

ISSN 0424-8570

Том 60, Номер 12

Декабрь 2024

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 12, 2024

Спецвыпуск “Электрохимия-2023”, часть 3

Статьи участников Всероссийской конференции “Электрохимия-2023” (Москва, 23–26 октября 2023 года)

Синтез катализаторов Pt(WC) для реакции электрохимического выделения водорода методом нанесения платины в условиях разомкнутой цепи

Д. А. Ханин, В. В. Кузнецов, Д. Д. Махно, В. В. Душик, Е. А. Рубан

807

Морфологические и структурные аспекты электрохимического катализа реакции восстановления кислорода кобальтовым комплексом пектата натрия

*П. Я. Эндерс, Э. М. Лебедева, Г. Р. Низамеева, Р. Р. Гайнуллин, С. Т. Минзанова,
Э. И. Галеева, Ж. В. Межевич, Е. С. Нефедьев, К. В. Холин, М. К. Кадиров*

820

Исследование свойств разупорядоченных углеродов и графита методами спектроскопии электрохимического импеданса.

Анализ функций распределения времен релаксации

Д. В. Колосницын, Е. В. Кузьмина, Н. В. Егорова, В. С. Колосницын

826

Электрохимические преобразователи энергии в системах децентрализованного энергоснабжения

С. И. Нефедкин, Я. В. Исаев, В. Д. Михневич, В. Е. Елецких, М. А. Климова

841

Характеристики заряд-разрядного цикла водородно-бромной батареи с катодом $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ на титановом войлоке в режиме полного использования емкости

*Н. В. Романова, Д. В. Конев, Д. С. Муратов, Е. А. Рубан,
Д. О. Толстель, М. З. Галин, В. В. Кузнецов, М. А. Воротынцев*

855

Регулярные статьи

Прохождение тока через систему электрод – мембрана – раствор.

Часть 2: стационарный диффузионно-миграционный ток. Тернарный электролит

М. А. Воротынцев, П. А. Задер

869

CONTENTS

Vol. 60, No 12, 2024

Special issue “Electrochemistry-2023”, part 3

Articles by participants of the All-Russian conference “Electrochemistry-2023” (Moscow, October 23–26, 2023)

Synthesis of Pt(WC) Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction (HER)
by Platinum Deposition under Open Circuit Conditions

D. A. Khanin, V. V. Kuznetsov, D. D. Makhno, V. V. Dushik, E. A. Ruban

807

Morphological and Structural Aspects of Electrochemical Catalysis
of the Reaction of Oxygen Reduction by the Cobalt Complex of Sodium Pectate

*P. Ya. Enders, E. M. Lebedeva, G. R. Nizameeva, R. R. Gainullin,
S. T. Minzanova, E. I. Galeeva, Zh. V. Mezhevich, E. S. Nefedev,
K. V. Kholin, M. K. Kadirov*

820

Investigation of the Properties of Soft Carbons and Graphite by Electrochemical
Impedance Spectroscopy. Analysis of the Distribution Function of Relaxation Times

D. V. Kolosnitsyn, E. V. Kuzmina, N. V. Egorova, V. S. Kolosnitsyn

826

Electrochemical Energy Converters in Decentralized Power Systems

*S. I. Nefedkin, Ya. V. Isaev, V. D. Mikhnevich,
V. E. Yeletsky, M. A. Klimova*

841

Characteristics of the Charge-Discharge Cycle of a Hydrogen-Bromine Battery
with an $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ Cathode on a Titanium Felt in the Full Capacity Utilization Mode

*N. V. Romanova, D. V. Konev, D. S. Muratov, E. A. Ruban,
D. O. Tolstel, M.Z. Galin, V. V. Kuznetsov, M. A. Vorotyntsev*

855

Regular articles

Current Passage across the Electrode/Membrane/Solution System.
Part 2: Steady-State Diffusion-Migration Current. Ternary Electrolyte

M. A. Vorotyntsev, P. A. Zader

869

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt(WC) ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ НАНЕСЕНИЯ ПЛАТИНЫ В УСЛОВИЯХ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ¹

© 2024 г. Д. А. Ханин^a, В. В. Кузнецов^{b, c, *}, Д. Д. Махно^b,
В. В. Душик^c, Е. А Рубан^{b, c, d}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^dФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

* e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 12.07.2024 г.

Pt(WC_{1-x})/Cu-электроды получены осаждением платины на поверхность карбидов вольфрама в условиях отсутствия внешней поляризации. Слой карбидов вольфрама толщиной ~20 мкм был предварительно сформирован на поверхности медных пластин термолизом газовой смеси WF₆ + H₂ + C₃H₈. В процессе бестокового осаждения на поверхности карбидов вольфрама происходило образование наночастиц платины. Источником электронов для восстановления соединений Pt(II) служило окисление поверхностных слоев карбидов вольфрама. Морфология полученных электродов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), химический состав поверхностных слоев – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), а фазовый состав – рентгенофазовым анализом (РФА). Нанесение небольших количеств платины (0.002–0.24 мг Pt/см² геометрической поверхности электрода) приводило к значительному ускорению реакции электрохимического выделения водорода (РВВ). Для образца с загрузкой платины 0.24 мг/см² каталитическая активность приближалась к активности Pt/Pt-электрода. Определены вольт-амперные характеристики РВВ на полученных Pt(WC_{1-x})/Cu-электродах и высказано предположение, что выделение водорода протекает на каталитически активных наночастицах платины.

Ключевые слова: реакция электрохимического выделения водорода, карбиды вольфрама, катализаторы, бестоковое осаждение, платина

DOI: 10.31857/S0424857024120011, EDN: NNJOBA

SYNTHESIS OF Pt(WC) CATALYSTS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION (HER) BY PLATINUM DEPOSITION UNDER OPEN CIRCUIT CONDITIONS²

© 2024 D. A. Khanin^a, V. V. Kuznetsov^{b, c, *}, D. D. Makhno^b,
V. V. Dushik^c, and E. A. Ruban^{b, c, d}

^aNational Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia

^bD.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

^cA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

^dFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

* e-mail: vitkuzn1@mail.ru

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

Pt(WC_{1-x})/Cu electrodes were obtained by deposition of platinum onto the surface of tungsten carbides under open circuit conditions. A tungsten carbide layer with a thickness of *ca.* 20 μm was pre-formed on the surface of copper plates by thermolysis of a gas mixture WF₆ + H₂ + C₃H₈. During the deposition process, platinum nanoparticles are formed on the surface of tungsten carbides. The source of electrons for the reduction of Pt(II) species is the oxidation of tungsten carbides surface layers. The morphology of the prepared electrodes was studied by scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition of the surface layers by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the phase composition by X-ray phase analysis (XRD). The deposition of small amounts of platinum (0.002–0.24 mg Pt/cm² of the geometric electrode surface) resulted in a significant increase in the hydrogen evolution reaction (HER) rate. The catalytic activity for the sample with 0.24 mg/cm² platinum loading approached that of the Pt/Pt electrode. The voltammetric characteristics of the HER on the obtained Pt(WC_{1-x})/Cu electrodes were determined, and it was assumed that hydrogen evolution proceeds on catalytically active platinum nanoparticles.

Keywords: electrochemical hydrogen evolution reaction (HER), tungsten carbides, catalysts, currentless deposition, platinum

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых катализаторов электродных реакций и совершенствование методов их изготовления — одна из важных проблем современной электрохимии [1, 2]. К электродам-катализаторам предъявляют следующие требования: 1) высокая катализическая активность в целевой реакции; 2) стабильность в условиях эксплуатации; 3) простота и воспроизводимость метода синтеза; 4) относительно невысокая стоимость.

В последнее время в связи с исчерпанием традиционных источников энергии и возрастающими экологическими проблемами возрастаёт интерес к совершенствованию электролитического метода получения особо чистого водорода, необходимого для устойчивой работы низкотемпературных электрохимических генераторов [3–5]. Основное (до 95%) количество водорода получают паровым реформингом метана. Образующийся при этом газ неизбежно содержит примесьmonoоксида углерода, которая вызывает отравление катализаторов низкотемпературных топливных элементов. На сегодняшний день на долю электролитического водорода приходится всего ~4% от его мирового производства [6], что прежде всего связано с высокими затратами энергии на электролиз. В этой связи важное значение приобретает поиск путей уменьшения напряжения на электролизере [7, 8], одним из способов осуществления которого является снижение перенапряжения протекающих на электроде реакций [9]. Большие надежды возлагаются также на реализацию комбинированного фотоэлектрохимического метода получения водорода [10–13].

Наилучшим катализатором реакции электрохимического выделения водорода (**PВВ**) является платина [14], но дефицитность и дороговизна заставляют искать возможности снижения ее по-

требления. Для достижения этой цели несомненный интерес представляют композитные электродные материалы, в которых микроколичества платины диспергированы по поверхности носителя [15]. В качестве носителя катализатора традиционно используются углеродсодержащие материалы [1, 16, 17], чаще всего — турбостратный углерод, например сажа XC-72 [17].

Альтернативой турбостратному углероду могли бы быть двумерные углеродные материалы на основе графена [18, 19], однако их синтез сложен и включает несколько стадий. Неуглеродные носители катализаторов в основном представлены оксидами и карбидами металлов [20, 21]; также перспективно использование нитридов [22]. Высокая катализическая активность композитов, содержащих карбид переходного металла и платину, во многом определяется подобием электронной структуры и, в частности, плотности *d*-электронных состояний карбида переходного металла и платины [23]. Карбид вольфрама WC, обладающий высокими каталитической активностью и коррозионной устойчивостью [24–27], считается одним из наиболее перспективных носителей для электрокатализаторов РВВ.

Разработка оптимальных методов нанесения наночастиц платины — одна из важных задач, которая должна быть решена при разработке новых электродных материалов. Существенным недостатком катализаторов с карбидной подложкой является относительно низкая удельная площадь поверхности каталитически активного компонента [20]. Одним из наиболее практически осуществимых и перспективных методов модификации поверхности микроколичествами платиновых металлов является их осаждение в условиях разомкнутой цепи с использованием окислительно-восстановительной реакции

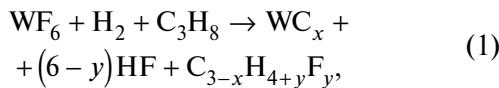
между материалом подложки и раствором, содержащим растворимые соединения благородных металлов [28–31]. Если образующиеся слои платинового металла имеют высокое сродство к материалу подложки, бестоковое осаждение (“гальваническое вытеснение”) приводит к получению катализаторов со структурой “оболочка-ядро” [32, 33]. В случае использования в качестве носителя для катализатора оксидов металлов или металлов, поверхность которых покрыта слоем оксидов, образуются системы, в которых наночастицы благородного металла распределены по поверхности субстрата [34].

В [35, 36] нами была показана перспективность использования карбидов переходных элементов V периода (Mo_2C , ZrC , NbC) для создания платиново-карбидных катализаторов РВВ методом осаждения платины в условиях разомкнутой цепи. Полученные электроды проявили высокую катализическую активность в РВВ в кислых средах. Представляло интерес получить катализаторы РВВ на каталитически активной подложке карбида вольфрама, чтобы оценить их применимость в качестве катодов в процессе электрохимического получения водорода. Для создания равномерных и беспористых слоев карбида вольфрама в этой работе был применен метод химического осаждения из газовой фазы, содержащей фторид вольфрама(VI) и пропан [37, 38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение слоя карбидов вольфрама осаждением из газовой фазы и его характеристизация

Слои карбида вольфрама были нанесены из газовой фазы, содержащей гексафторид вольфрама, водород и пропан [38]. Схема реакций, протекающих при термическом разложении газовой смеси и приводящих к образованию химической связи W–C, может быть записана следующим образом:



где $\text{C}_{3-x}\text{H}_{4+y}\text{F}_y$ – общая формула продуктов распада пропана во фторидсодержащей среде. Задавая соотношения исходных реагентов, можно получать карбиды вольфрама различной стехиометрии, а также их смеси.

Схема установки для осаждения покрытий представлена на рис. 1, доп. материалы. Смесь гексафторида вольфрама, водорода и пропана в заданном регуляторами расхода газа (РРГ) объемном соотношении поступает в реактор с горя-

чей стенкой, на которой при заданных давлении и температуре протекает образование карбидов вольфрама. Нанесение покрытий проводили в следующих рабочих условиях: соотношение расходов газов $Q(\text{WF}_6)$: $Q(\text{H}_2)$: $Q(\text{C}_3\text{H}_8) = 1:3:6$, общее абсолютное давление в установке – 50 мбар, температура – 600 °C. Побочные газообразные продукты реакции удаляли из реактора вакуумным насосом и утилизировали в щелочном растворе. В условиях неглубокого вакуума получаемые покрытия имели нанокристаллическое строение.

Атомная доля углерода в полученных осаждением из газовой фазы покрытиях, определенная по результатам микрорентгеноспектрального анализа, составляла 0.35–0.40. Ранее [38] было установлено, что в результате химического осаждения из газовой фазы образуется метастабильная кубическая $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ -фаза, обладающая широкой областью гомогенности [39]. Слои карбидов вольфрама наносили на поверхность медных пластин площадью 4 и 10 cm^2 . Средняя толщина нанесенного слоя карбидов составила ~20 мкм. $\text{WC}_{1-x}/\text{Cu}$ -пластины площадью 10 cm^2 использовали для синтеза катализаторов с относительно небольшим содержанием платины, что соответствовало времени бестокового осаждения 5–30 мин. В этом случае для электродов с $S_{\text{геом}} = 4 \text{ см}^2$ не удавалось определить *EASA* с достаточной точностью.

Морфология поверхности слоя карбидов вольфрама была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Thermo Fisher Scientific Quattro S (Thermo Fisher Scientific Brno s. r. o., Чешская республика), который был оснащен приставкой Bruker SDD (Bruker, США) с дисперсией по энергиям. Изображения были получены в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 2–30 кВ, значения тока изменялись в пределах 27 пА–200 мкА. В результате исследования был сделан вывод, что в процессе осаждения из газовой фазы на поверхности меди были сформированы равномерные слои карбидов вольфрама, в которых отсутствовали сквозные трещины (рис. 2, доп. материалы).

Фазовый состав полученных покрытий был определен рентгенофазовым методом с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker, США, геометрия Брэгга-Брентано на отражение, детектор с дисперсией по энергиям LYNXEYE XE, CuK_α -излучение $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). На полученной дифрактограмме видны широкие рефлексы, соответствующие фазе WC_{1-x} (рис. 1, [40, 41]). Сильное уширение рефлексов WC_{1-x} связано с наноструктурированным состоянием

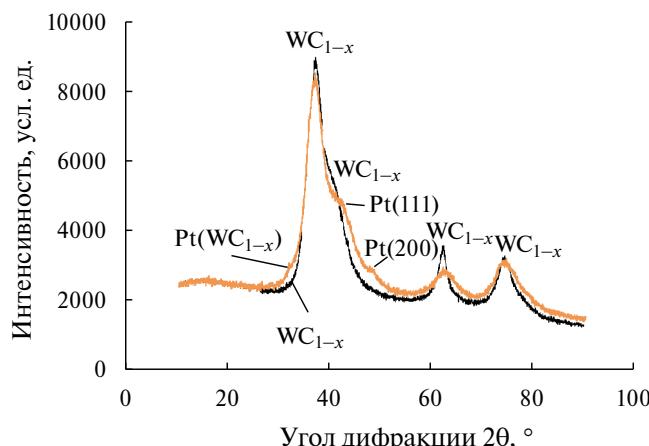


Рис. 1. Дифрактограммы WC_{1-x} -покрытия после осаждения из газовой фазы и $Pt(WC_{1-x})$ -композита после нанесения платины методом бестокового осаждения в течение 30 мин. CuK_{α} -излучение.

полученного карбида [38], средний размер зерна которого не превышает 5 нм. Рефлексы, соответствующие медной подложке, практически не проявляются, что свидетельствует о достаточной толщине карбидного покрытия.

РФЭ-спектры поверхностных слоев электродов регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, ФРГ). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мбар, источником излучения служил Mg-анод (энергия излучения – 1253.6 эВ). Энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ.

Спектрометр калибровали по линиям Au $4f_{7/2}$ и Cu $2p_{3/2}$, энергии которых принимались равными 84.0 и 932.6 эВ соответственно. Для учета зарядки образцов положение РФЭ-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных загрязнений, соответствующему примесям из атмосферы, энергия связи которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили в программе Origin® 9.1 после вычитания фона, определенного по методу Ширли [42]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Для деконволюции спектров использовали функцию псевдо-Войта (Pseudo-Voight 1).

Нанесение микролитиев платины методом бестокового осаждения (“гальванического вытеснения”)

Нанесение платины на поверхность WC_{1-x}/Cu -электродов осуществляли из раствора, содержащего 0.01 М K_2PtCl_4 в 0.5 М H_2SO_4 при 22 ± 2 °С. Тетрахлороплатинат(II) калия получали из тетрахлороплатината(IV) калия восстановлением сульфатом гидразиния [43]. Полученную

таким способом соль платины дополнительной очистке не подвергали. Предпочтительность использования соединений Pt(II) по сравнению с комплексами Pt(IV) вызвана их меньшей кинетической инертностью [44]. Кроме того, в случае использования солей Pt(IV) для синтеза катализаторов возможно их неполное восстановление, приводящее к накоплению соединений Pt(II) в растворе и нерациональному расходу благородного металла.

Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (Milli-Q, $R > 18.2$ МОм см, $TOC < 3$ ppb). Для регулирования количества нанесенной платины время осаждения варьировали в пределах 5–120 мин. Перед проведением бестокового осаждения через раствор пропускали аргон “ос.ч.” в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. В процессе осаждения платины записывали транзистор бестокового потенциала¹, который измеряли относительно обратимого водородного Pt/Pt-электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Массу осажденной платины определяли после растворения полученных материалов в “царской водке” методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, США).

Поляризационные измерения проводили с использованием цифрового потенциостата IPC-Pro (Volta, Россия) в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Электрохимически активную поверхность платины (EASA) определяли по величине заряда, затраченного на десорбцию монослоя монооксида углерода [45, 46]. Накопление монослоя CO проводили в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциале 0.3 В, пропуская через него оксид углерода(II) в течение 10 мин. Затем для удаления растворенного CO через рабочий раствор пропускали аргон “ос.ч.” в течение 20 мин, после чего потенциал рабочего электрода сканировали в анодном направлении со скоростью 5 мВ/с.

EASA платины была также определена независимым методом по величине заряда, затрачиваемого на десорбцию монослоя адсорбированных атомов меди. Препарат пентагидрата сульфата меди(II) был предварительно перекристаллизован из водного раствора. Исследуемый электрод поляризовали в деаэрированном 0.5 М растворе H_2SO_4 при $E = 0.3$ В, после чего к нему добавляли раствор сульфата меди(II) в 0.5 М H_2SO_4 в таком

¹ Все значения электродных потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, если не оговорено иное.

количество, чтобы в рабочей части ячейки образовался раствор $0.01 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Накопление монослоя адсорбированных атомов меди проводили в течение 120 с, после чего потенциал рабочего электрода разворачивали в анодном направлении со скоростью 50 мВ/с.

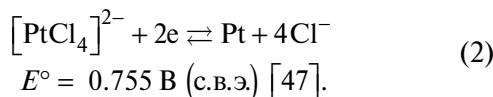
Определение катализитической активности электродов в РВВ

Электрокатализическую активность Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов в реакции выделения водорода определяли в 0.5 М растворе серной кислоты в потенциостатических условиях; в качестве ее критерия использовалась величина катодной плотности тока при данном потенциале, которая была отнесена к геометрической площади поверхности электрода, *EASA* (Pt) и массе платины. Потенциал рабочего электрода задавали относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. За критерий стационарности принимали изменение тока, протекающего через исследуемый электрод, менее чем на 2% за минуту. Для оценки возможности практического применения разработанных электродов важна стабильность их работы в гальваностатических условиях в течение длительного времени. По этой причине ряд экспериментов был проведен в гальваностатических условиях.

Омическая составляющая падения потенциала в слое раствора между кончиком капилляра Луггина–Габера и рабочим электродом была определена по кривым спада потенциала при разрыве цепи и учтена в результатах работы. Данные о электрокатализической активности Pt(WC_{1-x}) были сопоставлены с Pt/Pt-электродом, для изготовления которого проводили электроосаждение платины в потенциостатических условиях ($E = 0.25 \text{ В}$) из предварительно деаэрированного 2%-ного раствора H₂PtCl₆ в течение 15 мин на поверхность гладкого платинового электрода ($S_{\text{тесм}} = 1 \text{ см}^2, f \approx 2-4$). Раствор, используемый для нанесения платины, не содержал соединений свинца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления тетрахлороплатинат(II)-ионов с образованием платины имеет достаточно положительное значение:



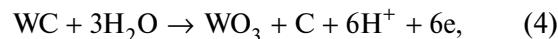
Это определяет возможность осаждения платины по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи при наличии

соответствующего восстановителя. Отметим, что равновесный потенциал полуреакции (1):

$$E_{\left[\text{PtCl}_4^{2-} / \text{Pt}\right]} = E_{\left[\text{PtCl}_4^{2-} / \text{Pt}\right]} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a\left[\text{PtCl}_4^{2-}\right]}{a^4(\text{Cl}^-)} \quad (3)$$

в растворах, применяющихся для осаждения платины, имеет еще более положительное значение, поскольку активность хлорид-ионов в них существенно меньше единицы.

Согласно диаграммам Пурбе (рис. 3, доп. материалы), окисление вольфрама хлоридными комплексами Pt(II) термодинамически возможно, причем наиболее вероятным продуктом реакции является гидратированный оксид вольфрама WO₃·nH₂O [48]. Окисление карбидов вольфрама может протекать как с образованием аморфного углерода, так и оксида углерода(IV):



Стандартные потенциалы полуреакций (4) и (5) были рассчитаны по термодинамическим данным веществ

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{WC}_{\text{к, гекс}}) &= -39.493 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{WO}_{3\text{к, трикл}}) &= -763.864 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{H}_2\text{O}_*) &= -237.245 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{CO}_2) &= -394.379 \text{ кДж/моль [49]} \end{aligned}$$

и составили $-0.022 \text{ В (с. в. э.)}$ и $0.070 \text{ В (с. в. э.)}$ соответственно. Следовательно, движущая сила окислительно-восстановительной реакции окисления карбида вольфрама соединениями Pt(II) в растворе достаточно велика. Однако карбид вольфрама склонен к пассивации в кислых растворах при смещении потенциала в положительную сторону от стационарного значения, а скорость его анодного растворения в ~ 10 раз меньше по сравнению с металлическим вольфрамом [50]. По этой причине окисление карбида вольфрама начинается при потенциалах существенно положительнее равновесного.

При приведении WC_{1-x}/Cu-электрода в контакт с раствором, содержащим K₂PtCl₄, происходит быстрый рост потенциала разомкнутой цепи в положительную сторону (рис. 2), вызванный протеканием на его поверхности сопряженных реакций восстановления платины (2) и окисления карбидов вольфрама (4), (5). Наночастицы платины фиксируются на СЭМ-изображениях поверхности полученных электродов (рис. 4, доп. материалы). При большом увеличении видно, что кластеры платины состоят из большого количества сросшихся наночастиц (рис. 3).

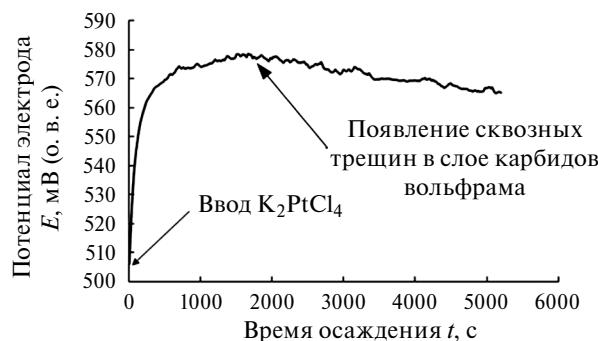


Рис. 2. Транзистент бестокового потенциала, зафиксированный при осаждении платины на поверхность карбидов вольфрама. См. комментарии в тексте.

