполняются условия баланса между плотностью катодного тока j и диффузионными потоками компонентов:

$$\frac{dA}{dr} = 0, \quad D_B \frac{dB}{dr} = -\frac{j}{F}, \quad D_C \frac{dC}{dr} = \frac{j}{2F}, \quad j \geq 0 \quad \text{для } r = r_0.$$

Расчётная процедура [8] подразумевает вычисление максимальной плотности тока j<sub>max</sub><sup>theor</sup> при задании следующего набора параметров: коэффициенты диффузии D<sub>i</sub> и объёмные концентрации компонентов (i = A, B, C), константа скорости k реакции (2) (зависящая от pH раствора) и радиус микроэлектрода r<sub>0</sub>.

Экспериментальные значения этой характеристики j<sub>max</sub><sup>exp</sup> определялись для серии платиновых мик-

роэлектродов с различными радиусами методом стационарной вольтамперометрии, результаты показаны на рис. 1 для одного из микроэлектродов.

Решение обратной кинетической задачи сводилось к поиску величин  $D_i$  и  $k$ , обеспечивающих минимальное расхождение (суммарно для всех использованных электродов) между величинами  $j_{\max}^{\text{theor}}$  [8] и  $j_{\max}^{\text{exp}}$  для каждого из трёх составов электролита с варьируемой концентрацией серной кислоты.

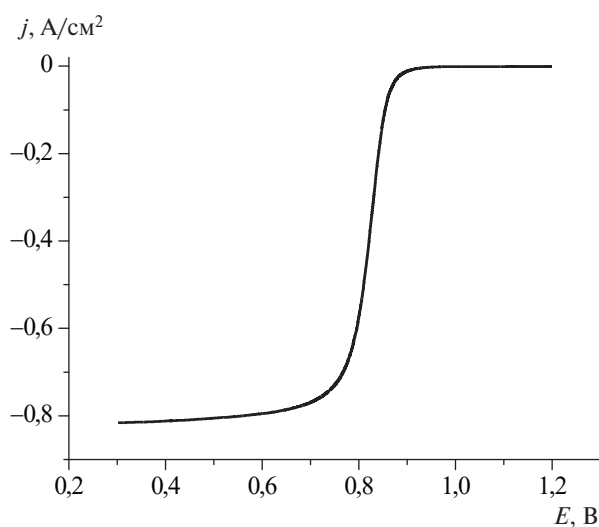
Для уменьшения числа определяемых параметров задачи было введено дополнительное предположение о сохранении величин отношений коэффициентов диффузии компонентов для всех концентраций кислоты, включая нулевую. Эти отношения были вычислены с использованием коэффициентов диффузии бромат-аниона, бромид-аниона и брома в разбавленных водных растворах:

$$\begin{aligned} D_A(\text{H}_2\text{O}) &= 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \\ D_B(\text{H}_2\text{O}) &= 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \\ D_C(\text{H}_2\text{O}) &= 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} [11,12], \end{aligned}$$

что даёт

$$\begin{aligned} D_{BA} &= D_B/D_A = 1,4, \\ D_{CA} &= D_C/D_A = 0,8. \end{aligned}$$

Данное предположение представляется оправданным на основании соотношения Стокса—Эйнштейна, если единственным изменяющимся фактором, влияющим на диффузионный перенос ком-



**Рис. 1.** Стационарная вольтамперограмма электровосстановления бромат-иона на платиновом микроэлектроде диаметром 20 мкм в электролите 0,25 М  $\text{NaBrO}_3 + 4\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

понентов при увеличении концентрации кислоты, является рост вязкости растворов.

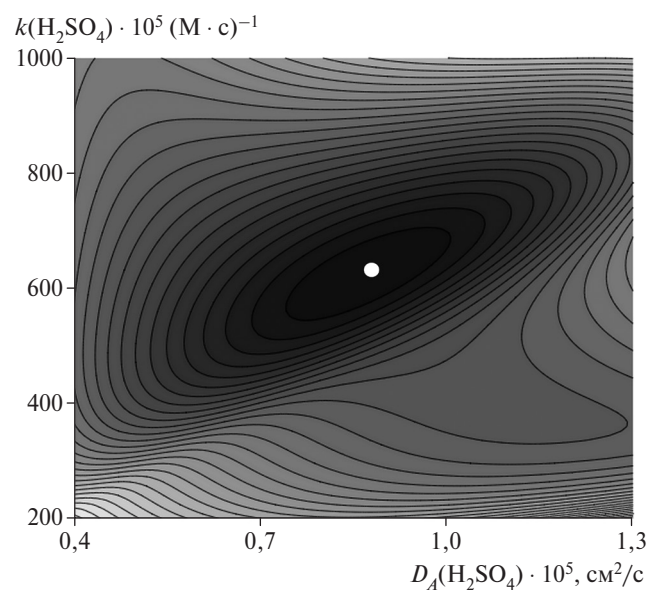
С учётом сделанного допущения задача упростилась до поиска минимума функции

$$F(D_A, k) = \sum_{n=1}^N (j_{\max}^{\text{exp}}(r_{0i}) - j_{\max}^{\text{theor}}(r_{0i}, D_A, k))^2, \quad (6)$$