Результаты определения массы осажденной платины в зависимости от времени осаждения представлены в табл. 1.

Восстановление платины до металлического состояния подтверждается спектрами РФЭС высокого разрешения Pt 4f (рис. 4). Небольшое количество PtO, по-видимому, образуется в результате контакта образцов с атмосферным воздухом после осаждения платины.

Теоретически осаждение платины может сопровождаться переходом растворимых соединений вольфрама в раствор, что может быть выражено следующим уравнением:

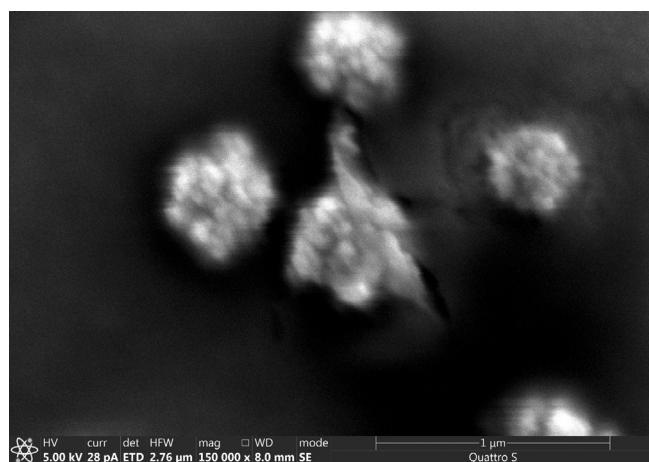
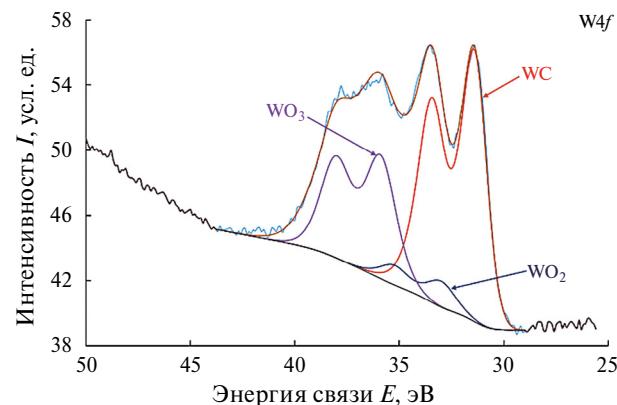
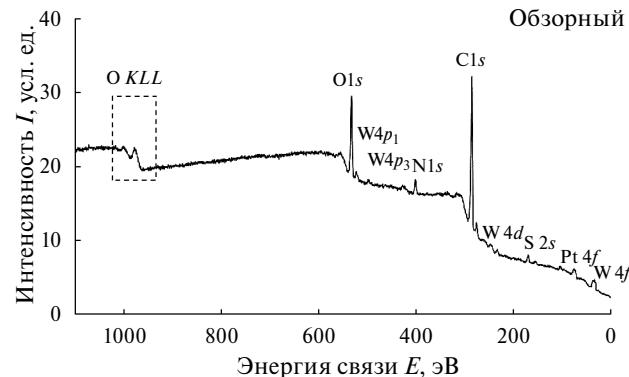
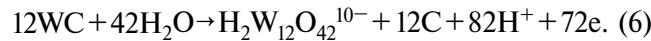


Рис. 3. Частицы платины на поверхности $\text{WC}_{1-x}/\text{Cu}$ -электрода, полученного методом осаждения платины в условиях отсутствия внешней поляризации. Время бестокового осаждения – 10 мин.

Таблица 1. Зависимость массы нанесенной платины от времени осаждения

Время осаждения <i>t</i> , мин	Масса платины на единицу геометрической поверхности электрода, мкг/см ²
5	2.2
10	7.2
30	25.1
60	136.2
120	244.0

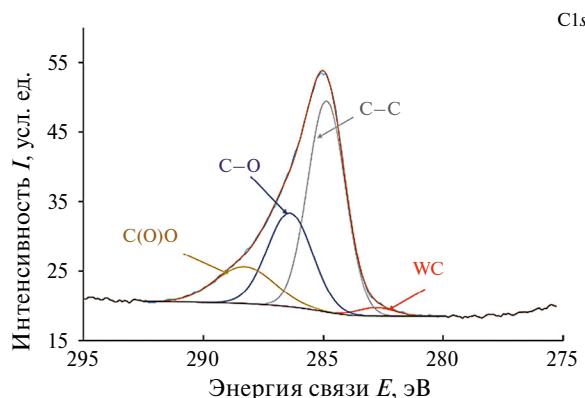
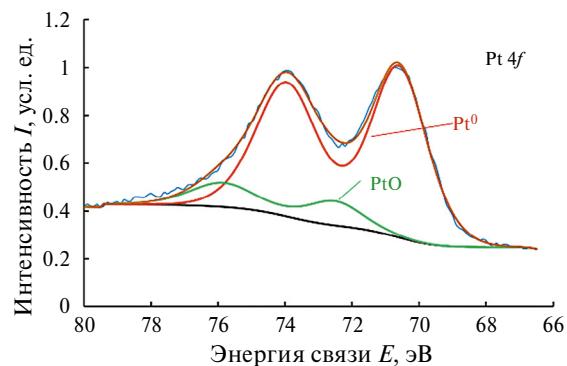


Рис. 4. РФЭ-спектры поверхностных слоев Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов: обзорный, Pt 4f, W 4f и C 1s. MgK_α -излучение.

Однако, как показал химический анализ раствора K_2PtCl_4 после осаждения платины (120 мин, $V=10$ мл, $S_{\text{геом}}=4\text{ см}^2$), количество растворимых соединений вольфрама в нем очень невелико и составляет ~ 10 мкг, что намного меньше по сравнению с массой осажденной платины (см. табл. 1). Следовательно, окисление карбидов вольфрама в основном происходит с образованием его оксидов по реакциям (4), (5), в то время как реакция (6) протекает в незначительной степени.

Параметры спектров РФЭС высокого разрешения Pt 4f и W 4f приведены в табл. 2; литературные данные, использовавшиеся для сопоставления, были взяты из электронной базы данных [51]. Следует отметить, что точное положение линии на спектре РФЭС высокого разрешения зависит от степени окисления платины, размера ее нанокластеров и их химического окружения [52]; учет этих факторов важен для гетерогенного катализа и может быть ключом к объяснению высокой катализитической активности катализаторов. Возможно, некоторый сдвиг положения линии Pt 4f_{7/2} в сторону меньших энергий связи (табл. 2) косвенно свидетельствует о ее высокой катализитической активности.

Деконволюция спектра Pt 4f проведена в предположении наличия на поверхности электрода Pt и PtO. На самом деле, состав поверхностных оксидов платины, образовавшихся в результате контакта образца с атмосферным воздухом, может быть более сложным, о чем может свидетельствовать небольшая разница (0.4 эВ) в значении полуширины пиков, соответствующих Pt и PtO, вызванная возможным наличием других минорных пиков на спектре. Отметим, что точное определение состава поверхностных оксидов платины выходило за рамки данной работы, поскольку в условиях РВВ поверхностные оксиды платины будут восстановлены.

На поверхности образца фиксируются оксиды вольфрама, из которых преобладает WO_3 ,

что подтверждает правомерность вывода о преимущественном маршруте окисления карбida вольфрама по реакциям (4) и (5), заметны также значительные количества непрореагировавшего карбida вольфрама. Углерод на поверхности образца присутствует как в неокисленном (WC), так и в окисленных (C—O, C(O)O) состояниях. C—C-связи содержатся в молекулах адсорбированных из воздуха органических загрязнителей. Учитывая высокое значение коэффициента прилипания углерода на платине, наличие таких загрязнителей в образцах, подвергаемых исследованиям *ex situ*, неизбежно.

Растворение карбida вольфрама по реакции (6) может приводить к появлению сквозных трещин в его слое до медной подложки, которые были обнаружены при осаждении платины в течение 60 и 120 мин (см. рис. 4, доп. материалы). Для образцов с меньшим временем выдержки медь не была обнаружена ни на энергодисперсионных спектрах (рис. 4, доп. материалы), ни на спектрах РФЭС (рис. 4). По-видимому, появление сквозных трещин соответствует смещению бестокового потенциала на транзиентах осаждения в отрицательную сторону, которое происходит через ~ 2000 с после начала проведения процесса (см. рис. 2). Растворение меди в трещинах осадка



создает новую гальваническую пару (реакции (2) и (7)), что вызывает осаждение дополнительного количества платины и влияет на величину компромиссного потенциала. Отметим, что, поскольку в дальнейшем планировалось использование полученных электродов в РВВ, которая протекает при $E < 0$ В, то появление сквозных трещин не является критичным: медь ($E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34$ В (с. в. э.)) термодинамически устойчива в области потенциалов выделения водорода. Однако образование сквозных трещин делает невозможной работу электродов в области положительных потенциалов, например для катализа реакций ионизации

Таблица 2. Параметры РФЭС линий Pt 4f и W 4f

Соединение	Максимум линии 4f _{7/2} , эВ	Разница энергий между компонентами дублета $E(4f_{5/2}) - E(4f_{7/2})$, эВ	Полуширина линии ΔE , эВ	Литературные данные о положении линии 4f _{7/2} , эВ [51]
Pt	70.6		1.9	70.61–71.30
PtO	72.6	3.4	2.2	72.40–74.60
WC	31.5		1.3	31.4–32.0
WO ₂	33.0	2.0	1.4	31.4–34.2
WO ₃	36.0		1.6	35.7–36.6

водорода или окисления органических веществ. В дальнейшем эксперименты проводились для образцов со временем осаждения платины не более 30 мин, поскольку определение истинной площади поверхности для образцов, содержащих на поверхности большие количества меди, встречает трудности (см. ниже).

Появление фазы платины заметно на дифрактограммах полученных электродов (рис. 1), однако ее рефлексы обладают малой интенсивностью по сравнению с рефлексами карбидов вольфрама, что делает невозможным количественную обработку дифрактограмм. Также можно отметить уширение рефлексов карбидов вольфрама при $2\theta = 62.3^\circ$ и 74.6° , которое, по-видимому, связано с частичным окислением частиц WC_{1-x} , сопровождающимся уменьшением их размеров и уширением рефлексов.

На фоновой кривой $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электродов ($\tau_{oc} \leq 30$ мин) в 0.5 M H_2SO_4 был зафиксирован пологий пик с максимумом ~ 0.55 В (рис. 5), по-видимому, вызванный необратимым окислением соединений вольфрама. Не исключено, что определенный вклад в величины протекающих через электрод токов вносит растворение меди в сквозных трещинах электрода. На этом этапе исследования разделения вкладов этих процессов не проводилось. Небольшой пик при 0.28 В (катодный скан), по-видимому, связан с образованием сильно связанных с поверхностью платины адсорбированных атомов водорода $Pt-H_{\text{адс}}$.

Электрохимическая десорбция монослоя CO с поверхности $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электродов происходит при потенциалах 0.6–0.8 В (см. рис. 5), что

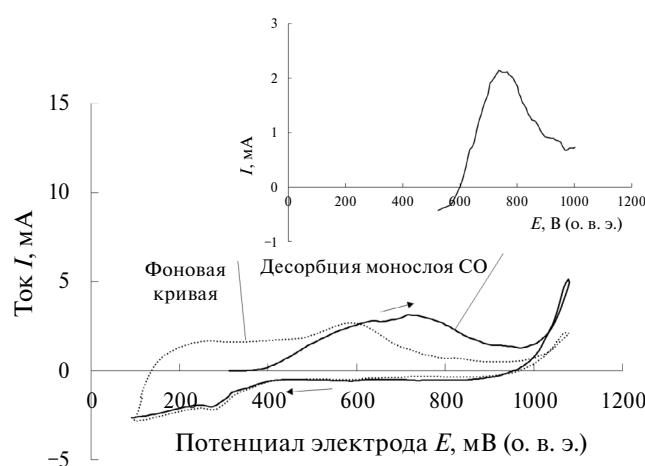


Рис. 5. Электродесорбция монослоя CO с поверхности $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электрода в 0.5 M H_2SO_4 . $v = 5$ мВ/с, $S_{\text{geom}} = 10$ см², время осаждения – 30 мин. На врезке – результат вычитания фоновой кривой в области электродесорбции монослоя монооксида углерода.

тически для платиновых электродов [53] и систем, содержащих карбиды вольфрама и платину [54]. В указанной области потенциалов, кроме окисления монослоя монооксида углерода, происходит необратимое окисление соединений вольфрама и, возможно, растворение микролитов меди, что затрудняет проведение базовой линии. Для того чтобы выделить вклад реакции окисления монослоя CO в величину протекающего через электрод тока, было проведено вычитание фоновой кривой (см. рис. 5) из кривой, соответствующей десорбции монослоя CO. При этом было сделано предположение, что адсорбированные молекулы CO не влияют на кинетику других реакций (электроокисления соединений вольфрама, растворения меди), протекающих на электроде [46]. Результат вычитания показан на врезке к рис. 5, полученный пик был проинтегрирован. Форма полученного пика электродесорбции CO типична для двух- и многокомпонентных платиносодержащих катализаторов [55, 56], что свидетельствует о правомерности сделанного предположения. Обращает на себя внимание то, что токи в области потенциалов $E > 0.95$ В после электродесорбции монослоя CO выше по сравнению с фоновыми значениями. Такое явление и ранее наблюдалось для других систем, содержащих карбиды переходных элементов и платину [36]. Известно, что адсорбция/десорбция молекул монооксида углерода изменяет электронное строение поверхности платины [46]. По-видимому, окисление поверхности платиновых кластеров с образованием ее поверхностных оксидов после десорбции CO происходит с несколько большей скоростью по сравнению с фоновой кривой.

Удельная площадь поверхности платины оказалась достаточно большой и составила ~ 65 м²/г (5 мин), ~ 60 м²/г (10 мин), ~ 55 м²/г (30 мин), что соответствует размеру платиновых кластеров 4.3–5.2 нм в предположении об их сферической форме и свидетельствует о нанодисперсном состоянии осажденной платины. К сожалению, достоверно измерить EASA для образцов с большим временем осаждения на этом этапе исследований не представляется возможным из-за сильного влияния медной подложки.

Независимое определение электрохимически активной площади поверхности платины было проведено по величине заряда, соответствующего десорбции монослоя адсорбированных атомов меди. Экспериментальные результаты представлены на рис. 5, доп. материалы, удельная площадь поверхности для платиновых частиц со временем осаждения 30 мин составила ~ 65 м²/г.

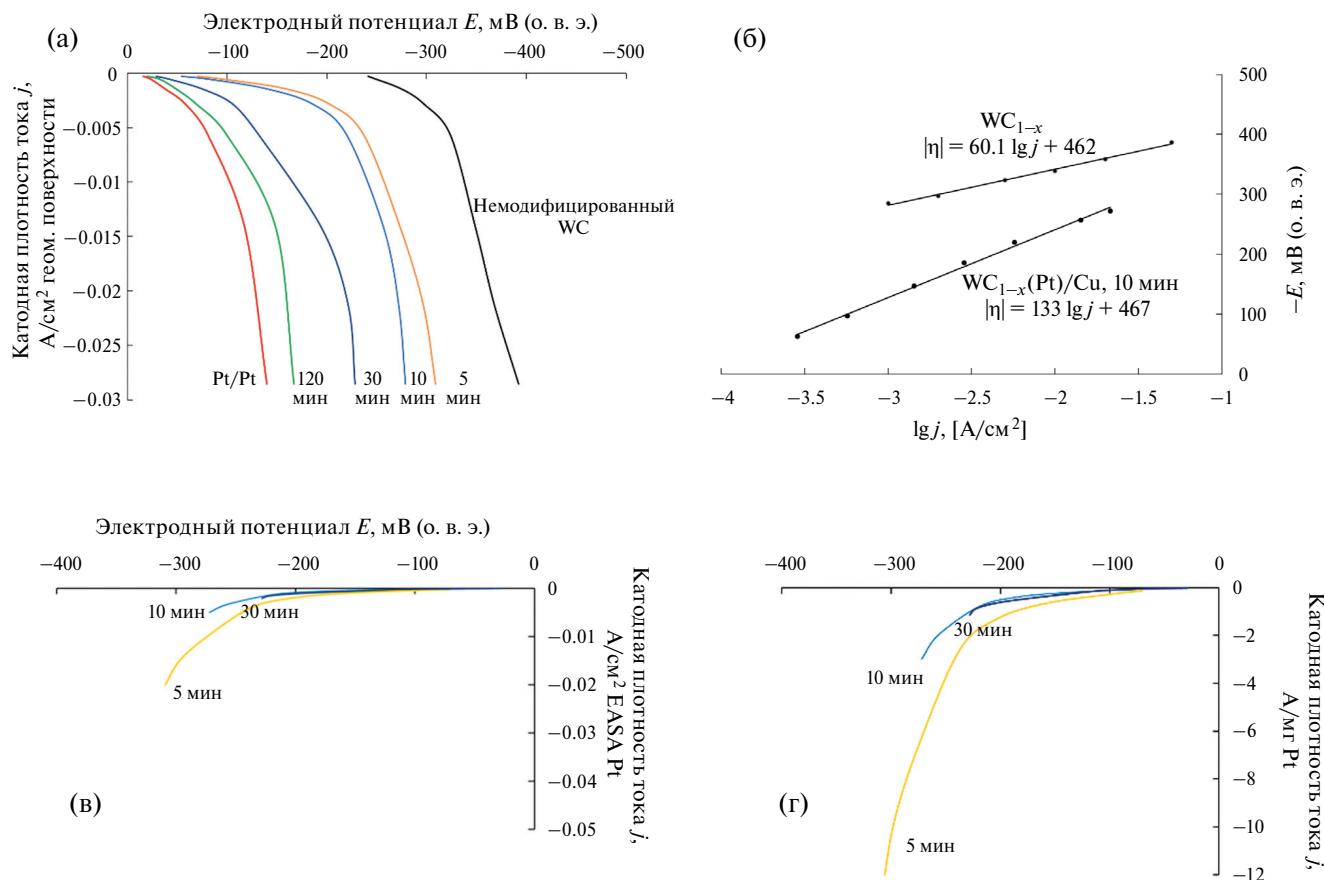


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики РВВ на $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электродах. Поляризационные кривые РВВ отнесены к геометрической (а, б) площади электрода, $EASA$ Pt (в) и массе платины (г). На (б) поляризационные кривые построены в тафелевских координатах.

Полученные результаты можно считать удовлетворительно согласующимися, поскольку известно, что определение поверхности платины по заряду, расходуемому на десорбцию адатомов меди, как правило, приводит к большим значениям по сравнению с измерением $EASA$ по десорбции монослоя CO [57]. Одной из возможных причин этого является то, что молекулы CO могут адсорбироваться на поверхности платины как в линейной, так и в мостиковой форме, занимая одно или два адсорбционных места соответственно [58]. Результаты вольтамперометрических методов определения $EASA$ платины свидетельствуют о ее достаточно высокой дисперсности, что, возможно, связано с небольшими размерами частиц карбива вольфрама, полученного осаждением из газовой фазы (5 нм).

Согласно литературным данным [59], карбид вольфрама обладает каталитической активностью в реакции выделения водорода. По этой причине представлялось интересным определить кинетические параметры РВВ на слое карбидов вольфрама (рис. 6а, бб), полученным осаждением из газовой фазы.

Перенапряжение РВВ на WC_{1-x}/Cu -электроде в рабочем интервале плотностей тока составляет 300–400 мВ по абсолютной величине. Данные вольтамперометрических измерений хорошо линеаризуются в полулогарифмических координатах, что позволяет определить ток обмена РВВ на WC_{1-x}/Cu -электроде, который составил $2.1 \cdot 10^{-8} A/cm^2$, и свидетельствует о средних каталитических свойствах карбидов вольфрама, полученных термическим разложением газовых смесей $WF_6 +$ пропан, в РВВ. Тафелевский угол наклона близок к 60 мВ/дек, что согласуется с литературными данными для карбида вольфрама [60].

Нанесение небольших количеств платины существенно повышает каталитическую активность электрода в РВВ, а при времени осаждения, равном 2 ч, она приближается к активности Pt/Pt -электрода в расчете на геометрическую площадь электрода (рис. 6а). Для электродов с нанесенной платиной тафелевский угол наклона равен ~118 мВ/дек даже для электродов с малым временем осаждения. Такой наклон тафелевской зависимости характерен для платины. Следовательно, нанокластеры платины выступают в роли

активных центров РВВ. Тем не менее, нельзя полностью исключить и возможность выделения водорода на поверхности карбидов вольфрама, однако, по-видимому, этот процесс происходит с меньшей скоростью.

После нормировки на электрохимически активную площадь поверхности платины поляризационные кривые выделения водорода для образцов со временем осаждения платины 5, 10 и 30 мин практически совпадают (рис. 6в). Это доказывает то, что выделение водорода происходит на катализически активной поверхности платиновых нанокластеров. С практической точки зрения, интерес представляет массовая электрокатализическая активность платины ($A/\text{мг Pt}$), которая показывает степень ее использования. Массовая активность платины для образца, полученного осаждением в течение 5 мин, несколько выше. Возможно, что дальнейшее осаждение приводит к коалесценции малых платиновых кластеров, которая является причиной небольшого уменьшения массовой активности платины.

В диапазоне плотностей тока 0.001–0.5 $\text{A}/\text{см}^2$ геометрической поверхности электрода потенциал электрородов стабилен во времени при проведении электролиза в гальваностатических условиях, что свидетельствует об их устойчивой работе в РВВ (см. рис. 6, доп. материалы). По-видимому, агломерации платиновых кластеров на поверхности электрода в условиях РВВ не происходит. Сопоставление полученных данных для $\text{Pt}(\text{WC}_{1-x})/\text{Cu}$ -электрородов с результатами работ [36, 37], в которых наночастицы платины были нанесены на поверхность карбидов молибдена, циркония и ниобия, показало, что удельные катализические активности в расчете на ее массу платины для всех катализаторов достаточно близки, что, по-видимому, связано с близким по порядку величины размером платиновых нанокластеров. Следует отметить, что в этой работе был существенно расширен (до 0.5 $\text{A}/\text{см}^2$ геом. поверхности) интервал плотностей тока стабильной работы электрородов (см. рис. 6, доп. материалы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) были получены в растворах 0.5 M H_2SO_4 по окислительно-восстановительной реакции между карбидами вольфрама и тетрахлороплатинатом(II) калия в условиях отсутствия внешней поляризации. Слой карбидов вольфрама ($\delta \approx 20 \text{ мкм}$) был предварительно сфор-

мирован на поверхности медных пластин термическим разложением газовой смеси, содержащей фторид вольфрама(VI), пропан и водород. Источником электронов для осаждения платины служит окисление поверхностного слоя карбидов вольфрама, приводящее, к образованию слоя его гидратированных оксидов на поверхности электрода. Окисление карбидов вольфрама с образованием растворимых соединений протекает в существенно меньшей степени. Сквозные трещины в слое карбида вольфрама фиксируются для образцов со временем осаждения более 30 мин. В результате бестокового осаждения на поверхности электрода образуются наночастицы платины. Удельная поверхность платины составляет $\sim 55 \text{ м}^2/\text{г}$ при времени осаждения 30 мин. Катализическая активность $\text{Pt}(\text{WC}_{1-x})/\text{Cu}$ -электрородов в РВВ значительно выше, по сравнению с немодифицированными слоями карбидов вольфрама, а для образца, полученного осаждением платины в течение 2 ч, она приближается к активности Pt/Pt -электрода в расчете на геометрическую площадь. Полученные бестоковым осаждением платины электророды демонстрируют стабильную работу в реакции электрохимического выделения водорода в кислых растворах в интервале плотностей тока 0.001–0.5 $\text{A}/\text{см}^2$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Представлены в виде отдельного файла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р. Электрокатализ для топливных элементов. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2012. № 1 (105). С. 56. [Tarasevich, M.R., Electrocatalysis for fuel cells, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2013, no. 1 (105), p. 56.]
2. Seh, Zh.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, Ib, Nørskov, J.K., and Jaramillo, Th.F., Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 2017, vol. 355, p. 146.
3. Obodo, K.O., Ouma, C.N.M., and Bessarabov, D., *Low-temperature water electrolysis*, in *Power to Fuel: How to Speed Up a Hydrogen Economy*, Spazzafumo, G., Ed., Amsterdam: Elsevier Inc., 2021, p.17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822813-5.00003-5>
4. Kumar, S. Sh. and Lim, H., An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production, *Energy Rep.*, 2022, vol. 8, p. 13793.

5. Valenti, G., Boni, A., Melchionna, M., Cagnello, M., Nasi, L., Bertoni, G., Gorte, R.J., Marcaccio, M., Rapino, S., Bonchio, M., Fornasiero, P., Prato, M., and Paolucci, F., Co-axial heterostructures integrating palladium/titanium dioxide with carbon nanotubes for efficient electrocatalytic hydrogen evolution, *Natur. Commun.*, 2016, vol. 7, article number 13549.
6. International Renewable Energy Agency (IRENA). Hydrogen. Overview (<https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>).
7. Lee, J.E., Jeon, K.-J., Show, P.L., Lee, I.H., Jung, S.-Ch., Choi, Y.L., Rhee, G.H., Lin, K.-Y. A., and Park, Y.-K., Mini review on H₂ production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts, *Fuel*, 2022, vol. 308, article number 122048.
8. Sinitsyn, P.A., Kuznetsov, V.V., Filatova, E.A., and Levchenko, S.V., Ruddlesden–Popper Oxides LaSrM_{1-x}M₂xO_{4±δ} (M1, M2—Fe, Co, Ni) Synthesized by the spray-pyrolysis method as promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Energies*, 2022, vol. 15, article number 8315.
9. McCrory, Ch.C.L., Jung, S., Ferrer, I.M., Chatman, Sh.M., Peters, J.S., and Jaramillo, Th.F., Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 4347.
10. Акар, К., Динсер, И. Анализ и оценка комбинированной фотоэлектрохимической системы непрерывного типа для получения водорода. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2016. № 9–10 (197–198). С. 66. [Akar, K. and Dinser, I., Analysis and evaluation of a continuous type combined photoelectrochemical system for hydrogen production, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2016, no. 9–10 (197–198), p. 66.]
11. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, van de Krol, R. and Grätzel, M., Eds, Berlin: Springer Science+Business Media, 2012. 321 p.
12. Bourguignon, C., Moinel, A., Huet, A., Kervella, Y., Windle, Ch.D., Massin J., Artero, V., Chavarot-Kerlidou, M., and Demadrille, R., Photoelectrochemical Hydrogen Production by a Cobalt Tetrapyridyl Catalyst Using Push-Pull Dye-Sensitized NiO Photocathodes, *Adv. Energy Mater.*, 2023, vol. 4, article number 2300095.
13. Kumar, M., Meena, B., Subramanyam, P., Suryakala, D., and Subrahmanyam, Ch., Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts, *NPG Asia Mater.*, 2022, vol. 14, article number 88.
14. Trasatti, S., *Electrochemical theory. Hydrogen evolution*, in *Reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Reedijk, J., Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2009, p. 41. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00022-8>
15. Guo, F., Macdonald, Th.J., Sobrido, A.J., Liu, L., Feng, J., and He, G., Recent advances in ultralow-Pt-loading electrocatalysts for the efficient hydrogen evolution, *Adv. Sci.*, 2023, vol. 10, article number 2301098.
16. Devadas, B., Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials, *Electrochim. Commun.*, 2016, vol. 72, p. 135.
17. Xiao, Yu.-X., Ying, J., Liu, H.-W., and Yang, X.-Yu., Pt-C interactions in carbon-supported Pt-based electrocatalysts, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2023, vol. 17, p. 1677.
18. Qin, X., Ola, O., Zhao, J., Yang, Z., Tiwari, S.K., Wang, N., and Zhu, Y., Recent Progress in Graphene-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, article number 1806.
19. Scremin, J., Joviano dos Santos, I.V., Hughes, J.P., Ferrari, A.G.-M., Valderrama, E., Zheng, W., Zhong, X., Zhao, X., Sartori, E.J.M., Crapnell, R.D., Rowley-Nedale, S.J., and Banks, C.E., Platinum nanoparticle decorated vertically aligned graphene screen-printed electrodes: electrochemical characterisation and exploration towards the hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 2020, vol. 12, p. 18214.
20. Арсатов, А.В., Добровольский, Ю.А. Неуглеродные носители катализаторов для низкотемпературных топливных элементов. *Альтернатив. энергетика и экология*, 2009. № 8 (76). С. 162. [Arsatov, A.V. and Dobrovolskiy, Y.A., Non-carbon catalyst carriers for low-temperature fuel cells, *Al'ternativnaya Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2009, no. 8 (76), p. 162.]
21. Samad, Sh., Loh, K. Sh., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T., and Daud, W.R.W., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 7823.
22. Zhang, X., Sa, R., Yang, Sh., Zhou, F., Jiang, Zh., and Wang, R., A non-carbon catalyst support upgrades the intrinsic activity of ruthenium for hydrogen evolution electrocatalysis via strong interfacial electronic effects, *Nanoenergy*, 2020, vol. 75, article number 104981.
23. Gao, Q., Zhang, W., Shi, Zh., Yang, L., and Tang, Y., Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article number 1802880.
24. Yang, X.G. and Wang C.Y., Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, article number 224104.
25. Huang, J., Hong, W., Li, J., Wang, B., and Liu, W., High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, vol. 4, p. 1078.
26. Sohail, U., Pervaiz, E., Ali, M., Khosa, R., Shakoor, A., and Abdullah, U., Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application – A comprehensive review, *FlatChem*, 2022, vol. 35, article number 100404.
27. Han, N., Yang, K.R., Lu, Zh., Li, Y., Xu, W., Gao, T., Cai, Zh., Zhang, Y., Batista, V.S., Liu, W., and Sun X.,

- Nitrogen-doped tungsten carbide nanoarray as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting in acid, *Natur. Commun.*, 2018, vol. 9(24), article number 924.
28. Brankovic, S.R., Wang, J.X., and Adžic, R.r., Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces, *Surf. Sci.*, 2001, vol. 474, p. L173.
 29. Alia, S.M., Yan, Y.S., and Pivovar, B.S., Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, p. 3589.
 30. Kong, X., Wu, H.-T., Lu, K., Zhang, X., Zhu, Y., and Lei, H., Galvanic Replacement Reaction: Enabling the Creation of Active Catalytic Structures, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, vol. 15, p. 41205.
 31. Podlovchenko, B.I. and Maksimov, Yu.M., Peculiarities of surface layer formation at galvanic displacement of lead by platinum. Activity of $Pd^0(Pb)$ composites in FAOR, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 840, p. 376.
 32. Sarkar, A. and Manthiram, A., Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt^{4+} Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 4725.
 33. Ercolano, G., Farina, F., Stievano, L., Jones, D.J., Rozière, J., and Cavaliere, S., Preparation of Ni@Pt core@shell conformal nanofibre oxygen reduction electrocatalysts *via* microwave-assisted galvanic displacement, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, p. 6920.
 34. Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Batalov, R.S., and Filatova, E.A., $nRu \cdot mPt \cdot (H_{x-3n-2m}MoO_3)$ composite prepared by surface redox reaction as a highly active electrocatalyst for carbon monoxide and methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 300, p. 274.
 35. Кузнецов, В.В., Подловченко, Б.И., Фролов, К.В., Волков, М.А., Ханин, Д.А. Использование гальванического вытеснения для синтеза катализаторов Pt/карбид (Mo₂C, ZrC, NbC), высокоактивных в реакции выделения водорода. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 644. [Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Frolov, K.V., Volkov, M.A., and Khanin, D.A., The Use of Galvanic Displacement for Synthesizing Pt/Carbide (Mo₂C, ZrC, NbC) Catalysts Highly Active in the Hydrogen Evolution Reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 896.]
 36. Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Frolov, K.V., Volkov, M.A., and Khanin D.A., A new promising Pt(Mo₂C) catalyst for hydrogen evolution reaction prepared by galvanic displacement reaction, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2183.
 37. Сыркин, В.Г. *CVD-метод. Химическая парофазная металлизация*, М.: Наука, 2000, 496 с. [Syrkin, V.G., *CVD method. Chemical vapor deposition* (in Russian), Moscow: Nauka, 2000. 496 p.]
 38. Dushik, V.V., Rozhanskii, N.V., Lifshits, V.O., Rybkina, T.V., and Kuzmin V.P., The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 228, p. 164.
 39. Курлов, А.С., Гусев, А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 7. С. 687. [Kurlov, A.S. and Gusev, A.I., Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides, *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, p. 617.]
 40. Williamson, E.H., Gee, M., Robertson, D., Watts, J.F., Whiting, M.J., and Yeomans, J.A., Wear performance and characterization of coatings for nuclear applications: WC-(W, Cr)₂C-Ni and hard chromium plate, *Wear*, 2019, vol. 430–431, p. 169.
 41. Weidman, M.C., Esposito, D.V., Hsu, T.-Ch., and Chen, J.G., Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC, W₂C, Mo₂C) over a wide pH range, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 11.
 42. Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709.
 43. Синтез комплексных соединений платиновой группы. Справочник, под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 8–10. [Synthesis of complex compounds of platinum group metals (in Russian), Moscow: Nauka, 1964. p. 8–10.]
 44. Hall, M.D., Daly, H.L., Zhang, J.Z., Zhang, M., Alderden, R.A., Pursche, D., Foranc, G.J., and Hambrey, T.W., Quantitative measurement of the reduction of platinum(IV) complexes using X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES), *Metallomics*, 2012, vol. 4, p. 568.
 45. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, p. 711.
 46. Łukaszewski, M., Soszko, M., and Czerwiński, A., Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes – an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 4442.
 47. Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, New York: Marcel Dekker, 1985. 848 p.
 48. Nave, M.I. and Kornev, K.G., Complexity of Products of Tungsten Corrosion: Comparison of the 3D Pourbaix Diagrams with the Experimental Data, *MMTA*, 2017, vol. 48A, p. 1414.
 49. Термические константы веществ: Вып. 1–10/Отв. ред. В.П. Глушки. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Электронная база данных: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>. [Thermal constants of substances: Vol. 1–10, Glushko, V.P., Ed., Moscow: VINITI, 1965–1982. Electronic database: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>].
 50. Göhl, D., Mingers, A.M., Geiger, S., Schalenbach, M., Cherevko, S., Knossalla, J., Jalalpoor, D., Schüth, F., Mayrhofer, K.J.J., and Ledendecker, M., Electrochemical stability of hexagonal tungsten carbide in the potential window of fuel cells and water electrolyzers in-

- vestigated in a half-cell configuration, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 270, p. 70.
51. Электронная база данных <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Pt/PE>, <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/W/PE>. [Electronic database <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Pt/PE>, <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/W/PE>].
52. Смирнов, М.Ю., Калинкин, А.В., Вовк, Е.И., Бухтияров, В.И. Анализ состояния окисления частиц платины в нанесенных катализаторах методом двойного дифференцирования линий РФЭС. *Журн. структурной химии*. 2016. Т. 57(6). С. 76. [Smirnov, M.Y., Kalinkin, A.V., Vovk, E.I., and Bukhtiyarov, V.I., Analysis of oxidation state of platinum particles in supported catalysts by double differentiation of XPS lines, *J. Struct. Chem.*, 2016, vol. 57(6), p. 1127.]
53. Beden, B., Lamy, C., Tacconi, N.R., and Arvia, A.J., The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, p. 691.
54. Jeon, M.K., Daimon, H., Lee, K.R., Nakahara, A., and Woo, S.I., CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst, *Electrochim. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 2692.
55. Vidaković, T., Christov, M., and Sundmacher, K., A method for rough estimation of the catalyst surface area in a fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 213.
56. Rudi, S., Cui, Ch., Gan, L., and Strasser, P., Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by H_{upd} and CO-stripping voltammetry, *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, p. 408.
57. Shao, M., Odell, J.H., Choi, S.-I., and Xia, Y., Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles, *Electrochim. Commun.*, 2013, vol. 31, p. 46.
58. Breiter, M.W., Comparison of CO adsorption on smooth platinum metal electrodes in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 180, p. 25.
59. Huang, J., Hong, W., Li, J., Wang, B., and Liu, W., High-performance tungsten carbide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, vol. 4, p. 1078.
60. Zółtowski, P., Hydrogen evolution reaction on smooth tungsten carbide electrodes, *Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 1547.

УДК 544.653.3

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА КОБАЛЬТОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПЕКТАТА НАТРИЯ¹

© 2024 г. П. Я. Эндерс^{a, b, *}, Э. М. Лебедева^{a, b}, Г. Р. Низамеева^{a, b},
Р. Р. Гайнуллин^b, С. Т. Минзанова^{a, b}, Э. И. Галеева^b, Ж. В. Межевич^b,
Е. С. Нефедьев^b, К. В. Холин^{a, b}, М. К. Кадиров^{a, b, **}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –

обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: enderspolina@mail.ru

**e-mail: kamaka59@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Разработаны катализаторы восстановления кислорода на основе кобальтовых комплексов пектата натрия, которые интересны с точки зрения применения в протонообменных мембранных топливных элементах. Они изучены методами электрохимии и электронной микроскопии. В результате проведенных исследований определен катализатор-лидер с 15%-ным замещением ионов натрия на катионы Co^{2+} .

Ключевые слова: катализатор реакции восстановления кислорода, кобальтовый комплекс пектата натрия, перенос электрона, каталитическая активность, морфологические характеристики

DOI: 10.31857/S0424857024120023, EDN: NNIFQM

MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL ASPECTS OF ELECTROCHEMICAL CATALYSIS OF THE REACTION OF OXYGEN REDUCTION BY THE COBALT COMPLEX OF SODIUM PECTATE²

© 2024 P. Ya. Enders^{a, b, *}, E. M. Lebedeva^{a, b}, G. R. Nizameeva^{a, b},
R. R. Gainullin^b, S. T. Minzanova^{a, b}, E. I. Galeeva^b, Z. V. Mezhevich^b,
E. S. Nefedev^b, K. V. Kholin^{a, b}, and M. K. Kadirov^{a, b, **}

^aArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

^bKazan National Research Technological University, Kazan, Russia

*e-mail: enderspolina@mail.ru

**e-mail: kamaka59@gmail.com

Oxygen reduction catalysts based on cobalt complexes of sodium pectate have been developed, which are interesting from the point of view of application in proton-exchange membrane fuel cells. They have been studied by electrochemistry and electron microscopy. As a result of the studies, the catalyst- leader with 15% substitution of sodium ions for Co^{2+} cations has been determined.

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

Keywords: catalyst for oxygen reduction reaction, sodium pectate complex with cobalt, electron transfer, catalytic activity, morphological features

ВВЕДЕНИЕ

Реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода играют важную роль в электрохимических устройствах преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы и металл-воздушные батареи. Катодный процесс – реакция восстановления кислорода – ограничивает мощностные характеристики топливного элемента из-за низкой скорости РВК. Для их увеличения используют на порядок большую загрузку катализатора на катоде, чем на аноде. Поэтому поиск новых катализаторов РВК является актуальной задачей. Наиболее известными и широко применяемыми на практике являются протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ) с катализатором из платиновой черни [1]. Механизм РВК на платиновых катализаторах методами классической электрохимии изучался с использованием гладких электродов (Pt, Pd, Au и углеродные материалы) [2–8]. В водных растворах электролитов в зависимости от условий, состава, pH электролита она протекает в основном по двум возможным путям: первый – это прямое восстановление кислорода с разрывом O–O-связи и образованием воды с переносом четырех электронов, второй – восстановление кислорода через промежуточное образование перекиси водорода с переносом двух электронов. Однако высокая стоимость и низкая стабильность моно-платиновых систем в условиях работы топливных элементов (ТЭ) требуют проведения основополагающих исследований с целью снижения содержания платины и уменьшения деградации металла и носителя, при сохранении долговременной стабильности [9–11]. Были изготовлены [12] высокодисперсные катализаторы с равномерным распределением мелких (2–5 нм) наночастиц металлической Pt на саже. Однако уменьшение размеров частиц приводит к меньшей стабильности катализатора [13]. Причин деградации катализаторов Pt/C может быть много [13, 14]. Но главные – это разрушение углеродного носителя, которое непосредственно инициирует осыпание наночастиц Pt, растворение мелких частиц Pt при высоких потенциалах электрода и рост частиц Pt вследствие агломерации [14].

Среди новых альтернативных катализаторов перспективными являются координационные биополимеры на основе металлических комплексов пектата натрия, характеризующиеся своей

дешевизной и доступностью. В рамках данной работы в качестве катализатора реакции восстановления кислорода исследовались кобальтовые комплексы пектата натрия (Co(*n*%)–NaPG) с различной степенью замещения ионов Na на Co – Co(5%)–NaPG, Co(10%)–NaPG, Co(15%)–NaPG, Co(20%)–NaPG, Co(25%)–NaPG.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пектат натрия NaPG, который служил исходным реагентом для получения кобальтовых комплексов пектата натрия, был получен путем обработки цитрусового пектина гидроксидом натрия NaOH при контролируемых значениях pH (pH 8.5–9.0). Далее ионы натрия Na^+ были замещены на катионы Co^{2+} и получены металлические комплексы пектата натрия. Схема синтеза представлена ниже.

Для ряда катализаторов Co–NaPG различной степенью замещения Na кобальтом (от 5% до 25%) методами атомно силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована зависимость электрохимической активности и стабильности от морфологии и структуры. Для проведения АСМ- и ПЭМ-исследований были приготовлены взвеси комплексов Co(*n*%)–NaPG с различным содержанием кобальта в водном растворе изопропилового спирта с соотношением 1:1. Далее взвеси были диспергированы ультразвуком в течение 15 мин. Для исследования на атомно-силовом микроскопе готовые препараты наносились на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) и были высушены до испарения растворителя. Измерения проводились на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V в прерывисто-контактном режиме при скорости сканирования 0.5 Гц. Для получения достоверной картины, сканирование поверхности проводилось на различных участках. Для исследования комплексов Co(*n*%)–NaPG методом ПЭМ готовые препараты наносились на поверхность пленки-подложки из формвара с медной сеткой. Съемка проводилась ПЭМ Hitachi HT7700 в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ. Источником электронов служил вольфрамовый катод.

Электрохимические исследования проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовалась фторопластовая цилиндрическая трубка, в торец

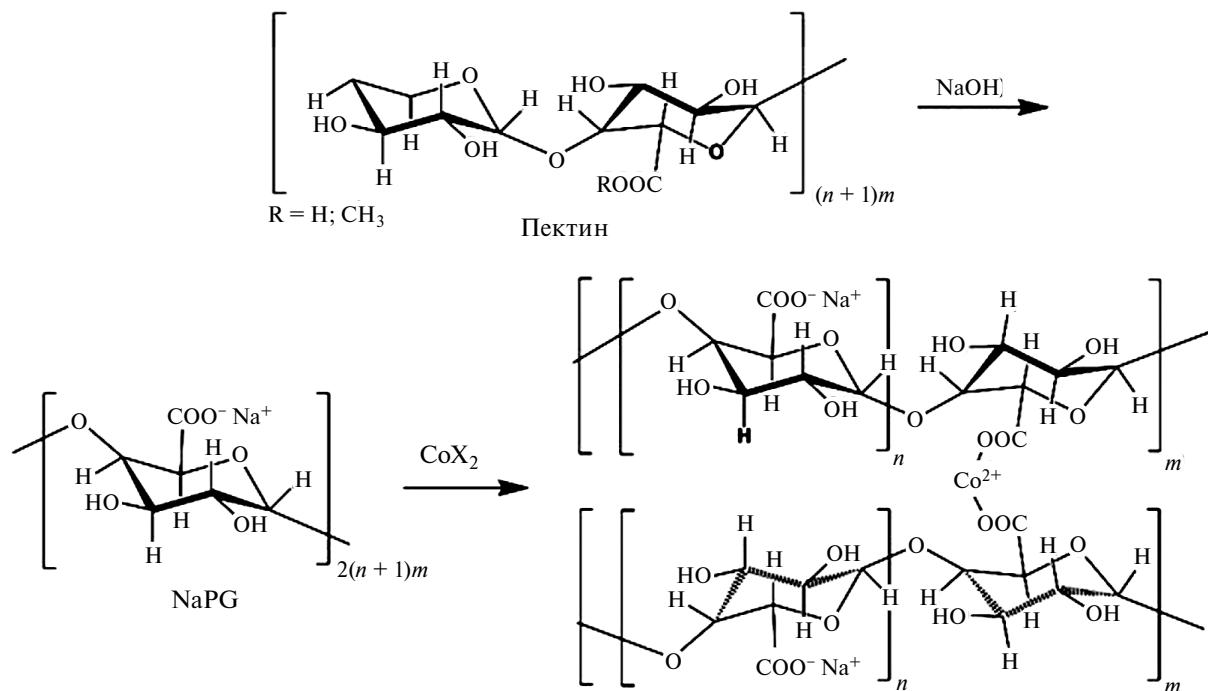


Схема. Схема синтеза кобальтовых комплексов пектата натрия.

которой впрессован стеклоуглерод диаметром 3 мм. Общий диаметр трубки со стеклоуглеродом составляет 6 мм. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl). Водный раствор 0.5 М H_2SO_4 использовался в качестве электролита. Все значения потенциала исследуемого электрода приведены относительно хлоридсеребряного электрода. Измерительная установка включала в себя потенциостат Elins P-20x для определения потенциала рабочего электрода и вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) Basi RDE-2 для определения количества переносимых электронов в реакции восстановления кислорода.

Каталитические чернила готовили по следующей методике: к смеси растворителей изопропиловый спирт (ИПС): деионизованная вода (удельное сопротивление = 18.2 МОм см при 25 °C) в соотношении 1:1 добавляли комплекс $Co(n\%)$ —NaPG и технический углерод Vulcan XC-72. Чернила сначала обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин, затем к чернилам добавляли 10 мас. % раствора Nafion® (Aldrich) в ИПС в таком объеме, чтобы масса иономера Nafion в сухом эквиваленте была равна массе технического углерода Vulcan XC-72, и снова обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Полученные чернила были нанесены на стеклоуглеродный электрод равномерно тонким слоем в объеме 20 мкл.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для $Co(n\%)$ —NaPG были исследованы в диапазоне напряжения от -450 до 800 мВ. Для подтверждения, что пик на кривой действительно соответствует пику восстановления кислорода, сравнивались ЦВА-кривые кобальтовых комплексов в среде аргона и кислорода (рис. 1).