где суммирование проводится по номерам микроэлектродов, в пространстве двух варьируемых параметров  $D_A(\text{H}_2\text{SO}_4)$  и  $k(\text{H}_2\text{SO}_4)$  для каждого из электролитов с определённым содержанием серной кислоты. Поиск минимума выполняли методом покоординатного спуска с использованием специального расчётного алгоритма. На рис. 2 показан пример его работы для серии измерений в электролите с самой высокой концентрацией серной кислоты.

Набор значений  $D_A(\text{H}_2\text{SO}_4)$  и  $k(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , найденный описанным способом для всех исследованных составов электролита, приведён в табл. 1. Далее для каждой концентрации кислоты с помощью соотношения (5) были рассчитаны значения константы скорости  $k^0$  реакции (2) с использованием метода Питцера [13] для расчёта активностей иона гидроксония в соответствующем растворе (последняя колонка в табл. 1).

На рис. 3 представлены результаты сравнения экспериментальных данных и аналитических пред-



**Рис. 2.** Линии уровня функции  $F(D_A, k)$  в координатах параметров  $D_A(\text{H}_2\text{SO}_4)$  и  $k(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , где повышением интенсивности цвета показано направление убывания её значений. Состав раствора: концентрация бромата  $A^{\circ} = 0,5$  М, концентрация серной кислоты  $H^{\circ} = 4$  М.

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

Концентрация серной кислоты, моль/л	Коэффициент диффузии $\text{BrO}_3^-$ в кислой среде $D_A(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$	Константа скорости реакции (2) $k, (\text{M}\cdot\text{c})^{-1}$	Расчётное значение pH раствора серной кислоты	Константа скорости реакции (2) $k^0, \text{M}^{-3}\cdot\text{c}^{-1}$
2	1,20	23	-0,46	2,8
3	0,83	125	-0,85	2,5
4	0,87	615	-1,15	3,1

сказаний для величины плотности тока  $j_{\text{max}}$  как функции  $r_0$ .

Экспериментальные данные относятся к фиксированной концентрации бромат-аниона 0,5 М при трёх значениях концентрации серной кислоты. Аналитические зависимости рассчитаны согласно [8] для набора параметров, указанных в табл. 1.

Из рис. 3 следует, что эффект автокаталитического ускорения электровосстановления броматов количественно описывается моделью ЕС'' [8], а экспериментальное исследование этого процесса с использованием микроэлектродов позволяет определить константу скорости конпропорционирования с высокой точностью. Следовательно, предложенный в работе подход может быть применён для оценки влияния ионного состава, концентрации и температуры электролита на этот важнейший параметр.

Как видно из значений параметров  $k$  и  $k^0$  в табл. 1, значения  $k$  резко возрастают при увеличе-

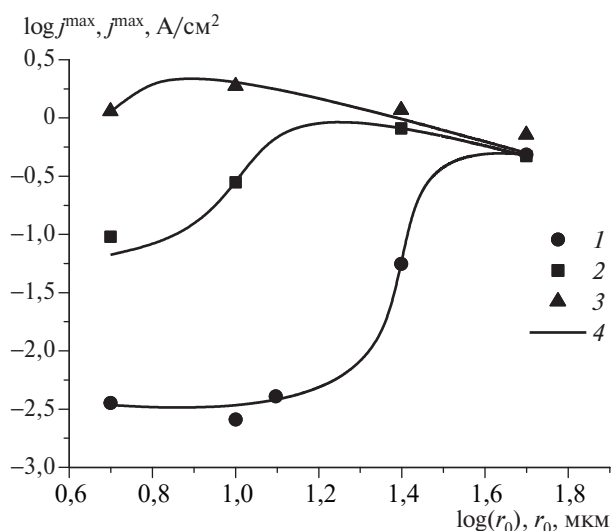
нии концентрации кислоты (в 27 раз при переходе концентрации кислоты от 2 М к 4 М), тогда как соответствующие им величины  $k^0$  не обнаруживают систематической зависимости от pH. Таким образом, это наблюдение также свидетельствует в пользу применимости как автокаталитического механизма процесса на основе реакций (1) и (2) и аналитической теории [8], так и квадратичной зависимости (5) параметра  $k$  от активности протонов в растворе.

В результате проведённых измерений и сопоставления полученных данных с результатами расчётов можно заключить, что приближения, принятые в рамках ЕС''-модели броматного процесса (обратимость редокс-пары бром/бромид, одномерный характер диффузионного переноса, первый порядок реакции конпропорционирования по анионам бромата и бромидата и второй порядок по активности протонов), позволяют не только качественно, но и количественно описывать электровосстановление броматов в кислых средах. Полученные ранее аналитические решения в сочетании с предложенной в работе процедурой обработки экспериментальных данных являются мощным инструментом исследования закономерностей автокаталитических явлений, имеющих место при использовании солей бромноватой кислоты в качестве окислителей проточных батарей, и могут быть использованы для подбора оптимальных условий их функционирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии от 29 сентября 2016 г. № 14.607.21.0143, УИН: RFMEFI60716X0143).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ehsandul K., Pawan K., Sandeep K., Adedeji A.A., Ki-Hyun K.* Solar Energy: Potential and Future Prospects // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. V. 82. P. 894.
2. *Cho K.T., Tucker M.C., Weber A.Z.* A Review of Hydrogen/Halogen Flow Cells // *Energ. Tech.* 2016. V. 4. P. 655.
3. *Tolmachev Y.V., Piatkivskyi A., Ryzhov V.V., Konev D.V., Vorotyntsev M.A.* Energy Cycle Based on



**Рис. 3.** Зависимость максимальной плотности тока  $j_{\text{max}}$  от величины радиуса микроэлектрода  $r_0$  в логарифмических координатах. Точки 1–3 — экспериментальные данные, сплошные линии 4 — предсказания аналитической теории [8] для трёх концентраций кислоты с использованием параметров табл. 1. Параметры: состав раствора: концентрация бромата  $A^\circ = 0,5 \text{ M}$ , концентрация серной кислоты  $H^\circ [\text{M}]$ : 1 — 2, 2 — 3, 3 — 4.



- a High Specific Energy Aqueous Flow Battery and its Potential Use for Fully Electric Vehicles and for Direct Solar-to-Chemical Energy Conversion // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 2711.
4. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E., Konev D.V. Bromate Anion Reduction: Novel Autocatalytic (EC<sup>''</sup>) Mechanism of Electrochemical Processes, Its Implication for Redox Flow Batteries of High Energy and Power Densities // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. DOI: 10.1515/pac-2017-0306.
  5. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electroreduction of Halogen Oxoanions via Autocatalytic Redox Mediation by Halide Anions: Novel EC<sup>''</sup> Mechanism. Theory for Stationary 1D Regime // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 173. P. 779.
  6. Антипов А.Е., Воротынцев М.А. Электровосстановление бромат-аниона на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное исследование процессов ионного транспорта и реакции конпропорционирования // *Электрохимия.* 2016. Т. 52. С. 1039.
  7. Антипов А.Е., Воротынцев М.А., Толмачев Ю.В. и др. Электровосстановление бромат-аниона в кислых растворах на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное моделирование процесса в условиях избытка бромат-аниона по сравнению с протонами // *ДАН.* 2016. Т. 468. № 1. С. 37–43.
  8. 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<sup>''</sup>) Mechanism // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 258. P. 544.
  9. Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E., Petrov M.M., Pichugov R.D., Vorotyntsev M.A. Bromate Electroreduction from Acidic Solution at Spherical Microelectrode under Steady-State Conditions: Theory for the Redox-Mediator Autocatalytic (EC<sup>''</sup>) Mechanism // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 259. P. 655.
  10. Konev D.V., Antipov A.E., Petrov M.M., Shamraeva M.A., Vorotyntsev M.A. Surprising Dependence of the Current Density of Bromate Electroreduction on the Microelectrode Radius as Manifestation of the Autocatalytic Redox-Cycle (EC<sup>''</sup>) Reaction Mechanism // *Electrochem. Comm.* 2018. V. 86. P. 76.
  11. Bruno T.J., Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 97th ed. Boca Raton (FL): CRC Press, 2015.
  12. Cussler E.L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems.* 2nd ed. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 1997.
  13. Nordstrom D.K., Alpers C.N., Ptacek C.J., Blowes D.W. Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. № 2. P. 254–258.

## ELECTROREDUCTION OF THE BROMATE ANION ON A MICROELECTRODE IN EXCESS ACID: SOLUTION OF THE INVERSE KINETIC PROBLEM

O. A. Goncharova, A. T. Glazkov, K. V. Lizgina,  
A. A. Piryazev, S. L. Koryakin, D.V. Konev, M. A. Vorotyntsev,  
Corresponding Member of the RAS V. B. Mintsev

Received July 20, 2018

Acidic aqueous solutions of bromic acid salts (bromates) are promising electrolytes for redox flow batteries due to their record high power capacity and the rate of electrode reactions proceeding in the autocatalytic regime. The paper gives a comparison of the results of mathematical modeling and experimental measurements of steady-state currents of bromate anion electroreduction in sulfuric acid medium on microelectrodes of various radii. An algorithm of solving the inverse problem suitable for determination of the key transport and kinetic process parameters was proposed and tested.

*Keywords:* electroreduction of bromates, autocatalysis, microelectrode.