Также комплексы $Co(n\%)$ —NaPG были испытаны на потенциостатическую стабильность на электроде в течение 10800 с как в кислороде, так и в аргоне при приложенном onset-потенциале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным ЦВА-кривым, представленным на рис. 1 (слева), был определен предельный катодный ток восстановления кислорода для $Co(15\%)$ —NaPG. А также на рис. 1 (справа) представлены результаты исследования долговременной стабильности РВК в хроноамперометрическом режиме для комплекса $Co(15\%)$ —NaPG. В табл. 1 указаны значения потенциала полуволны и предельного катодного тока восстановления кислорода для ряда $Co(n\%)$ —NaPG. Согласно полученным данным, амплитуда пика восстановления кислорода для ряда $Co(n\%)$ —NaPG лежит в пределах от 0.389 до 0.440 мА. При этом значения потенциала полуволны меняются от -0.176 до -0.229 В. Из табл. 1 видно, что для каталитической системы с комплексом $Co(15\%)$ —NaPG наблюдаются максимальное значение амплитуды

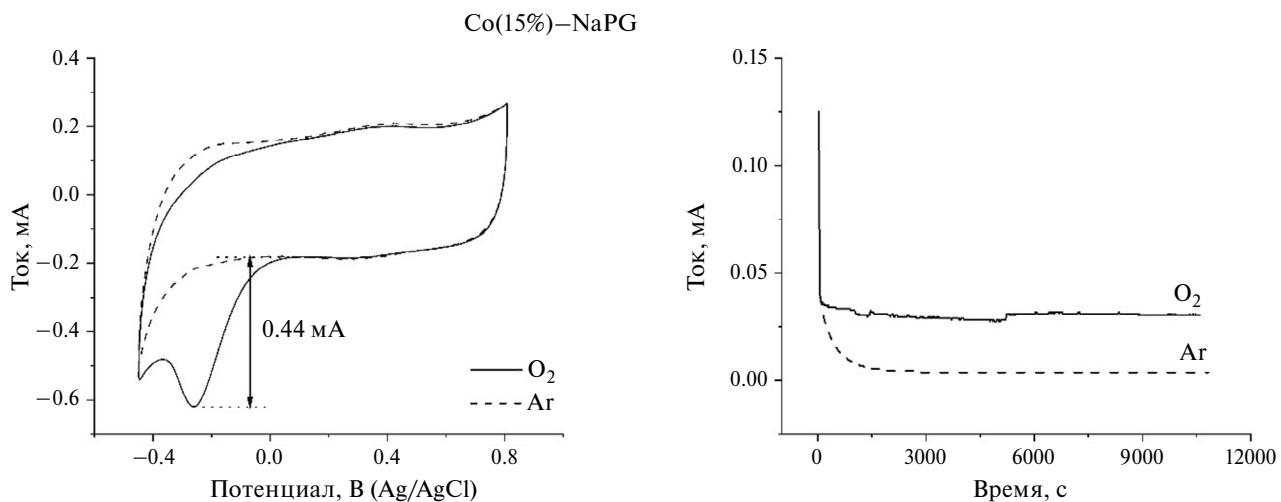


Рис. 1. Кривая ЦВА Co(15%)-NaPG в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 с указанием амплитуды пика восстановления кислорода (слева) и хроноамперометрическая кривая при потенциале -0.3 В (справа). Скорость развертки потенциала - 50 мВ/с.

катодного пика и менее отрицательный потенциал РВК. Перенапряжения РВК на поверхности каталитических систем с другими комплексами показывают большие значения как при уменьшении, так и при увеличении концентрации ионов Co^{2+} .

По хроноамперометрическим данным ток в атмосфере аргона стабилизируется на минимальном значении 0.003 мА, в то время как его значение в атмосфере кислорода составляет 0.04 мА.

Для определения количества электронов, переносимых в реакции восстановления кислорода, ЦВА записывались при различных скоростях вращения рабочего электрода (400–1200 об/мин) в среде кислорода с использованием циклической и линейной разверток. Результаты представлены на рис. 2.

Из зависимости Коутецкого–Левича было рассчитано число переносимых электронов N при восстановлении кислорода для Co($n\%$)-NaPG. Результаты исследований приведены в таблице. Согласно данным 4-го столбца таблицы, по числу перенесенных за один каталитический цикл электронов в ходе РВК композит с комплексом Co(15%)-NaPG занимает самое выгодное положение с точки зрения применимости в качестве катодного электрокатализатора в ПОМТЭ.

Комплексы Co–NaPG с различной степенью замещения Na металлом (от 5% до 25%) образуют равномерно распределенные на поверхности подложки агрегаты. Наиболее крупные агрегаты (340 нм) соответствуют Co(5%)-NaPG (рис. 3а). Дальнейшее увеличение количества металла приводит к уменьшению размеров агрегатов.

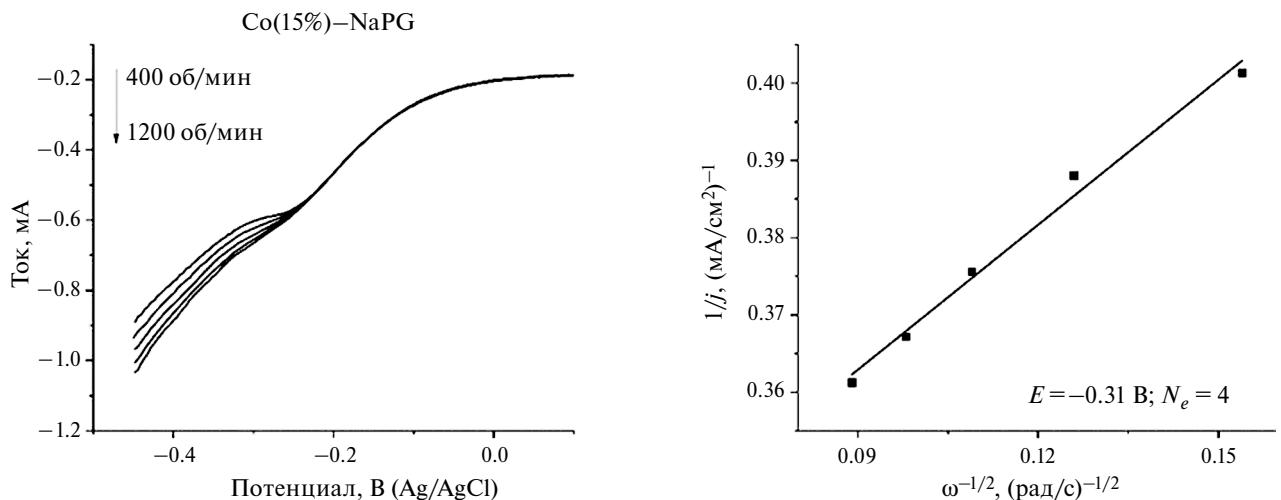


Рис. 2. Кривые линейной вольтамперометрии Co(15%)-NaPG в водном растворе 0.5 М H_2SO_4 , полученные при различных скоростях ВДЭ (слева), и зависимость Коутецкого–Левича для РВК. Скорость развертки потенциала - 50 мВ/с.

Таблица 1. Значения потенциала полуволны отн. Ag/AgCl, предельного катодного тока и числа перенесенных электронов, по данным ЦВА с ВДЭ (800 об/мин) для Co($n\%$)-NaPG в водном растворе 0.5 M H_2SO_4 со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с

Co($n\%$)-NaPG, n	$E_{1/2}$, мВ	Амплитуда катодного пика РВК, мА	Число перенесенных электронов
5	-225	-0.43	3.4
10	-190	-0.39	3.4
15	-175	-0.44	4.0
20	-220	-0.40	3.7
25	-230	-0.39	2.7

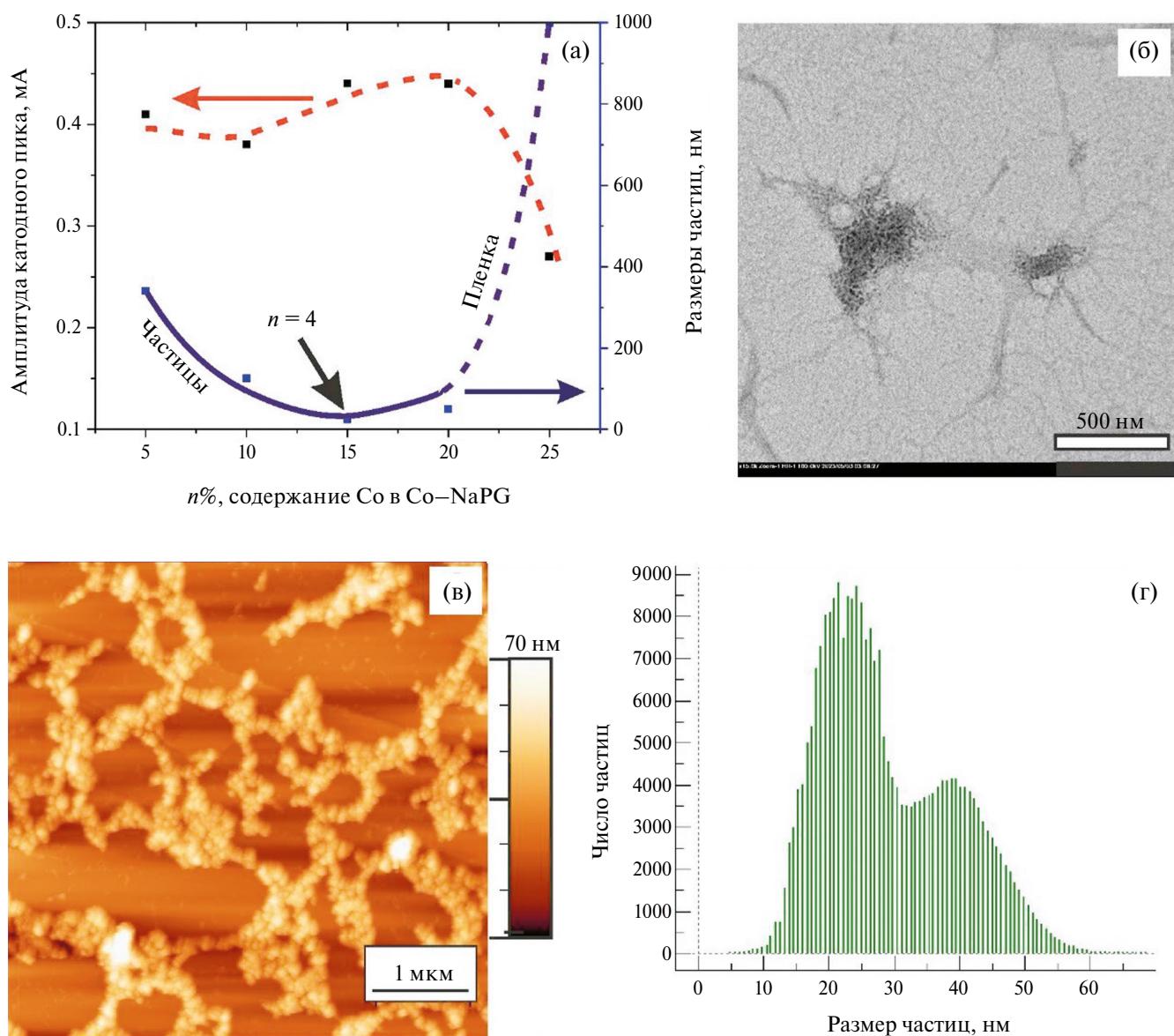


Рис. 3. Морфологические характеристики и амплитуды пика восстановления кислорода на кривых ЦВА образцов Co($n\%$)-NaPG от содержания кобальта (а); ПЭМ- (б) и АСМ- (в) изображения агрегатов Co-NaPG с содержанием кобальта 15% и соответствующая АСМ-изображению топографическая гистограмма (г).

Наименьший размер агрегатов (25–30 нм) соответствует Co(15%)–NaPG и Co(20%)–NaPG. Однако стоит отметить, что для Co(15%)–NaPG характерна разветвленная структура (рис. 3 б–г), в то время как частицы Co(20%)–NaPG образуют почти равномерную пленку. Выше обсуждены результаты электрохимических исследований показали, что, несмотря на одинаковый размер частиц, наиболее эффективным оказался Co(15%)–NaPG, что говорит о возможной зависимости свойств от морфологии и распределения частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе нанокомпозитов кобальтовых комплексов пектата натрия. В частности, нанокомпозит с 15%-ным замещением ионов натрия на катионы Co^{2+} обеспечивает эффективную реакцию электровосстановления кислорода, при использовании которого число переносимых электронов за один каталитический цикл равно 4, наблюдаются хорошая стабильность в хроноамперометрическом режиме и минимальное перенапряжение реакции восстановления кислорода.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thandavarayan, S. and Viswanathan, S., *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells. Fundamentals and Recent Trends*. Weinheim, Germany: Wiley VCH, 2017. 616 p.
2. Tarasevich, M.R., Sadkovski, A., and Yeager, E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. V. 7. Kinetics and Mechanism of Electrode Processes / Eds. Conway, B.E., Bockris, J.O.M., and Yeager, E. N.Y., London: Plenum Press, 1983, p. 301.
3. Ramaswamy, N. and Mukerjee, S., Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.*, 2012, p. 1.
4. Тарасевич, М.Р., Хрущева, Е.И., Филиновский, В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод с кольцом*. М.: Наука, 1987. 247 с. [Tarasevich, M.R., Khrusteva, E.I., and Philinovskii, V. Yu., *Rotating ring disk electrode* (in Russian), M.: Nauka, 1987. 247 p.]
5. Ma, R., Gaoxin, Lin, Yao, Zhou, Qian, Liu, Tao, Zhang, Guangcun, Shan, Minghui, Yang, and Jia-cheng, Wang, A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts, *Comput. Mater.*, 2019, vol. 5, p. 78.
6. Park, J.-W. and Seo, J., Ultrafine TaOx/CB Oxygen reduction Electrocatalysts Operating in Both Acidic and Alkaline Media, *Catalysts*, 2022, vol. 12(1), no. 35.
7. Богдановская, В.А., Кольцова, Е.М., Тарасевич, М.Р., Радина, М.В., Жутаева, Г.В., Кузов, А.В., Гаврилова, Н.Н. Активные и стабильные катализаторы для топливных элементов на основе нанотрубок, модифицированных платиной. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 810. [Bogdanovskaya, V.A., Kol'tsova, E.M., Tarasevich, M.R., Radina, M.V., Zhutaeva, G.V., Kuzov, A.V., and Gavrilova, N.N., Highly Active and Stable Catalysts Based on Nanotubes and Modified Platinum for Fuel Cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 723.]
8. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В. Электрокатализ и pH. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 676. [Tarasevich, M.R. and Korchagin, O.V., Electrocatalysis and pH (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 600.]
9. Shinozaki, K., Zack, J.W., Richards, R.M., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no.10, p. 162.
10. Li, L., Hu, L., Li, J., and We, Z., Enhanced stability of Pt nanoparticles electrocatalysts for fuel cells, *Nano Res.*, 2015, vol. 3, p. 418.
11. Capelo, A., Esteves, M.A., de Sa, A.I., Silva, R.A., Cangueiro, L., Almeida, A., Vilar, R., and Rangel, C.M., Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 12962.
12. Su, L., Jia, W.Z., Li, C.M., and Lei, Y., Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *ChemSus Chem.*, 2014, vol. 7, p. 361.
13. Timperman, L., Feng, Y.J., Vogel, W., and Alonso-Vant, N., Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7558.
14. Dubau, L., Castanheira, L., Maillard, F., Chatenet, M., Lottin, O., Maranzana, G., Dillet, J., Lambrac, A., Perrin, J.C., and Moukheiber, E., A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *WIREs: Energy Environ.*, 2014, vol. 3, p. 540.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДОВ И ГРАФИТА МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА. АНАЛИЗ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ¹

© 2024 г. Д. В. Колосницын*, Е. В. Кузмина, Н. В. Егорова, В. С. Колосницын

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: dkolosnitsyn@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

В работе с использованием функции распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT) проанализированы изменения спектров электрохимического импеданса литий-углеродных ячеек в процессе катодной поляризации углеродного электрода. В качестве углеродных материалов были изучены разупорядоченный углерод и графит. Показано, что анализ спектров электрохимического импеданса литий-углеродных ячеек с помощью функции распределения времен релаксаций позволяет установить количество электрохимических элементов и рассчитать их параметры. Применение функций DRT для моделирования электрохимического импеданса показало, что в литий-углеродных ячейках присутствует 8 электрохимических элементов, и позволило количественно оценить их параметры. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями о структуре углеродных материалов и протекающих электрохимических процессах при их поляризации. Анализ спектров электрохимического импеданса литий-углеродных ячеек с помощью функции распределения времен релаксации является более объективным методом по сравнению с методом эквивалентных электрических схем.

Ключевые слова: импеданс, DRT, функция распределения времен релаксации, графит, разупорядоченный углерод

DOI: 10.31857/S0424857024120035, EDN: NNFXGL

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SOFT CARBONS AND GRAPHITE BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY. ANALYSIS OF THE DISTRIBUTION FUNCTION OF RELAXATION TIMES²

© 2024 D. V. Kolosnitsyn*, E. V. Kuzmina, N. V. Egorova, and V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

*e-mail: dkolosnitsyn@gmail.com

In this work, using the Distribution of Relaxation Times (DRT) function, we analyzed the changes in the electrochemical impedance spectra of lithium-carbon cells during cathodic polarization of a carbon electrode. Soft carbon and graphite were studied as carbon materials. It is shown that the analysis of electrochemical impedance spectra of lithium-carbon cells using the distribution function of relaxation times allows us to establish the number of electrochemical elements and calculate their parameters. Application of DRT functions for modeling of electrochemical impedance showed that there are 8 electrochemical

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

elements in lithium-carbon cells and allowed to quantify their parameters. The obtained results are in good agreement with theoretical ideas about the structure of carbon materials and electrochemical processes occurring during their polarization. The analysis of electrochemical impedance spectra of lithium-carbon cells using the relaxation time distribution function is a more objective method compared to the method of equivalent electrical circuits.

Keywords: EIS, DRT, distribution of relaxation times, graphite, soft carbons

ВВЕДЕНИЕ

Разупорядоченные углероды (РУ) являются перспективными материалами для отрицательных электродов литий-ионных и пост-литий-ионных аккумуляторов. Из-за особенностей своей структуры РУ имеют более высокую электрохимическую емкость [1] по сравнению с графитом. Так, при катодной поляризации РУ в дополнение к интеркаляции катионов лития в межслоевое пространство графитовых структур также происходит их адсорбция в нанопорах, пустотах и дефектах [2, 3]. Благодаря более широкому диапазону потенциалов (1.5–0 В) обратимой электрохимической интеркаляции лития в разупорядоченные углероды, возможность выделения металлического лития при катодной поляризации может быть сведена к нулю [4]. Более того, РУ способны к обратимой интеркаляции лития при больших токовых нагрузках по сравнению с графитами [5, 6].

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) является одним из наиболее информативных методов, позволяющих *in situ* исследовать закономерности процессов, протекающих в электрохимических ячейках. При проведении импедансных исследований преследуются две цели: структурная идентификация исследуемой электрохимической системы, т. е. определение ее структуры, и параметрическая идентификация – определение физических параметров компонентов системы.

Суть метода СЭИ состоит в определении комплексного передаточного коэффициента системы в широком диапазоне частот, т. е. в определении передаточной функции системы. Определяется передаточный комплексный коэффициент путем возмущения исследуемой системы, и регистрации отклика системы. Если система линейна, то сигналы на входе и на выходе будут иметь одну и ту же частоту, но будут отличаться по амплитуде и фазе.

Полученная таким способом передаточная функция будет отражать как стационарные, так и нестационарные свойства системы. В случае если система не стационарна, то ее необходимо исследовать с помощью преобразований Лапласса,

в случае линейности системы можно воспользоваться более простыми преобразованиями Фурье. Найденная с помощью преобразований Фурье передаточная функция будет отражать свойства стационарной, линейной и причинно обусловленной системы.

Таким образом, при проведении импедансных исследований на исследуемую систему и условия эксперимента накладываются некоторые ограничения [7, 8]:

1. Линеаризация. Достигается как путем наложения сигналов с малой амплитудой, так и ограничением нижнего диапазона частот.

2. Одномерность. Все параметры системы, за исключением входа и выхода, должны поддерживаться постоянными. Достигается прежде всего путем термостатирования.

3. Стационарность. Предполагает, что в системе не протекают какие-либо процессы и она не изменяется во времени.

4. Причинность. Предполагает, что сигнал на выходе системы полностью обусловлен сигналом на ее входе.

5. Отсутствие эффекта памяти. Исследуемая система не должна “запоминать” историю эксперимента, т. е. получаемые результаты не должны зависеть от порядка проведения измерений.

В качестве входного сигнала при СЭИ может выступать как ток, так и напряжение, а сигналом на выходе – напряжение или ток соответственно. В первом случае передаточную функцию можно рассматривать как импеданс, а во втором случае – как адmittанс.

Одним из способов проверки (хотя и достаточно дискуссионным) выполнения условия причинности является проверка с использованием соотношений Крамерса–Кронига. Невыполнение данных соотношений свидетельствует о том, что полученные данные не являются передаточной функцией, и их необходимо интерпретировать более широким образом, нежели с позиций импеданса.

Для интерпретации результатов импедансных исследований, как правило, используется метод эквивалентных электрических схем (ЭЭС) [9]. Для этого строится структурная модель

исследуемого электрохимического объекта [10], которая описывает физико-химические процессы, протекающие в объекте при воздействии на него электрического тока или потенциала. Модель представляет собой электрическую схему, состоящую из идеальных электротехнических элементов (сопротивлений, конденсаторов и т. д.), каждый из которых эквивалентен, с электротехнической точки зрения, элементу исследуемой электрохимической системы.

Поскольку электрохимические системы являются объектами с распределенными параметрами, при составлении модели помимо классических элементов со средоточенными параметрами (сопротивление, конденсатор и т. д.) используют элементы с распределенными параметрами [11, 12], такие как диффузионный импеданс (элемент Варбурга, конечный диффузионный импеданс), элемент постоянной фазы (CPE – Constant Phase Element), конченый элемент постоянной фазы, NUD¹, NUC², NUP³. Наиболее часто используемыми элементами при составлении ЭЭС являются элемент постоянной фазы и элемент Варбурга (который, с математической точки зрения, является частным случаем элемента постоянной фазы).

Элемент постоянной фазы используется как формальная модель, которая хорошо аппроксимирует импеданс объекта сложной физической природы [7]. Сложная физическая природа исследуемого объекта может быть объяснена дисперсией постоянных времени ($\tau = R_0 C_{\text{Dl}}$), которая может быть вызвана либо распределением сопротивления электролита (R_0), либо распределением емкости двойного электрического слоя (C_{Dl}) или кинетической дисперсией (кинетически ограниченной (медленной) адсорбцией ионов [13, 14]). Дисперсию постоянных времени первоначально объясняли микроскопической шероховатостью электродов [15], однако впоследствии данная гипотеза была подвергнута сомнениям [16, 17].

Сложность данного подхода заключается в том, что ЭЭС составляется либо из представлений исследователя о структуре изучаемой электрохимической системы, либо исходя из формы годографа экспериментально полученного импеданса. Зачастую строение исследуемой электрохимической системы неизвестно, а форма годографа импеданса сложна, и предположить структуру электрохимической системы затруднительно. В ряде случаев возникают трудности

¹ Неоднородная модель диффузии.

² Модель неоднородной объемной проводимости.

³ Модель неоднородного фазового элемента.

и при вычислении параметров элементов ЭЭС из экспериментально полученного спектра электрохимического импеданса. Много вопросов возникает и при интерпретации элемента постоянной фазы, который очень часто используется при составлении ЭЭС, но физический смысл которого в большинстве случаев неясен.

На основе рассчитанных параметров элементов ЭЭС могут быть вычислены различные электрохимические (и физические) параметры электрохимической системы, такие как коэффициенты диффузии, толщина поверхностной пленки на электродах и т. д.

Однако в последние годы все большее распространение при анализе данных, полученных с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, приобретает метод анализа функции распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT), который в ряде случаев более информативен и обладает более высокой разрешающей способностью по сравнению с классическим методом эквивалентных схем [18].

Импеданс системы $Z(\omega)$ связан с функцией распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ следующим уравнением:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (1)$$

где $Z(\omega)$ – импеданс, R_0 – омическая (частотно независимая) часть импеданса, $Z_{\text{pol}}(\omega)$ – поляризационная (частотно зависимая) часть импеданса, ω – циклическая частота, R_{pol} – поляризационное сопротивление импеданса, $\gamma(\tau)$ – функция распределения времен релаксации, удовлетворяющая ограничениям неотрицательности и нормировки:

$$\gamma(\tau) \geq 0, \int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1. \quad (2)$$

В графическом виде функция распределения времен релаксации представляет собой кривую с несколькими пиками различной формы, распределенными по оси времени (либо частоты). Положения пиков определяют времена релаксации, а площадь под пиками величину сопротивлений [19].

Поскольку интегрирование в уравнении (1) идет по линейному масштабу времени, а сетка времени, на которой определяют значение $\gamma(\tau)$, является эквидистантной в логарифмическом масштабе, для увеличения точности вычислений в работе [20] была предложена следующая замена:

$$\int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^s \gamma(e^s)}{1+j\omega e^s} ds = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(s)}{1+j\omega e^s} ds, \quad (3)$$

где $s = \ln t$ – новая переменная интегрирования, $G(s) = t\gamma(t) = e^s\gamma(e^s)$ – модифицированная функция распределения времен релаксации, зависящая от переменной s “линейного масштаба” [18].

Данная замена используется достаточно часто, и во многих работах вместо функции распределения времен релаксации $\gamma(t)$ приводят функцию $G(s)$. Использование новой переменной интегрирования s вместо t позволяет увеличить точность численного интегрирования.

В физическом смысле любая электрохимическая система может рассматриваться как последовательность элементарных электрохимических ячеек. Каждая такая ячейка моделируется элементом Войта (параллельно соединенными резистором и конденсатором), а вся электрохимическая система – последовательностью из n элементов Войта [21]. По форме графика функции DRT можно определить количество элементарных электрохимических ячеек (количество пиков), т. е. осуществить структурную идентификацию, а вычислив площадь под пиками, рассчитать емкость и сопротивление, т. е. осуществить параметрическую идентификацию исследуемой электрохимической системы.

Для нахождения функции DRT одним из применяемых методов является метод регуляризации Тихонова [18]. При использовании метода регуляризации Тихонова важным является выбор значения коэффициента регуляризации, значение которого влияет на точность вычисления функции DRT (формы пиков, а иногда и их количества).

Целью данной работы являлась оценка информативности метода DRT при анализе спектров электрохимического импеданса литий-углеродных ячеек с различными типами углеродных материалов – графита и разупорядоченного углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка объектов исследования

Разупорядоченный углерод был получен термообработкой нефтяного кокса (ТУ 0258-098-00151807-98 с изм. 1-4, ТУ 38.1011320-90 с изм. 1-4 Новоуфимский НПЗ г. Уфа, Россия) при 1000°C в течение 10 ч в закрытом керамическом тигле. Графит (Dianshi, Китай) использовали без предварительной обработки.

Измерение физико-химических свойств углеродов

Удельную площадь поверхности углеродного материала измеряли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе TOP-200 (Altamira Instruments, Китай). Удельное объемное сопротивление измеряли в кондуктометрических ячейках с блокирующими электродами, изготовленных из нержавеющей стали, при фиксированном давлении $6.4 \cdot 10^4$ кг/см². Ошибка эксперимента не превышала 3%.

Насыпную плотность измеряли как отношение объема порошка углерода к его объему. Для измерения использовали мерный цилиндр. В предварительно взвешенный мерный цилиндр насыпали образец углерода и взвешивали снова для расчета массы образца. Цилиндр с образцом несколько раз встраивали для уплотнения слоя углерода и записывали объем образца. По отношению массы образца к объему рассчитывали насыпную плотность.

Пикнometрическую плотность измеряли в пикнометрах, объемом 5 мл, при температуре 30°C. В предварительно взвешенный пикнометр загружали образец примерно на 1/3 объема и вновь взвешивали для расчета точной массы образца. Затем на 2/3 пикнометр заполняли 70%-ным водным раствором спирта, встраиванием перемешивали содержимое и помещали в вакуумный эксикатор. Для полного заполнения пор углеродного материала раствором спирта пикнометры вакуумировали, сканируя вакуум в эксикаторе не менее 5 раз. Заполненные пикнометры термостатировали при 30°C в течение нескольких часов и, в случае необходимости, доводили до метки уровень жидкости в пикнометре спиртовым раствором. Полностью заполненные пикнометры взвешивали и рассчитывали пикнометрическую плотность образцов по уравнению

$$\rho_{\text{пик.}} = \rho_{\text{жид}}^{30} \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)}, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{пик.}}$ – пикнометрическая плотность, г/см³; m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – масса пикнометра с навеской образца, г; m_3 – масса пикнометра с навеской и жидкостью, г; m_4 – масса пикнометра, заполненного только с жидкостью, г; $\rho_{\text{жид}}^{30}$ – плотность инертной жидкости при 30°C, г/см³.

Измерение электрохимических свойств углеродов

Исследование электрохимических свойств углеродных материалов проводили в двухэлектродных

дисковых разборных ячейках типа Swagelock cell®. Давление поджима электродов друг к другу составляло 0.3 кг/см².

Рабочие углеродные электроды изготавливали отливкой водной суспензии смеси, состоящей из 94 мас. % активного материала (разупорядоченный углерод или графит), 1 мас. % сажи (Super P, Китай) и 5 мас. % связующего LA-132 (Китай), на медную фольгу, толщиной 16 мкм. После отливки суспензии на медную фольгу электроды сушили при 40°C в течение 1 ч. Затем каландрировали и вырубали в размер. Готовые электроды сушили в статическом вакууме при 40°C над молекулярными ситами 4 Å не менее 24 ч. Содержание РУ или графита в электродах составляло 5.7 мг/см².

Литиевые вспомогательные электроды вырубали из металлической литиевой фольги толщиной 100 мкм (China Lithium Energy Ltd., Китай), в размер.

В качестве сепаратора использовали 2 слоя нетканого полипропилена и 1 слой микропористого полипропилена Celgard®3501.

Электролитом был 1М раствор LiPF₆ в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (25:50:25 мас. %) с добавкой виниленкарбоната (VC, 1%). Количество электролита в ячейках составляло 30 мкл/см².

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки до измерения электрохимического импеданса и установки на циклирование терmostатировали при 30°C не менее 1 ч. Точность стабилизации температуры составляла ±0.1°C.

Гальваностатическое катодно-анодное циклирование литий-углеродных ячеек осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия). Плотность тока составляла 33 мА/г (≈ 0.1C).

Таблица 1. Физико-химические свойства разупорядоченного углерода и графита

	РУ	Графит
Насыпная плотность, г/см ³	0.63	0.57
Пикнометрическая плотность, г/см ³	1.98	2.11
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	5.95	0.89
Средний диаметр пор методом BJH, нм	13	25
Объем микропор методом BJH, 10 ⁻³ см ³ /г	12	27
Удельное сопротивление, Ом·см	0.03	0.10

Электрохимический импеданс регистрировали в диапазоне частот 0.05 Гц – 0.5 МГц, амплитуда возмущения была 5 мВ относительно НРЦ. Температура – 30 ± 0.1°C.

Измерения проводили следующим образом. Первоначально измеряли импеданс литий-углеродной ячейки. Затем рабочий углеродный электрод катодно поляризовали в течение 1 ч, отключали поляризацию и выдерживали ячейку в разомкнутом состоянии с регистрацией НРЦ в течение не менее 2 ч до достижения стационарного состояния, и вновь измеряли электрохимический импеданс. Шаги – катодная поляризация, выдержка в разомкнутом состоянии, регистрация импеданса повторяли по достижению ячейкой потенциала 10 мВ отн. Li/Li⁺. После окончания литирования углеродных электродов проводили аналогичный эксперимент, но рабочий углеродный электрод поляризовали анодно. Эксперимент останавливали при достижении напряжения на литий-углеродных ячейках 1000 мВ отн. Li/Li⁺.

Вычисление функций DRT проводили с помощью программы DRTTools [22]. Метод дискретизации – Gaussian, значение параметра регуляризации – 10⁻⁵. Параметры ЭЭС вычисляли из полученной функции DRT с помощью программы DRTAnalyzer [23] собственной разработки. Разработанная программа позволяет рассчитывать площадь пиков (сопротивления элементов) и постоянные времени как по разложенной на составляющие DRT спектров, так и по самой функции DRT. В программе предусмотрен экспорт ЭЭС в ПО EC-Lab для дальнейшего моделирования импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были изучены электрохимические свойства электродов на основе РУ и графита. Физико-химические свойства углеродных материалов приведены в табл. 1.

Катодные хронопотенциограммы литий-углеродной ячейки с рабочим электродом на основе

разупорядоченного углерода представляют собой плавные, ниспадающие кривые (рис. 1a). На втором цикле скорость уменьшения потенциала выше, а электрохимическая емкость меньше, чем на первом цикле.

Катодные хронопотенциограммы углеродного электрода на основе графита имеют более сложную форму (рис. 1b). На катодной хронопотенциограмме первого цикла наблюдается площадка в диапазоне 0.7–0.3 В. На втором цикле на катодной хронопотенциограмме графитового электрода такой площадки не наблюдается.

Следует отметить, что при окончании катодной поляризации при напряжении на ячейке 100 мВ удельная электрохимическая емкость углеродного электрода на основе РУ на втором цикле составляет 210 мА·ч/г, а электрода на основе графита 95 мА·ч/г.

Различие в форме катодных хронопотенциограмм литий – углеродной ячейки с рабочим электродом на основе графита на 1-м и 2-м цикле свидетельствует об изменении свойств активного материала в процессе 1-й катодной поляризации.

Годограф импеданса литий-углеродной ячейки с электродом на основе РУ после сборки представляет собой деформированную полуокружность в среднечастотной и высокочастотной областях спектра (рис. 2) и ветвь в среднечастотной и низкочастотной областях. При катодной поляризации, сопротивление электролита незначительно увеличивается, полуокружность в среднечастотной и высокочастотной областях увеличивает-

ся (примерно на треть), а ветвь среднечастотной и низкочастотной областях приобретает форму полуокружности с прямой линией под углом к оси абсцисс. С увеличением степени литирования диаметр полуокружности в области средних частот уменьшается.

Годограф импеданса литий-углеродной ячейки с электродом на основе графита после сборки (рис. 2) представляет собой сильно деформированную, вытянутую по оси абсцисс полуокружность в среднечастотной и высокочастотной областях, и ветвь в среднечастотной и низкочастотной областях. По мере литирования форма полуокружности усложняется, она становится более ломаной и более вытянутой, ветвь в среднечастотной и низкочастотной областях – уменьшается. По форме полуокружности можно предположить, что она состоит из нескольких перекрывающихся полуокружностей.

До литирования ветвь в средне- и низкочастотной областях у ячейки с электродом на основе графита примерно в 4 раза длиннее, чем у ячейки с РУ. Изменение низкочастотной ветви импеданса у ячеек с электродами на основе РУ и графита происходит по-разному. У ячейки с электродом на основе РУ прямая линия деформируется в полуокружность и диффузионную часть, в то время как у ячейки с графитом происходит уменьшение длины низкочастотной ветви.

У ячейки с электродом на основе РУ, по мере литирования, полуокружность среднечастотной и высокочастотной областей изменяется только в размерах, изменения ее формы не происходит,

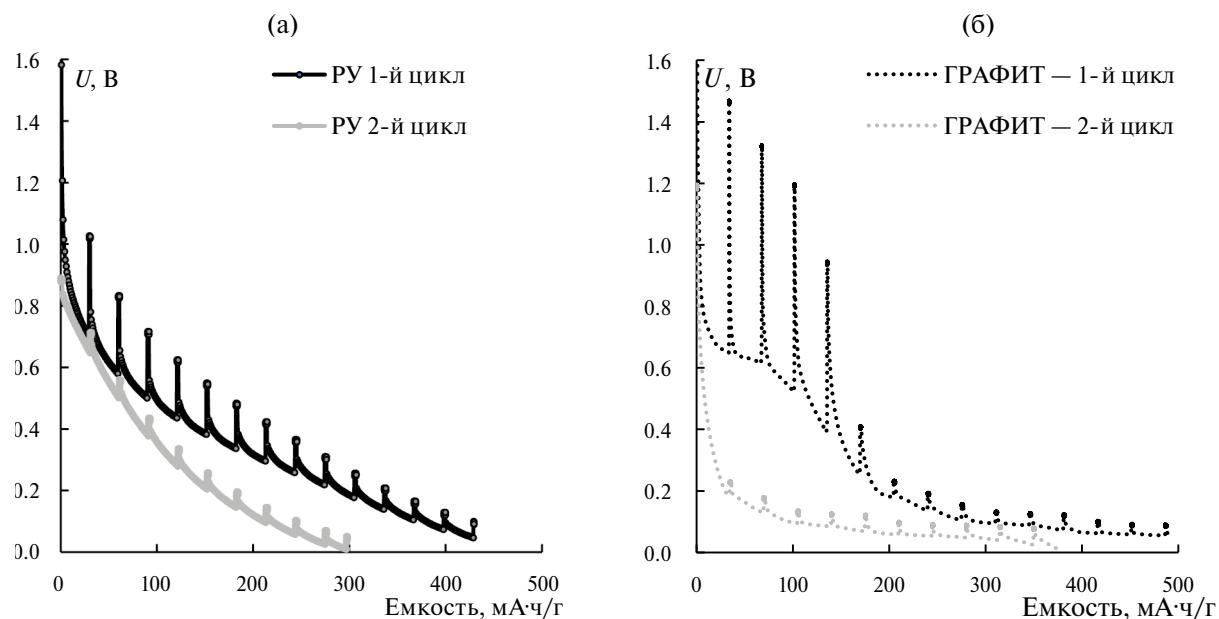


Рис. 1. Хронопотенциограммы катодной поляризации на первом и втором цикле углеродного электрода на основе разупорядоченного углерода (а) и графита (б).

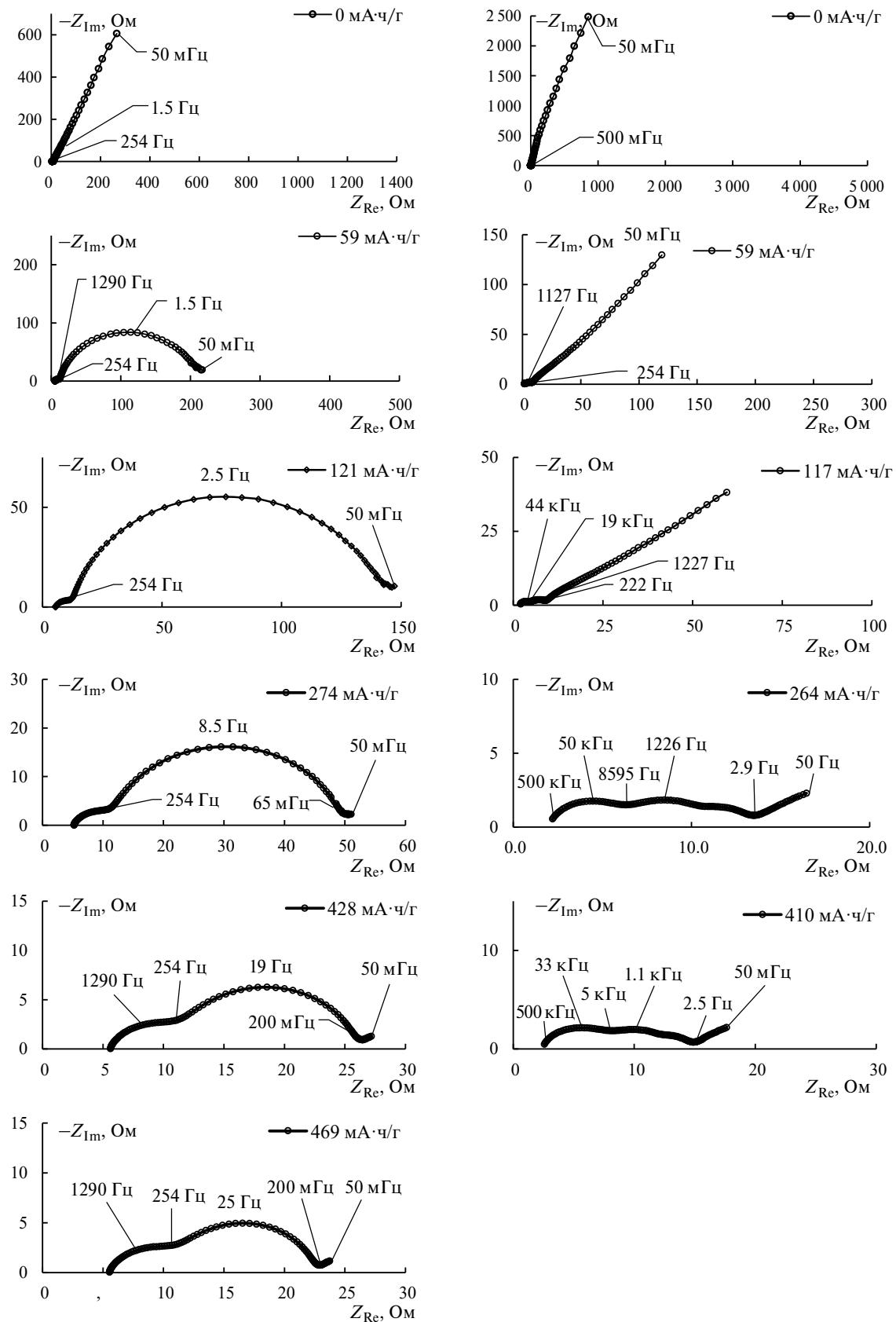


Рис. 2. Эволюция годографов импеданса литий-углеродных ячеек с рабочими электродами на основе разупорядоченного углерода (левая колонка) и графита (правая колонка) в процессе литирования на 1-м цикле. $I_k=0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Глубина литирования указана на графиках.

в отличие от ячейки с графитом, где помимо изменения размеров полуокружности, происходит изменение ее формы.

Литий-углеродную ячейку можно рассматривать как совокупность следующих электрохимических элементов:

- слоя электролита между электродами,
- слоя межфазного твердого электролита (SEI) на литиевом электроде,
- слоя межфазного твердого электролита (SEI) на углеродном электроде,
- границы между углеродными частицами,
- границы углерод/SEI,
- границы электролит/SEI,
- слоя углерода.

В ряде случаев литий-углеродная ячейка может состоять и из большего количества элементов. Каждый из этих элементов должны вносить свой вклад в общий импеданс ячейки и должны быть включены в ЭЭС при моделировании СЭИ [24].

Обычно импеданс SEI имеет форму деформированной полуокружности, причем степень деформации будет зависеть от степени однородности SEI. К импедансу SEI, как правило, относят высокочастотную дугу [25] на гидографе импеданса литий-углеродных ячеек. Моделируется импеданс SEI одним или несколькими элементами Войта или RQ-цепочками [26]. В литий-углеродных ячейках SEI будет присутствовать как на углеродном электроде, так и на литиевом электроде. Поскольку литий обладает высокой химической активностью, на его поверхности неизбежно происходит формирование пассивных слоев, состоящих из продуктов взаимодействия металлического лития с атмосферой и с компонентами электролитной системы, и слой SEI будет присутствовать на литиевом электроде до начала поляризации ячейки. При первой катодной поляризации углеродного электрода будет происходить разрушение SEI на литиевом электроде и формирование SEI на углеродном электроде. Можно предположить, что сопротивление SEI на углеродном электроде будет на порядок выше, чем на литиевом, из-за большой разницы в истинной площади электродов. Так, исходя из расчетов, истинная площадь электрода на основе РУ составляла 340 см^2 на 1 см^2 электрода, а графита — 51 см^2 . Также высокочастотной дуге на гидографе литий-углеродной ячейки иногда приписывают сопротивление границ между углеродными частицами.

Среднечастотную дугу на гидографах импеданса, как правило, относят к переносу заряда на границе электролит/SEI или интеркалят/SEI [27].

Низкочастотная часть импеданса литий-углеродных ячеек отражает диффузию в слое углерода. В некоторых работах для моделирования этой части импеданса используют импеданс Варбурга, в других используют элемент постоянной фазы [22, 28].

Таким образом, можно предположить, что ЭЭС, описывающая все электрохимические элементы литий-углеродной ячейки, должна содержать 6 RQ-цепочек, а возможно и больше, так как структура некоторых электрохимических элементов может быть достаточно сложной и для их моделирования может понадобиться более одной RQ-цепи:

$$R_0 + R_{Li,SEI}/Q_{Li,SEI} + R_{C,SEI}/Q_{C,SEI} + R_{PB}/Q_{PB} + R_{Ct}/Q_{Ct} + R_{int,SEI}/Q_{int,SEI} + W_{Int},$$

где R_0 — омическая (частотно независимая) часть импеданса; $R_{Li,SEI}/Q_{Li,SEI}$ — импеданс слоя межфазного твердого электролита (SEI) на литиевом электроде; $R_{C,SEI}/Q_{C,SEI}$ — импеданс слоя межфазного твердого электролита (SEI) на углеродном электроде; R_{PB}/Q_{PB} — импеданс границ между углеродными частицами; R_{Ct}/Q_{Ct} — импеданс границы углерод/SEI; $R_{int,SEI}/Q_{int,SEI}$ — импеданс границы электролит/SEI; W_{Int} — диффузионный импеданс.

Определение параметров всех электротехнических элементов, входящих в полную ЭЭС, бывает невозможным из-за того, что у ряда электротехнических элементов параметры могут быть сопоставимы по значениям, из-за чего, они “сливаются” на гидографе импеданса;

При попытке обработки гидографов импеданса литий-углеродных ячеек мы столкнулись с рядом трудностей:

- гидографы импеданса ячеек после сборки и в начале литирования аппроксимируются с небольшой точностью из-за присутствия диффузионной ветви, существенно превосходящей по масштабам полуокружности;

- гидографы ячейки с электродом на основе графита при катодной поляризации более чем на $117 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$ состоят из нескольких наложенных друг на друга полуокружностей, параметры которых с приемлемой точностью рассчитать не удается.

Для более подробного анализа СЭИ, полученных при литировании углеродных электродов, были построены графики функций распределения времен релаксации (рис. 3) и вычислены параметры наблюдаемых пиков (табл. 2). Так же, для сравнения был построен график функции DRT литий-литиевой ячейки после сборки.

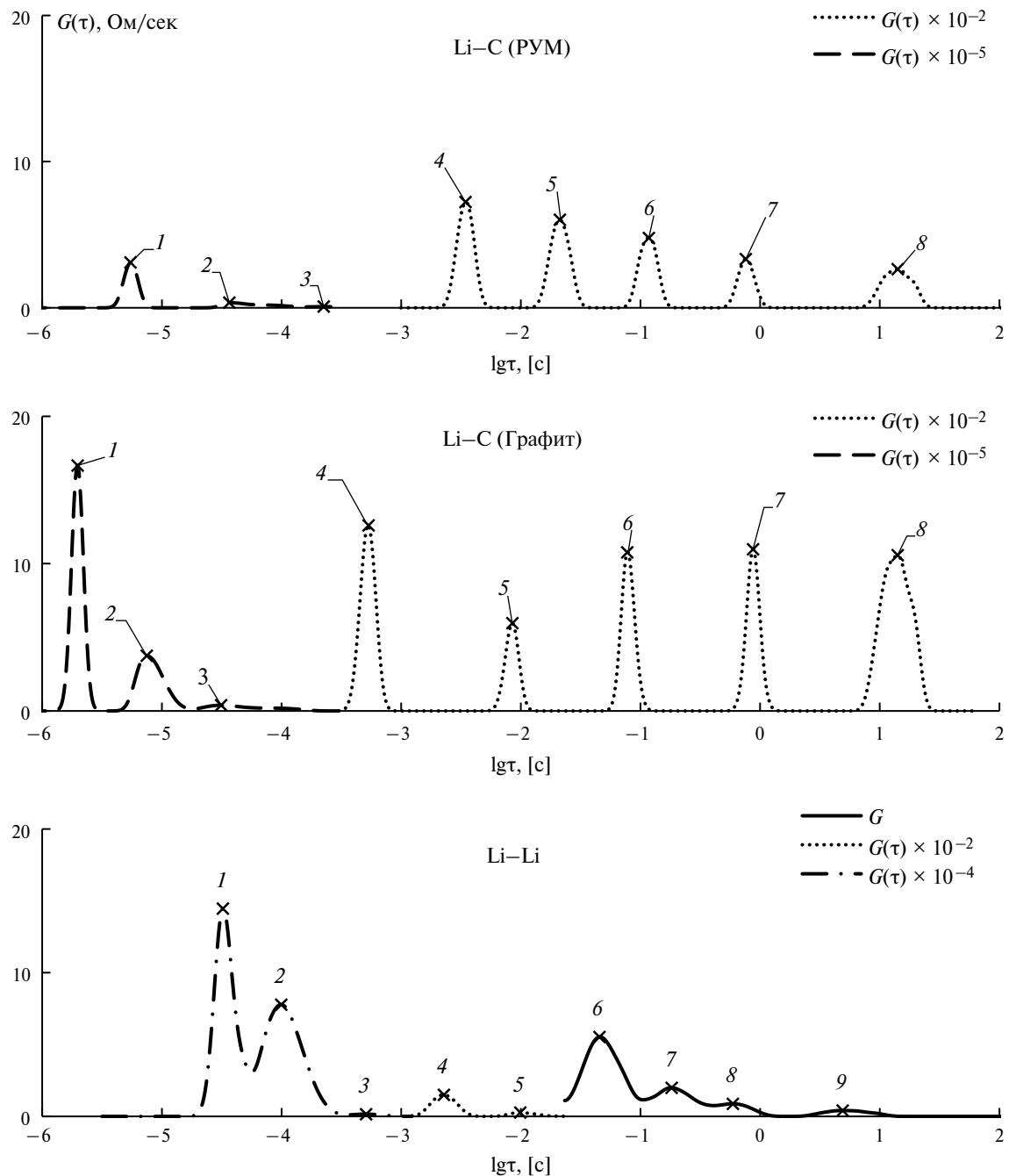


Рис. 3. Функции DRT импедансов литий-РУ, литий-графит и симметричной литий-литиевой ячейки после сборки. Электрохимическая система указана на графике.

На графиках функции DRT литий-углеродных ячеек после сборки наблюдаются 8 четко разделенных пиков. График функции DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки включает 9 пиков, некоторые из которых накладываются друг на друга (1 и 2, а также 6, 7 и 8). Меньшее количество пиков на графиках функции DRT литий-углеродных ячеек с более сложной, чем у симметричных литий-литиевых ячеек, электрохимической структурой может быть

объяснено тем, что сопротивление некоторых процессов, наблюдаемых в СЭИ симметричной литий-литиевой ячейки, гораздо меньше сопротивления аналогичных процессов в литий-углеродных ячейках.

Пики на графике функции DRT симметричной литий-литиевой ячейки располагаются в более узком диапазоне времен релаксаций (от 10^{-5} до 10 с, 16 кГц до 10 мГц), в то время как пики на графиках функций DRT литий-углеродных

Таблица 2. Параметры элементов литий-углеродных ячеек и симметричной литий-литиевой ячейки после сборки, рассчитанные из функций DRT

	Литий-РУ ячейка			Литий-графитовая ячейка			Симметричная литий-литиевая ячейка		
	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф	τ , с	R , Ом	C , Ф
R_0		4.12			0.93			1.62	
1	$5.5 \cdot 10^{-6}$	0.59	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.95	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	2.54	$1.3 \cdot 10^{-5}$
2	$3.7 \cdot 10^{-5}$	2.16	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	2.04	$3.7 \cdot 10^{-6}$	$9.9 \cdot 10^{-5}$	8.16	$1.2 \cdot 10^{-5}$
3	$2.3 \cdot 10^{-4}$	1.14	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	2.98	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	0.58	$8.7 \cdot 10^{-4}$
4	$3.5 \cdot 10^{-3}$	1.03	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	0.25	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.21	$1.1 \cdot 10^{-2}$
5	0.02	6.20	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	1.66	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	0.18	$5.4 \cdot 10^{-2}$
6	0.12	25.16	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.08	27.62	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.05	0.26	0.2
7	0.76	101.93	$7.4 \cdot 10^{-3}$	0.87	311.94	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.18	0.40	0.5
8	14.09	2822.72	$5.0 \cdot 10^{-3}$	14.09	11490.31	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.59	0.45	1.3
9							4.88	2.64	1.8
Σ		2956.01			11829.87			3.75	

ячеек лежат в более широком диапазоне времен релаксаций (от 10^{-6} до $10^{1.5}$ с). Форма пиков на функциях DRT импеданса симметричных литий-литиевых и полных литий-углеродных ячеек также различна. Функции DRT импеданса полных ячеек имеют более ярко выраженные пики, за исключением пика в низкочастотной области, который судя по его форме, вызван наложением нескольких пиков, с очень близкими временами релаксации. Пики 1, 2 и 6–9 на функции DRT симметричной литий-литиевой ячейки имеют близкие параметры и перекрываются между собой (на рис. 3 и табл. 2). Такая форма пиков может быть объяснена тем, что на обоих электродах симметричной литий-литиевой ячейки (рабочем

и вспомогательном) протекают одни и те же процессы, но, из-за различия в электродах, одни и те же процессы на разных электродах имеют незначительные различия в параметрах. Этим так же может быть объяснено большее количество пиков на функции DRT симметричной ячейки, по сравнению с количеством пиков на функциях DRT полных ячеек.

Функцию DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки можно разбить на 3 группы пиков. Первая группа пиков с τ в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-3} с (16 кГц – 169 Гц), вторая с τ от 10^{-3} до $10^{1.5}$ с (169 Гц – 5 Гц) и третья с τ более $10^{1.5}$ с (менее 5 Гц). Первая группа пиков, скорее всего, относится к импедансу границы токовый

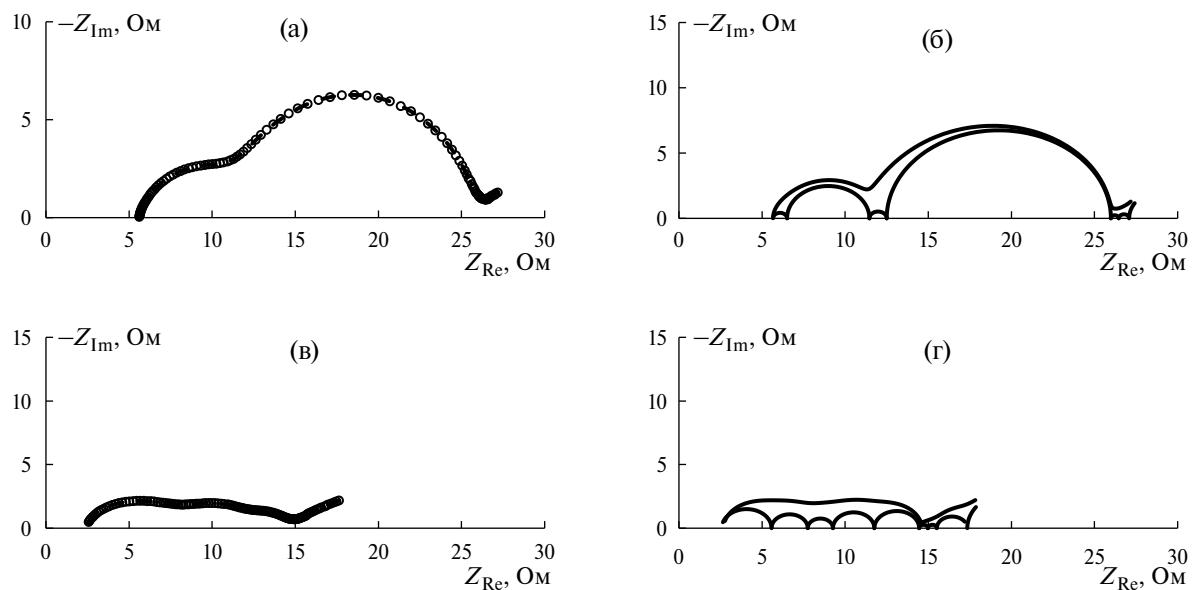


Рис. 4. Экспериментальные годографы импедансов литий-углеродных ячеек с электродами на основе РУ (а) и графита (в) при глубине литирования 428 и 410 мА ч/г, годографы отдельных элементов ячеек, рассчитанные по DRT-функциям, и симулированные годографы импедансов литий-углеродных ячеек с электродами на основе РУ (в) и графита (г).

коллектор (нержавеющая сталь)/металлический литий [29, 30], вторая группа пиков отражает импеданс SEI, а третья группа пиков в области низких частот – диффузионные процессы.

Стоит отметить, что не все пики, наблюдаемые на функции DRT литий-литиевой ячейки, проявляются на DRT функциях полной ячейки. Пики с самым малым временем релаксации ($\tau \sim 10^{-5}$ с) присутствуют как на функциях DRT симметричной литий-литиевой ячейки, так и на функциях DRT полных ячеек, а 4 низкочастотных пика, присутствуют только на функции DRT симметричной ячейки. Это может быть вызвано тем, что низкочастотная часть функций DRT

полных ячеек на 2 порядка больше, и столь мелкие пики попросту не заметны. Пики с τ от 10^{-3} до $10^{-1.5}$ с на функциях DRT полных ячеек изменились по сравнению с пиками на функции DRT симметричной ячейки. Это может быть вызвано изменением свойств SEI на литиевом электроде, из-за появления в электролите компонентов положительного электрода.

Пики, соответствующие высокочастотной области ($\tau < 10^{-4.5}$ с) присутствуют на графиках функций DRT только литий-углеродных ячеек. Вероятнее всего это импеданс границ (SEI) между углеродными частицами и импеданс границы углерод/токовый коллектор.

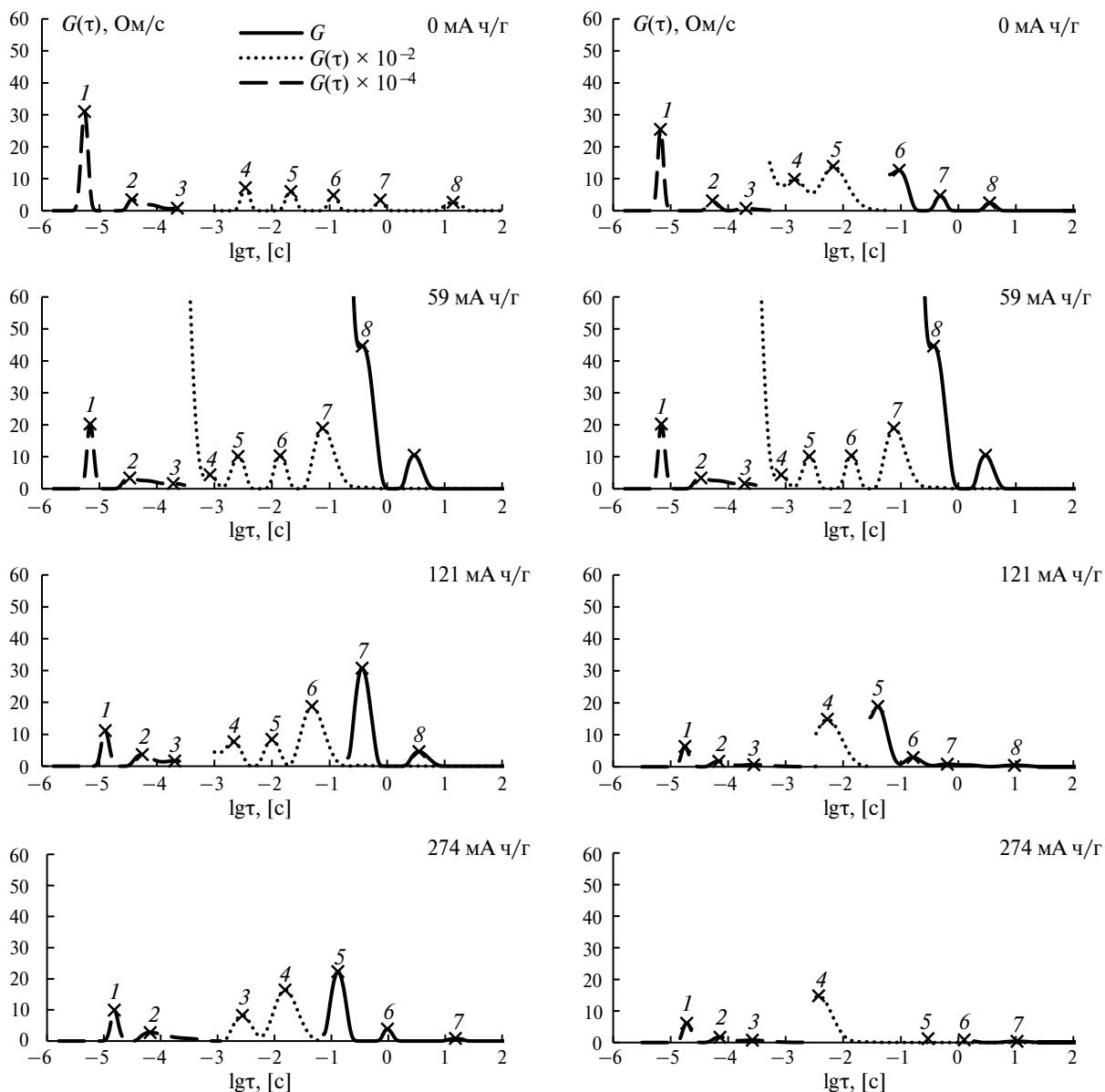


Рис. 5. Изменение графиков функций DRT импеданса (в различных масштабах) литий-углеродной ячейки с электродом на основе РУ в процессе литирирования на первом (левая колонка) и втором (правая колонка) циклах. Глубина литирирования указана на графиках.

Таким образом, высокочастотная и низкочастотная области импедансов литий-углеродных ячеек определяются свойствами компонентов углеродных электродов, а область средних частот — как свойствами компонентов углеродных электродов, так и свойствами компонентов литий-углеродного электрода.

Наибольший вклад в общий импеданс литий-углеродных ячеек с электродом на основе РУ вносят 2 элемента (рис. 4б), в отличие от импеданса ячейки с электродом на основе графита, где импеданс складывается из импедансов 9 элементов, с практически равным сопротивлением (рис. 4г).

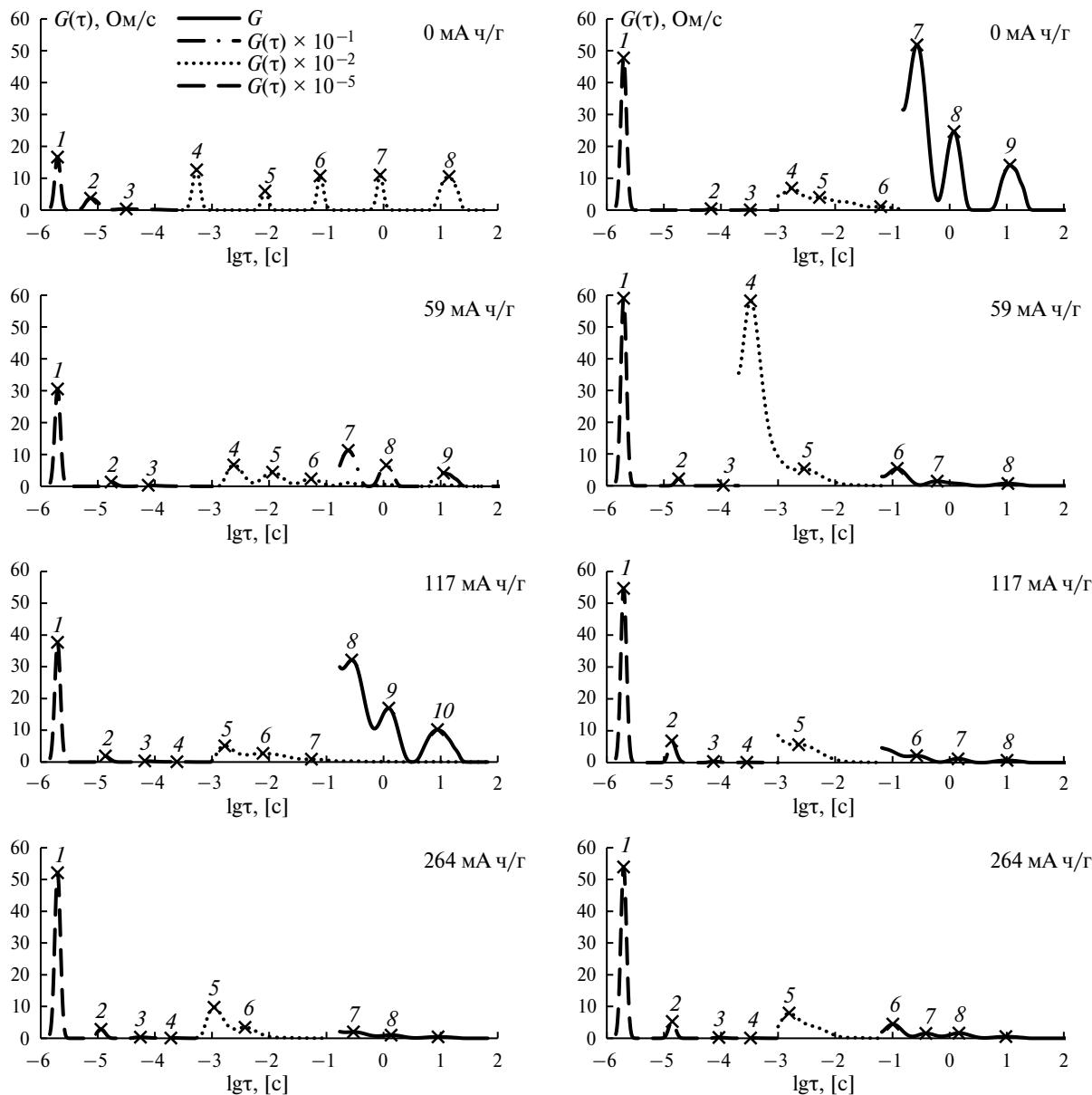


Рис. 6. Изменение графиков функций DRT импеданса (в различных масштабах) литий-углеродной ячейки с электродом на основе графита в процессе литирования на первом (левая колонка) и втором (правая колонка) циклах. Глубина литирования указана на графиках.

Изменения функций DRT литий-углеродной ячейки с электродом на основе РУ в процессе первой и второй катодной поляризации в основном происходят в области низких частот (рис. 5). При катодной поляризации до 59 мА·ч/г, сопротивление элементов, импеданс которых проявляется в низкочастотной области, уменьшается на порядок и продолжает уменьшаться до 121 мА·ч/г. Характер изменения функции DRT при 1-й и 2-й катодной поляризации один и тот же. Пики в высокочастотной и среднечастотной области изменяются незначительно.

У ячейки с электродом на основе графита, в процессе 1-й катодной поляризации на

графиках функции DRT происходит увеличение площади самого высокочастотного пика (рис. 6). При 2-й катодной поляризации данный пик присутствует изначально, и его площадь существенно не изменяется. Можно предположить, что изменения данного пика отражают изменения свойств (формирование) SEI на графитовом электроде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью функции распределения времен релаксации проведен анализ спектров электрохимического импеданса литий-углеродных ячеек с электродами на основе графита и разупорядоченного углерода.

Показано, что в отличие от классического способа анализа импеданса литий-углеродных ячеек с помощью ЭЭС, когда при построении ЭЭС необходимо соблюсти компромисс между сложностью модели и точностью определения параметров этой модели (усложнение модели повышает точность описания электрохимической структуры исследуемой системы, но приводит к снижению точности или вообще к невозможности расчета значений параметров ЭЭС), использование функции DRT позволяет провести структурную идентификацию, т. е. оценить возможное количество компонентов исследуемой ячейки и рассчитать их параметры. Несмотря на то, что метод DRT имеет несомненные достоинства – отсутствие необходимости априорного выбора ЭЭС, более высокую разрешающую способность – недостатком данного метода является необходимость подбора коэффициента регуляризации, от которого зависит точность вычисления функции DRT и как следствие точность определения структуры электрохимической системы и точность вычисляемых из функции DRT параметров электрохимической системы.

Применение функций DRT для моделирования электрохимического импеданса показало, что в литий-углеродных ячейках присутствует 8 электрохимических элементов, и позволило количественно оценить их параметры.

Сложностью обоих методов (метода DRT и метода ЭЭС) является интерпретация полученных данных – отнесение полученных параметров к элементам исследуемой электрохимической системы. Для соотнесения пиков на функциях DRT или электротехнических элементов ЭЭС с электрохимическими процессами исследуемой системы необходимы дополнительные исследования влияния различных факторов

(например, состава электродов, температуры и др.) на электрохимический импеданс литий-углеродных ячеек.

Следует отметить, что отсутствие необходимости априорного задания ЭЭС для обработки импедансных данных делает метод DRT потенциально более удобным для автоматизации обработки экспериментальных данных, получаемых методом спектроскопии электрохимического импеданса. Варьируя значение коэффициента регуляризации и оценивая точность получаемого решения, можно оценить количество протекающих в исследуемой системе релаксационных процессов, т. е. провести структурную идентификацию, а затем, используя либо классический метод ЭЭС, либо метод DRT, или комбинацию нескольких методов, рассчитать параметры этих элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнения в рамках государственного задания: тема “Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства” № FMRS-2024-0003 и по теме № 1021062311399-2-1.4.5 “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии”.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Y., Ma, Z., and Zhang, X., Mechanism and application in lithium ion batteries of ferrocene catalyzed coal tar pitch to prepare fibrous carbon material with soft and hard carbon hybrid structure, *Fuel*, 2024, vol. 366, p. 131325. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131325>
2. Babu, B., Carbon-based Materials for Li-ion Battery, *Batteries & Supercaps*, 2024, vol. 7. <https://doi.org/10.1002/batt.202300537>
3. Mochida, I., Ku, C., Yoon, S., and Korai, Y., Anodic performance and mechanism of mesophase-pitch-derived carbons in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 1998, vol. 75, Issue 2, p. 214. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00101-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00101-3)
4. Чудова, Н. В., Шакирова, Н. В., Кузьмина, Е. В., Колосницин В.С. Влияние диапазона потенциалов заряда и разряда на электрохимическую емкость

- нефтяного кокса и графита. *Башкир. хим. журн.* 2021. № 28. С. 85. [Chudova, N.V., Shakirova, N.V., Kuzmina, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., Vliyanie diapazona potencialov zaryada i razryada na elektrohimicheskuyu emkost' neftyanogo koksa i grafita, *Bashkirskij himicheskij zhurnal* (in Russian), 2021, no. 28, p. 85.]
5. Schroeder, M., Menne, S., Ségalini, J., Saurel, D., Casas-Cabanás, M., Passerini, S., Winter, M., and Baldacci, A., Considerations about the influence of the structural and electrochemical properties of carbonaceous materials on the behavior of lithium-ion capacitors, *J. Power Sources*, 2014, vol. 266, p. 250. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.024>
6. Kuzmina, E.V., Chudova, N.V., and Kolosnitsyn, V.S., Effect of Current Density on Specific Characteristics of Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries Based on Heat-Treated Petroleum Coke, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59, p.153.
7. Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин, В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с. [Stojnov, Z.B., Grafov, B.M., Savova-Stojnova, B., and Elkin, V.V. *Elektrohimicheskij impedans*, Moscow: Nauka, 1991. 336p.]
8. Импедансная спектроскопия: теория и применение. Учебное пособие. Екатеринбург. Изд-во Урал. ун-та. 2017. [Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i prime-nenie (in Russian). Uchebnoe posobie. Ekaterinburg. Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta. 2017.]
9. Иванищев, А.В., Чуриков, А.В., Иванищева, И.А. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов. *Электрохимия*. 2009. Т. 44. С. 553. [Ivanishchev, A. V., Churikov, A. V., and Ivanishcheva, I. A., Impedance spectroscopy of lithium-carbon electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 510.] <https://doi.org/10.1134/S1023193508050030>
10. Секущин, Н.А. Двухчастотный критерий присутствия индуктивной составляющей в импедансе электрохимической ячейки. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 362. [Sekushin, N. A., Two-frequency criterion of the presence of inductive component in the electrochemical cell impedance, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 345.] <https://doi.org/10.1134/S1023193510030134>
11. Ерофеев, А.А. Теория автоматического управления. СПб.: Политехника, 2002. с. 302. [Erofeev, A.A. *Teoriya avtomaticheskogo upravleniya* (in Russian). St.P.: Politekhnika, 2002. 302 p.]
12. Секущин, Н.А. Универсальная эквивалентная схема электрохимической ячейки. *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 372. [Sekushin, N.A., Universal equivalent circuit of electrochemical cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 350.] <https://doi.org/10.1134/S1023193509030173>
13. Kerner, Zsolt & Pajkossy, Tamás, Measurement of adsorption rates of anions on Au(111) electrodes by impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 2055. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00073-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00073-7)
14. Lasia, Andrzej. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*. Springer, 2014.
15. Schelder, W., Theory of the Frequency Dispersion of Electrode Polarization. Topology of Networks with Fractional Power Frequency Dependence, *J. Phys. Chem.*, 1975, vol. 79, p. 127.
16. Kerner, Z. and Pajkossy, T., Impedance of rough capacitive electrodes: The role of surface disorder, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, p. 139.
17. Kerner, Z. and Pajkossy, T., On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 46, p. 207.
18. Гаврилюк, А.Л., Осинкин, Д.А., Бронин, Д.И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 651. [Gavriluk, A.L., Osinkin, D.A., and Bronin, D.I., The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 575.] <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>
19. Qu, H., Zhang, X., Ji, W., Zheng, D., Zhang, X., and Ji, W., Impedance investigation of the high temperature performance of the solid-electrolyte-interface of a wide temperature electrolyte, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2022, vol. 608, p. 3079.
20. Macutkevic, J., Banys, J., and Matulis, A., Determination of the Distribution of the Relaxation Times from Dielectric Spectra, *Nonlinear Analysis. Modelling and Control*, 2004, vol. 9, p. 75. <https://doi.org/10.15388/NA.2004.9.1.15172>
21. Schönleber, Michael & Ivers-Tiffée, E., Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis, *Electrochim. Commun.*, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.018>
22. Wan, T.H., Saccoccia, M., Chen, C., and Ciucci, F., Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 184, p. 483.
23. Свид. 2022665869 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "ElChemLab, DRT Analyzer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 23.08.2022, Реестр программ для ЭВМ. 1 с. [2022665869 RF. "ElChemLab, DRT Analyzer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU). – published. 23.08.2022]
24. Прилежаева, И.Н., Соловьев, Н.П., Храмушин, Н.И. Способ преобразования спектров импеданса для определения механизма электрохимической реакции. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1425. [Prilezhaeva, I.N., Solov'ev, N.P., and Khramushin, N.I., A procedure for transforming impedance spectra for the determination of mechanism of electrochemical reactions, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 1223.] <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000048659.28543.0c>

25. Zhang, S. and Shi, P., Electrochemical impedance study of lithium intercalation into MCMB electrode in a gel electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 1475.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.033>
26. Zaban, A., Zinigrad, E., and Aurbach, D., Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 3089.
27. Wang, C., Appleby, A.J., and Little, F., Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. A754.
<https://doi.org/10.1149/1.1474427>
28. Holzapfel, M., Martinent, A., Alloin, F., Le Gorrec, B., Yazami, R., and Montella, C., First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 546, p. 41.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00144-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00144-X)
29. Plank, Christian & Rüther, Tom & Jahn, Leonard & Schamel, Maximilian & Schmidt, Jan & Ciucci, Francesco & Danzer, Michael, A review on the distribution of relaxation times analysis: A powerful tool for process identification of electrochemical systems. *J. Power Sources*, 2023, vol. 594.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233845>
30. Lu, Yang & Zhao, Chen-zi & Huang, Jia-Qi & Zhang, Qiang, The timescale identification decoupling complicated kinetic processes in lithium batteries, *Joule*, 2022, vol. 6, p. 1172.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.05.005>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ ДЕЦЕНТРАЛИЗОВАННОГО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ¹

© 2024 г. С. И. Нефедкин*, Я. В. Исаев, В. Д. Михневич,
В. Е. Елецких, М. А. Климова

Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Поступила в редакцию 20.02.2024 г.

После доработки 29.08.2024 г.

Принята к публикации 24.09.2024 г.

Рассмотрены электрохимические преобразователи энергии, которые в зависимости от типа используются как для генерации электрической энергии, так и для ее накопления в виде химической энергии активных веществ. Рассмотрен пример альтернативной схемы гарантированного электро-теплоснабжения энергоизолированного объекта с высоким потенциалом ветровой энергии и водородным накоплением энергии без использования привозного или местного топлива. Схема содержит ветроэнергетический комплекс из парка ветрогенераторов, размещенных в точках с высоким потенциалом ветра, которые обеспечивают гарантированное электроснабжение даже в периоды слабого ветра. Для теплоснабжения потребителя весь избыток электроэнергии идет на термоэлектрический нагрев воды в баках накопителях, а также на получение водорода методом электролиза воды. Водород запасается или идет в энергоустановку на топливных элементах (используется в период безветрия или как резервный источник питания), также при дефиците теплоты в водородный конденсационный котел. Для реального автономного объекта (поселок Новиково, остров Сахалин) рассчитаны годовой баланс энергии в водороде, количество ветрогенераторов, параметры используемого в схеме оборудования, также коэффициенты использования установленной мощности. Показаны основные предпосылки для реализации альтернативной схемы электро-теплоснабжения без использования привозного топлива за счет энергии ветра и электрохимического преобразования энергии.

Ключевые слова: электрохимические преобразователи энергии, автономное электро-теплоснабжение, электролизер разложения воды, топливные элементы, водород

DOI: 10.31857/S0424857024120041, EDN: NNCPQR

ELECTROCHEMICAL ENERGY CONVERTERS IN DECENTRALIZED POWER SYSTEMS²

© 2024 S. I. Nefedkin*, Ya. V. Isaev, V. D. Mikhnevich, V. E. Yeletsky, and M. A. Klimova

National Research University “MPEI”, Moscow, Russia

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Considered electrochemical energy converters, which are used depending on the type, both for the generation of electric energy and for its accumulation in the form of chemical energy of active substances. An example of an alternative scheme for guaranteed electricity and heat supply of an energy-isolated facility with high wind power potential and hydrogen energy storage without the use of imported or local fuel is considered. The scheme contains a wind power complex from a park of wind generators located in high-potential wind points, which provide guaranteed electricity supply even during periods of low wind. For the heat supply of the consumer all surplus electricity goes to thermoelectric heating of water in storage tanks, as well as hydrogen production by electrolysis of water. Hydrogen is stored or goes into the fuel cell power plant (used in a period

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

of calm or as a backup power source), also when the heat is lacking in the hydrogen condensing boiler. For a real autonomous facility (Novikovo village, Sakhalin island) the annual hydrogen energy balance is calculated, the number of wind generators, parameters used in the equipment scheme, also the installed capacity utilization factors. The main prerequisites for implementation of an alternative electricity and heat supply scheme without use of imported fuel at the expense of wind energy and electrochemical conversion of energy are shown.

Keywords: electrochemical energy converters, autonomous electricity and heat supply, water decomposition electrolyser, fuel cells, hydrogen

ВВЕДЕНИЕ

Развитие энергетики в мире сегодня подчиняется требованиями повышения ее эффективности, экологичности и сопровождается существенным изменением структуры генерации. По данным Международного агентства по возобновляемым источникам энергии, доля установленной мощности возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в 2023 г. в мире достигла уже 26.7% и составила 3 870 ГВт (~2195 ГВт в 2017 г.) [1]. Гидроэлектростанции, которые еще недавно были единственными весомыми представителями ВИЭ в структуре мировой энергетики, сегодня покрывают лишь половину этой мощности. Драйверами роста ВИЭ стали солнечные (СЭ) и ветровые (ВЭ) электростанции. Установленная мощность только ветровой генерации в мире на 2023 г. составила около 1 000 ГВт, что почти в 4 раза превосходит установленную мощность всей электрогенерации РФ. Мировая ветрогенерация в 2023 г. выработала почти 2.5 тераватт-часа электроэнергии. Она стала важным источником энергии в Европе. В 2023 г. доля ВИЭ от общего объема электрогенерации в Испании составила 50%. При этом доля ветрогенерации от общего объема электрогенерации в Испании составила 23%, в Великобритании – 29%, Дании 25%, в Бельгии – 10%, Нидерландах – 7% и Германии – 5% [2]. Россия также развивает свою энергетику в русле повышения ее экологичности, но основной упор сделан на рост доли использования природного газа на тепловых станциях, как наиболее дешевого и доступного энергоносителя. Ветровая генерация в РФ так же, как и в Европе, развивается путем создания подключенных к централизованной сети ветропарков, число которых достигло 15. Ведущую роль здесь играет ГК “Росатом” (АО “НоваВинд”) за счет локализации в РФ производства ВЭУ 2.5 МВт L 100 2.5 MW по лицензии Lagerwey [3, 4]. Суммарно подключенные к сети ветроэнергетические мощности в 2023 г. достигли 1 ГВт [4]. Вместе с тем, для РФ более актуально, на наш взгляд, использование ветрогенерации для энергоснабжения территорий, которые сегодня

активно развиваются, но не охвачены централизованным энергоснабжением. Проблемы использования ВИЭ при автономном энергоснабжении связаны с неравномерностью поступления энергии, а также с конфликтом между потреблением и генерацией энергии в различные периоды времени. В связи с этим возрастает роль накопителей электрической энергии, при этом роль электрохимических преобразователей энергии, которые могут выполнять как функцию генераторов энергетической энергии, так и функцию накопителей энергии, будет существенно возрастать [5–9].

Сегодня предлагаются различные решения для гарантированного электро-теплоснабжения энергоизолированных потребителей как на основе совершенствования существующих технологий (дизель-электростанции и котельные), так и новых (газотурбинные электростанции, плавучие атомные электростанции). Однако, на наш взгляд, для потребителей с высоким потенциалом ВИЭ наиболее универсальными и экологичными являются схемы энергоснабжения на основе солнечной и ветровой генерации с использованием электрохимических накопителей энергии.

Электрохимические преобразователи энергии

Устройства электрохимической энергетики – это электрохимические преобразователи энергии (ЭХПЭ), в которых химическая энергия активных веществ (реагентов) преобразуется в электрическую энергию, либо электрическая энергия преобразуется в химическую энергию образующихся веществ. Основные типы устройств электрохимической энергетики представлены в табл. 1.

Рассмотрим возможности и примеры использования ЭХПЭ в различных схемах автономного энергоснабжения различных потребителей электрической энергии.

Первичные химические источники тока (ХИТ) используются для питания устройств малой мощности, а также там, где нужны высокая удельная энергия источника энергии (спецсредства, средства связи, кардиостимуляторы, пульты и т. п.) [10]. Электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК) или ионисторы используются там,

Таблица 1. Электрохимические преобразователи энергии

Электрохимические преобразователи энергии	Реагенты внутри устройства	Реагенты подаются извне	Производят электрическую энергию	Вырабатывают активные вещества	Потребляют электрическую энергию
Топливные элементы	—	+	+	—	—
Первичные химические источники тока	+	+	+	—	—
Аккумуляторные батареи	+	—	+	+	+
Проточные редокс-батареи	—	+	+	+	+
Электрохимические суперконденсаторы	+	—	+	+	+
Электролизеры разложения воды	—	+	—	+	+
Регенеративные топливные элементы	—	+	+	+	+

где в течение короткого времени нужно запасти и отдать потребителю высокую мощность (в поездах, подъемных кранах, лифтах, в схемах резервного питания [11]). Разрабатываются также более энергоемкие гибридные суперконденсаторы [12].

В аккумуляторных батареях (АБ) или вторичных химических источниках тока на электродах происходят обратимые электрохимические превращения [10, 13, 14]. Носимые устройства (телефоны, ноутбуки, электрический инструмент и др.) используют АБ, в первую очередь литий-ионные АБ (ЛИА), которые также стали трендом в транспортных средствах. Доля электромобилей на ЛИА превышает 10% в структуре продаж новых легковых автомобилей [13]. Аккумуляторные батареи сегодня являются наиболее эффективными и удобными электрохимическими накопителями электрической энергии и широко используются, например, в системах резервного энергоснабжения, многих других применениях [15]. Однако АБ имеют и недостатки. Их емкость ограничена размерами самого аккумулятора. Их использование в гибридных схемах автономного энергоснабжения вместе с фотоэлектрическими панелями в суточном цикле накопления будет эффективным при условии, что годовой приток солнечной энергии является относительно равномерным. Однако для РФ даже в самых благоприятных для солнечной энергетики южных регионах приток солнечной энергии в зимние месяцы в 3–4 раза ниже, чем в летние месяцы [6]. Таким образом, для гарантированного энергоснабжения потребителя нужны более емкие, чем АБ, накопители энергии, которые имеют возможность накапливать электрическую энергию не в самом устройстве, а в энергоносителе, находящемся вне устройства.

В проточных редокс-батареях (ПРБ) в режиме генерации электрического тока активные вещества в составе жидких электролитов (анолита и католита) подаются на анод и катод извне устройства. Накопление или генерация электрической энергии происходит за счет изменения степени окисления, например иона ванадия [16, 17]. Объем активных электролитов ПРБ не ограничен, однако скорости электрохимических превращений на электродах более чем на порядок ниже, чем в современных топливных элементах и электролизерах. Тем не менее, проточные редокс-батареи могут рассматриваться для стационарного применения, в том числе в гибридных схемах энергоснабжения, как более экономичный вариант накопителя.

Для систем накопления электроэнергии в схемах автономного энергоснабжения потребителей, имеющих неравномерные годовые графики генерации энергии ВИЭ и графики потребления электрической и тепловой энергии, интерес представляет также водородное накопление энергии. Водород здесь производится в электролизерах разложения воды и накапливается за счет избытка электрической энергии от ВИЭ. Использование водорода в водородно-воздушных топливных элементах позволяет генерировать электрическую энергию по мере необходимости. Количество вырабатываемой электрической энергии ограничено только размерами систем хранения реагентов и их количеством и напрямую не связано с самим устройством [5–9]. В отличие от АБ, рынок топливных элементов сегодня не является объемным (десятки тыс. шт. в год). Однако энергоустановки на топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМ ТЭ, РЕМ FC) достигли высокого уровня технологического

развития, прежде всего в автомобильных применениях. За счет электрокатализа и правильной организации процессов отвода теплоты и управления потоками воды достигнуты высокие значения удельной мощности батареи топливных элементов ($W_v = 5.4 \text{ кВт/л}$), а также удельной плотности энергии единичного топливного элемента ПОМ ТЭ (1.2 Вт/см^2). Вольт-амперная характеристика таких ПОМ ТЭ имеет вид, представленный на рис. 1а, кривая 2 [18]. Перспективными применениями для топливных элементов являются не только электромобили на водороде, но и коммунальное электроснабжение, сетевые электростанции малой и средней мощности [5–9, 19].

Сегодня наиболее доступными для производства чистого водорода являются щелочные электролизеры (ЩЭ, AWE), которые, однако, по параметрам удельных энергозатрат, компактности и удобству эксплуатации имеют недостатки [5]. Более современные электролизеры разложения воды с протонообменной мембраной (ПОМ ЭВ, РЕМ WE) достигли высокого уровня технологического совершенства и сейчас выпускаются уже в виде установок с высокой производительностью до 200 кг $\text{H}_2/\text{ч}$ с выходным давлением 30 бар и удельными энергозатратами 53.2 кВт $\text{ч}/\text{кг H}_2$ [20, 21]. Такой водород, производимый ПОМ ЭВ, имеет высокую чистоту (99.995%) и может использоваться в ПОМ ТЭ без дополнительной очистки. В ПОМ ЭВ реализуются высокие плотности токов и пологие ВАХ (рис. 1а, кривая 1) [20]. Однако ПОМ ЭВ более дорогие, так как требуют использования катализаторов на основе драгоценных

металлов. Таким образом, вместе с более дешевыми, но менее компактными щелочными электролизерами ПОМ ЭВ сегодня рассматриваются как промышленные системы, интересные для зеленой энергетики [21]. Эффективное использование топливного элемента и электролизера в схемах энергоснабжения определяется, прежде всего, их вольт-амперными характеристиками (рис. 1а). Пологие ВАХ позволяют реализовать электрохимические устройства с повышенными удельными энергетическими характеристиками, меньшей материалоемкостью и более низкой стоимостью. Однако не менее важна зависимость коэффициента полезного действия (КПД) электрохимических преобразователей от нагрузки. Это важно для автономных потребителей, где суточный график нагрузки (СГН) не является равномерным и генерирующие устройства работают на режимах частичной мощности [5]. Как видно из рис. 1б, на частичных нагрузках КПД топливных элементов и электролизеров повышается, а у электростанций на двигателях внутреннего сгорания (ДВС) и газотурбинных установках (ГТУ), напротив снижается.

В регенеративных топливных элементах (РТЭ), например в регенеративных водородно-кислородных топливных элементах, в режиме генерации электрической энергии в самом топливном элементе на электроды извне подводятся и потребляются активные вещества (водород и кислород). В режиме накопления энергии вырабатываются активные вещества (водород и кислород), как при электролизе воды. При этом используются

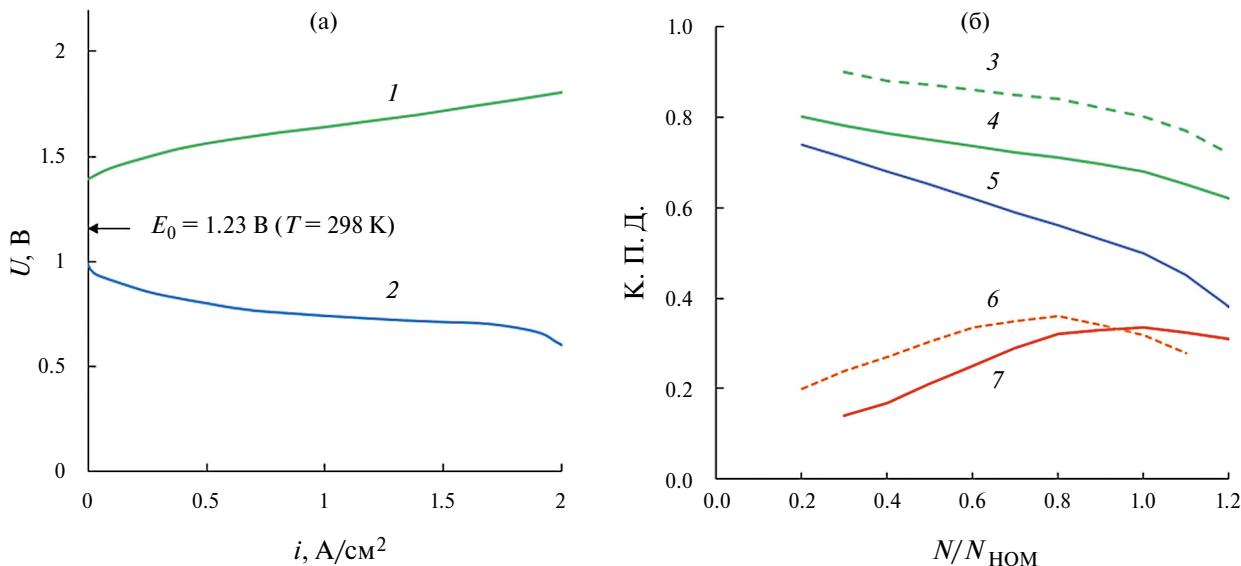


Рис. 1. (а) Вольт-амперные характеристики электролизера ПОМ ЭВ 30 бар, 65°C (1) и топливного элемента ТЭ ПОМ (Mirai) (2), (б) Вид зависимости КПД энергетических установок от нагрузки: 3 – аккумуляторная батарея; 4 – электролизная установка; 5 – энергоустановка на топливных элементах; 6 – дизельная электростанция; 7 – газотурбинная электростанция.

одни и те же электроды, как в режиме работы топливного элемента, так и в режиме электролиза воды [22]. Однако до сих пор не удается создать коммерческие накопители и генераторы энергии на основе РТЭ. Это связано с различной кинетикой и сложностью подбора одних и тех же носителей и катализаторов, как для работы в режиме топливного элемента, так и в режиме электролизера.

Электрохимические преобразователи энергии и возобновляемые источники энергии в схемах автономного энергоснабжения

Электролиз воды – сегодня это промышленная технология для получения чистого водорода как технического газа с целью применения в целом ряде приложений в качестве агента–восстановителя (при химическом синтезе, в металлургии, электронной и стекольной промышленности, в электроэнергетике) [5]. Однако будущее так называемого “зеленого водорода”, как эффективного и экологичного энергоносителя, связывают с технологией электролиза воды и крупномасштабным его производством за счет электрической энергии возобновляемых источников энергии (ВИЭ), в первую очередь крупных ветровых и солнечных электростанций. В связи с этим топливные элементы, как потребители этого “зеленого водорода” будут рассматриваться в качестве установок для крупномасштабного производства электрической энергии, а также в автомобилях на топливных элементах. Сегодня их использование ограничено отсутствием водородной инфраструктуры и локализовано по месту применения (например, складские погрузчики, коммунальное энергоснабжение), однако в будущем их применение в различных приложениях будет, безусловно, возрастать [5, 6].

В настоящее время имеются примеры расчетов, практических разработок и реализации схем автономного энергоснабжения, с использованием ВИЭ, например, на основе ветрогенераторов (ВГ, WT) или солнечных фотоэлектрических электростанций (СФЭ, PV). Автономная гибридная схема энергоснабжения основе ВГ и водородного аккумулирования энергии рассмотрена в работе [23]. Моделирование режимов работы проводилось по различным сценариям, использовался часовой интервал времени для параметров генерации и потребления. Также был проведен экономический анализ. В работе [24] представлена почасовая система управления энергопотреблением (СУП) для автономной гибридной системы на основе ВИЭ. СУП состоит из ВГ и СФЭ в каче-

стве основных источников энергии, а также двух систем накопления энергии (водородная система и аккумулятор). Ветрогенератор и солнечные модули в данной схеме предназначены для работы на максимальной мощности, в то время как аккумулятор и водородная подсистема, состоящая из топливного элемента, электролизера и резервуара для хранения водорода, действуют как система поддержки и накопления. Схема использует нечеткое логическое управление для удовлетворения потребностей нагрузки в энергии и поддержания уровня заряда аккумулятора и уровня водорода в резервуаре в пределах определенных целевых значений. В качестве критериев оптимизации схемы выбраны стоимость использования и срок службы элементов схемы. В этой работе были учтены имеющиеся в продаже компоненты и ожидаемый срок службы оборудования в 25 лет. Существуют готовые программы для проектирования систем электроснабжения на основе солнечных фотоэлектрических панелей, в частности SOLARGIS PVPLANNER (Словакия), RETScreen (Канада), SAM(США), PV*SOL (Германия), PVsyst (Швейцария) [25], также ветрогенераторов [26, 27]. В настоящее время существуют две основные промышленные группы, работающие в направлении развития универсальных моделей для использования в моделировании ветрогенераторов – Western Electricity Coordinating Council (WECC) Renewable Energy Modeling Task Force (REMTF) и International Electrotechnical Commission (IEC), Technical Committee (TC), Working Group (WG) [27, 28]. Решение ETAP GridCode используется для проектирования, анализа, оптимизации и технического обслуживания систем возобновляемой энергетики, в том числе и с использованием ветрогенераторов. Однако данные программы не содержат опций использования водородного накопления энергии, а также использования накопленного водорода для целей электроснабжения и теплоснабжения.

Децентрализованное энергоснабжение и ВИЭ

На наш взгляд, для РФ более актуально использование возобновляемых источников энергии, в частности ветрогенерации для энергоснабжения потребителей на территориях, которые не охвачены централизованным энергоснабжением. При этом электроснабжение и теплоснабжение должны рассматриваться в единой схеме энергоснабжения. Только в Дальневосточном федеральном округе (ДФО) 345 населенных пунктов с децентрализованным электроснабжением (рис. 2).

Сегодня электроснабжение здесь обеспечивается в основном за счет дизель-энергостанций и привозного органического топлива. Их общая мощность составляет около 531 МВт. С учетом дорогостоящего привозного топлива стоимость электроэнергии на ряде автономных объектов превышает 200 руб/(кВт ч). Для теплоснабжения используется также привозное топливо и частично местное топливо.

Очевидно, что энергообеспечение и развитие северных и восточных территорий РФ должно быть тесно связано с решением проблем экологии и базироваться на новых энергетических технологиях, использующих возобновляемые энергоресурсы (ветроэлектростанции, солнечные фотоэлектрические электростанции, геотермальные тепловые электростанции) [31, 6].

Обзор микрогенерации в РФ на основе ВИЭ проведен в работе [29]. В работе [30] изложены результаты опытно-конструкторской разработки автономной ветро-дизельной электрической установки (ВДЭУ) мощностью 10 кВт для районов Севера и Дальнего Востока, где отсутствует

централизованное энергоснабжение. Особенностью актуальна данная разработка для территорий с ежегодными "северными завозами", где энергоснабжение осуществляется дизельными электростанциями [31, 6]. Однако подобные системы автономного энергоснабжения, как правило, рассматривают только электроснабжение потребителя и позволяют лишь снизить количество завозимого топлива.

Ветропотенциал Дальнего Востока и Севера РФ

Ветропотенциал является существенным энергетическим ресурсом в прибрежных районах Дальнего Востока и Севера РФ. Атлас ветров России указывает, что существует множество районов, где среднегодовая скорость ветра превышает 6.0 м/с, поэтому использование ветра как возобновляемого источника энергии является актуальной задачей. Наивысшие среднегодовые значения скорости ветра (6–7 м/с) зафиксированы вдоль берегов Баренцева, Карского, Берингова и Охотского морей. Другие районы с относительно



Рис. 2. Объекты децентрализованного электроснабжения в Дальневосточном федеральном округе РФ.

Таблица 2. Характерные диапазоны скорости ветра (в днях), зафиксированные за 5-летний период наблюдений на высоте 50 м [32, 33]

Местонахождение, поселок	Среднегодовая скорость ветра, м/с	Количество дней минимальной скорости ветра		Диапазон скорости ветра с максимальным количеством дней	
		м/с	дни	м/с	дни
Камчатка:					
Усть-Камчатск	6.0	1 ... 2.1	37	3.2 ... 4.3	186
Соболево	6.8	1.1 ... 2.1	28	4.4 ... 5.5	148
Усть-Большерецк	6.08	1.1 ... 2.2	35	4.1 ... 5.1	161
Вилючинск	5.77	1 ... 2	33	4 ... 5	158
Ключи	4.18	0.6 ... 1.39	19	2.8 ... 2.97	197
Сахалин:					
Новиково	7.07	1.2 ... 2.3	14	4.5 ... 5.6	170
Оха	6.12	0.9 ... 1.87	10	4.78 ... 5.85	180
Тымовское	5.43	1 ... 1.83	20	3.49 ... 4.32	181
Север:					
Тикси	6.52	1 ... 1.99	11	5.95 ... 6.94	153
Айон	4.51	0.8 ... 1.56	27	3.84 ... 4.6	172
Усть-Оленек	6.09	0.63 ... 2.15	25	5.95 ... 6.91	147

высокой скоростью ветра (5–6 м/с) включают побережья Восточно-Сибирского, Чукотского морей и моря Лаптевых на севере и Японского моря на востоке.

В табл. 2 представлены данные ветропотенциала ряда поселков на Востоке и Севере России [32, 33].

Как видно, и на Сахалине, и на Камчатке есть большое количество поселков с высоким ветропотенциалом, особенно в прибрежной зоне. Их энергоснабжение осуществляется на основе дизель-электростанций, котельных и привозного топлива. Приведем пример использования электрохимических преобразователей энергии электролизеров и топливных элементов в альтернативной схеме энергоснабжения на основе ветрогенераторов без использования привозного топлива.

Альтернативная схема энергоснабжения автономных потребителей

Нами предложена альтернативная схема снабжения электрической и тепловой энергией автономных потребителей на основе парка ветрогенераторов и водородного аккумулирования энергии [33]. Схема обеспечивает гарантированное снабжение электрической и тепловой энергией автономных потребителей в точках с высоким потенциалом ветровой энергии, экологична и не требует использования привозного органического топлива (рис. 3).

Альтернативная схема содержит парк ветрогенераторов, размещенных локально в точках с высоким потенциалом ветра. Электрическая мощность, вырабатываемая ветрогенератором в данный момент, определяется текущей скоростью ветра и рассчитывается по кривой мощности ветрогенератора ($N - W$), и после электрических преобразований распределяется приоритетно (рис. 3). В первую очередь в период слабого ветра (режим 1) удовлетворяется потребность в электрической энергии (реактивная нагрузка) согласно суточному графику нагрузки потребителя ($N - t$). Если в текущий момент времени имеется избыток электрической энергии от ВЭУ (режим 2, средний ветер), то он идет на питание электрического бойлера (активная нагрузка), который является основным источником тепловой энергии и работает на покрытие тепловой нагрузки ($Q - t$). Если потребность в электрической энергии и тепловой энергии в данный момент времени удовлетворена (режим 3, сильный ветер), то весь избыток электрической энергии (после AC/DC преобразования) идет на электролизер (реактивная емкостная нагрузка). Такие режимы возможны в период сильного ветра и в летний период, когда потребность в тепловой энергии минимальна. На этом режиме электролизная установка потребляет избыточную электроэнергию ветрогенератора и вырабатывает водород на следующие нужды:

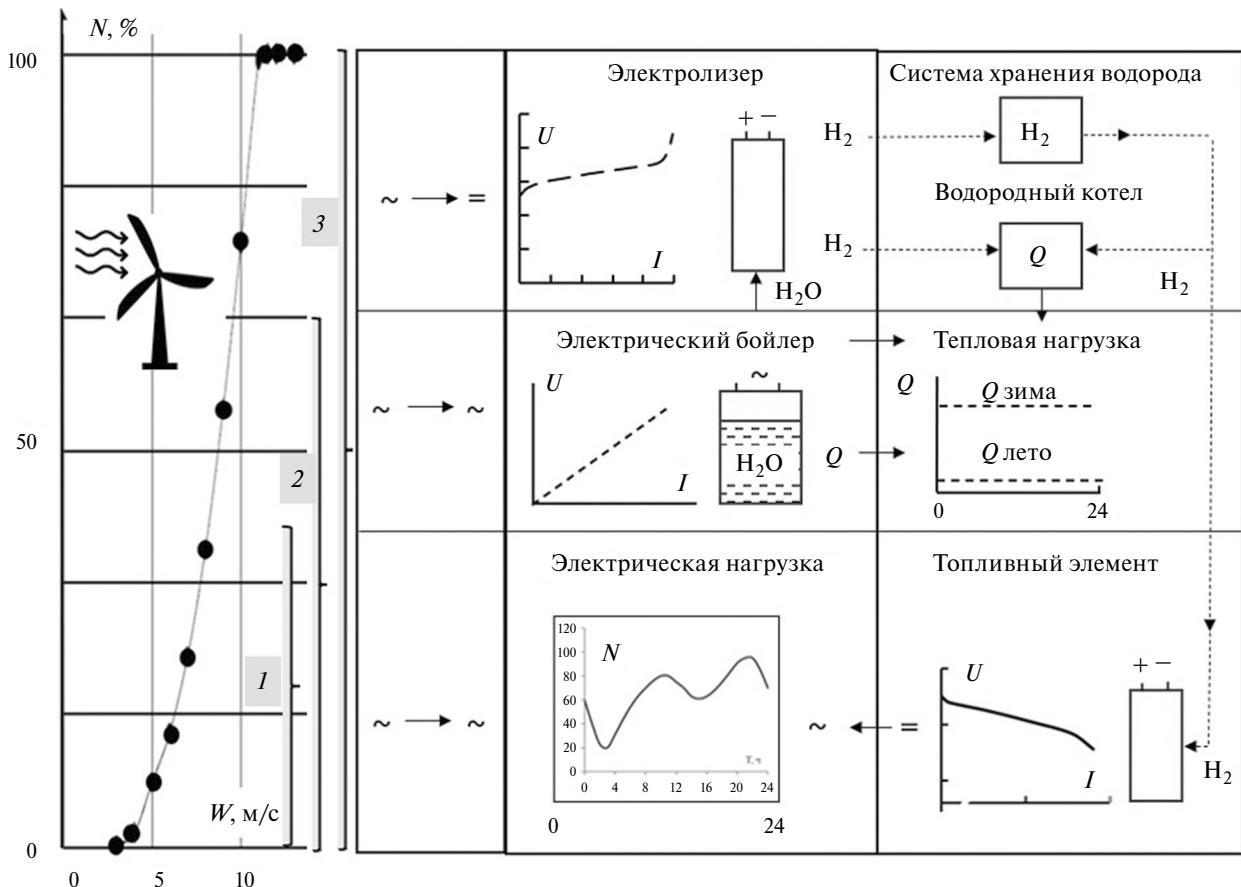


Рис. 3. Схема автономного электро-теплоснабжения на основе ветрогенератора, электрохимических преобразователей энергии и водородного накопления энергии. Режимы: 1 – слабый ветер; 2 – средний ветер; 3 – сильный ветер.

• “суточный водород” – накапливается в ресивере при давлении, совпадающем с рабочим давлением электролизера (как правило, 10–30 бар), или идет на топливный элемент для пополнения дефицита электрической энергии потребителя в период слабого ветра или безветрия;

• “сезонный водород” – накапливается в системе хранения водорода, когда текущая потребность в тепловой и электрической энергии удовлетворена. Также “сезонный” водород из системы хранения направляется в водородный котел для восполнения дефицита тепловой энергии в текущий момент времени. Такие режимы возможны в зимний период, когда дополнительная подача тепловой энергии осуществляется за счет сжигания запасенного водорода в конденсационных водородных котлах с КПД более 95%;

• “резервный водород” – накапливается в системе хранения водорода и расходуется для аварийного энергоснабжения потребителя с использованием топливных элементов и аварийного теплоснабжения с использованием водородного котла.

Исходные данные для расчета:

- ветропотенциал для данной географической точки для каждого часа текущих суток;
- суточные графики электрической и тепловой нагрузки потребителя;
- параметры используемого оборудования (ВЭУ, энергоустановок на топливных элементах, электролизных установок, компрессоров, систем хранения водорода, контроллеров, инверторов).

Для расчета схемы полного энергоснабжения автономного потребителя на основе ветрогенератора и водородного аккумулирования энергии важным является расчет с часовым лагом годового баланса энергии между генерируемой ВЭУ электрической энергией и потребляемой электрической и тепловой энергией:

$$\sum_{t=1}^{8760} \left(n^{wg} N_t^{wg} - N_t^{el} \eta^{in} - Q_t^{eb} / \eta^{eb} \right) \cdot \eta_t^{elz} t = \\ = \sum_{t=1}^{8760} \left(N_t^{fc} / \eta^{fc} + Q_t^{h2b} / \eta^{h2b} \right) t, \quad (1)$$

где: $t = 8760$ ч (число часов в году); N_t^{wg} – средняя электрическая мощность, вырабатываемая одним ВГ в данный час, кВт; n^{wg} – количество

ветрогенераторов (определяется из расчета баланса энергии); N_t^{el} – средняя электрическая мощность, потребляемая в текущий час, кВт (определяется из суточного графика нагрузки потребителя); η^{in} – КПД инвертора; η^{elz} – КПД электролизера (с учетом зависимости КПД от текущей нагрузки); N_t^{fc} – средняя электрическая мощность, вырабатываемая топливным элементом в текущий час в период безветрия, кВт (определяется из суточного графика нагрузки потребителя); η^{fc} – КПД топливного элемента (с учетом зависимости КПД от текущей нагрузки); Q_t^{eb} – средняя тепловая мощность, потребляемая в текущий час электрическим бойлером, кВт (определяется из суточного графика тепловой нагрузки потребителя); η^{eb} – КПД электрического бойлера ($\eta^Q > 0,98$); Q_t^{h2b} – средняя тепловая мощность, потребляемая в текущий час водородным котлом, кВт (определяется из суточного графика тепловой нагрузки потребителя); η^{h2b} – КПД водородного конденсационного котла ($\eta^Q > 0,95$).

В результате расчетов, проведенных по уравнению (1), можно найти необходимое количество ВЭУ n^{wg} , также количество и параметры оборудования, используемого в схеме энергоснабжения. При этом существенное влияние на расчет оказывают:

- вольт-амперные характеристики топливного элемента и электролизера (см. рис. 1а);
- учет зависимости КПД электрохимических преобразователей энергии от текущей нагрузки потребителя, которая в течение суток может меняться в широких пределах (см. рис. 1б);

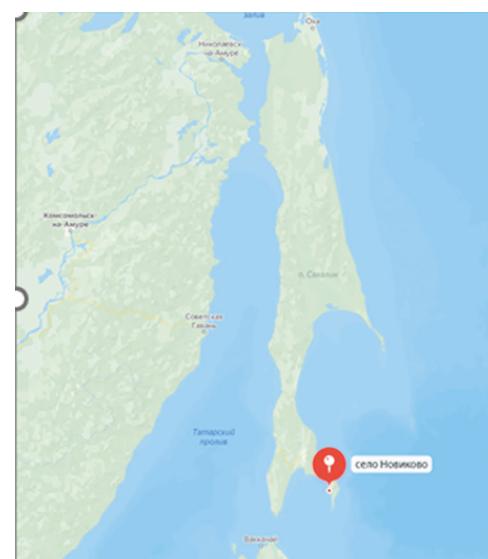


Рис. 4. Местонахождение автономного объекта п. Новиково и распределение скоростей ветра с поправкой на плотность воздуха (среднее за несколько лет).

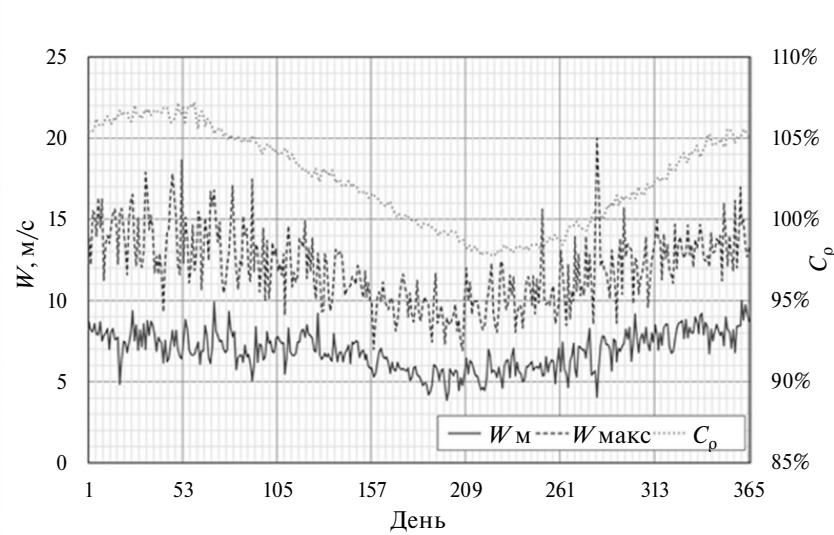
- учет использования части накопленного водорода для получения потребителем дополнительной тепловой энергии (в водородной плите для приготовления пищи, либо в катализитическом водородном обогревателе);

- учет использования части накопленного водорода для получения потребителем электрической энергии в топливном элементе для восполнения дефицита в период безветрия и в случае необходимости для резервного энергоснабжения.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В качестве примера для расчета системы автономного энергоснабжения на основе ветрогенераторов и водородного аккумулирования энергии выбран реальный объект с. Новиково на о. Сахалин. Село расположено в 74 км от города Корсаков и в 130 км от города Южно-Сахалинск в южном направлении (рис. 4а). Население составляет 550 человек и занято в транспортной сфере, сфере услуг, в энергетике и рыбном промысле. По существующей схеме энергоснабжения село Новиково обеспечивается электроэнергией и теплом от энергоузла, не подключенного к общей энергосистеме острова Сахалин. Электроэнергия вырабатывается дизельной электростанцией (ДЭС). Себестоимость производимой электрической и тепловой энергии высока в связи с высокой стоимостью привозного закупаемого дизельного топлива.

Как показывает анализ табл. 1, исходя из климатических условий села Новиково, наибольший интерес для альтернативной схемы энергоснабжения представляет ветровая генерация



электроэнергии. Важным является вопрос гарантированного снабжения электрической энергией поселка в часы безветрия, когда ветрогенератор не работает (скорость ветра — менее 3 м/с). Время безветрия для данной точки совокупно составляет всего 14 дней, т. е. примерно один день в месяц [33]. Для определения расчетных скоростей ветра в течение года использовали климатические базы данных NASA для высоты 50 метров [33]. Кроме этого, на значение генерируемой мощности вводилась поправка на плотность воздуха, которая зависит от температуры. Для этого использовалось распределение Вейбулла, хорошо себя зарекомендовавшее в описании вероятностных явлений метеорологии [34]. Поправка C_ρ (%) на плотность влажного воздуха ρ (ρ является функцией температуры, давления и относительной влажности) вычислялась при помощи библиотеки термодинамических свойств веществ CoolProp [35]. Для расчета бралась поправка C_ρ для каждого дня года, осредненная по всему периоду наблюдений. В результате обработки данных значения C_ρ были найдены для каждого дня календарного года. Данные значения представлены на рис. 4б в виде графика.

В расчете мощности ветропарка используются два вида скоростей:

- 1) скорость ветра $W_{50}(d)$ по 50-му перцентилю (медиана), в зависимости от дня года d ;
- 2) максимальная скорость W_{95} , входящая в доверительный интервал $P = 0.95$.

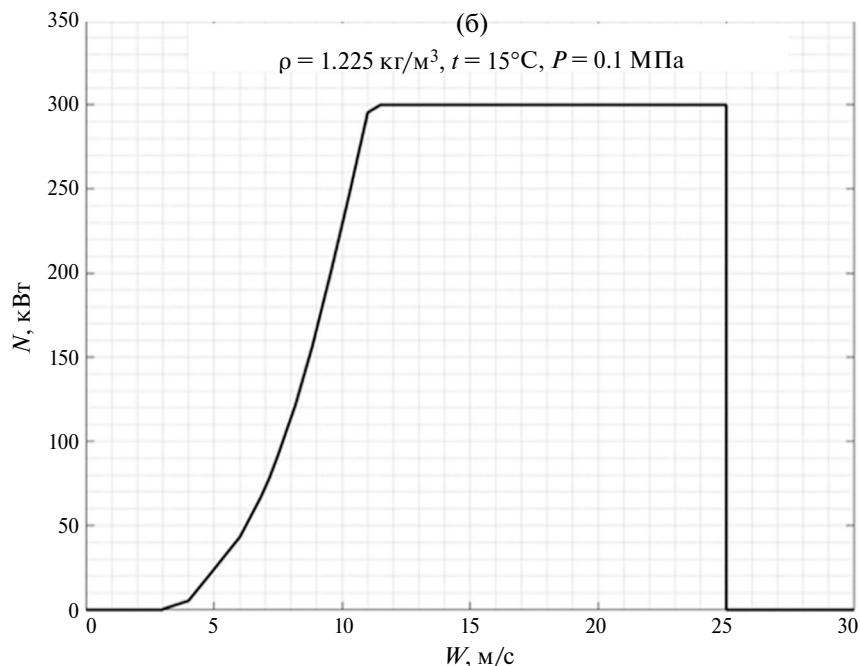


Рис. 5. Ветрогенератор KWT-300 (KOMAI HALTEC Inc.) для суровых климатических условий (а) и кривая мощности KWT-300 (б).

Из графиков видно, что значение поправки на плотность воздуха C_ρ меняется в течение года. Значение разницы между максимальными и минимальными значениями поправки, отнесенное к среднему значению за календарный год, равнялось 9.22%, что является весьма существенной величиной.

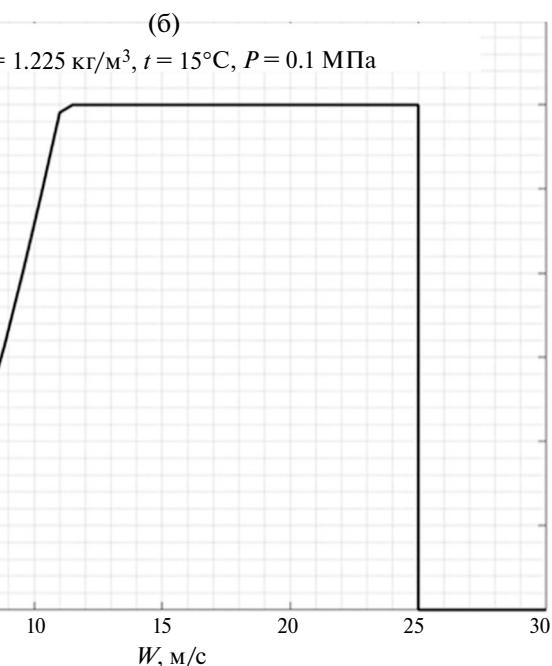
Из рис. 4б видно, что ветропотенциал в данной географической точке высокий, а в зимние месяцы существенно превосходит ветропотенциал летних месяцев.

Для расчета альтернативной схемы энергоснабжения выбран ветрогенератор KWT-300 (KOMAI HALTEC Inc.), разработанный специально для эксплуатации в суровых климатических условиях (рис. 5а). Его кривая мощности представлена на рис. 5б.

Высота башни ветрогенератора KWT-300 — 43 м, размах лопастей — 33 м. Данный ветрогенератор имеет значение скорости ветра страгивания (скорость, при которой начинается генерация) $W = 3 \text{ м}/\text{с}$. Генерирует максимальную мощность 300 кВт при $W = 11.5 \text{ м}/\text{с}$ и выше. Предельная рабочая скорость ветра — 25 м/с. Выживаемость при скорости ветра по стандартам IEC Класс I $W = 70 \text{ м}/\text{с}$ [36].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 6 приведены основные графики в годовом разрезе на основании расчета альтернативной схемы энергоснабжения с помощью балансного



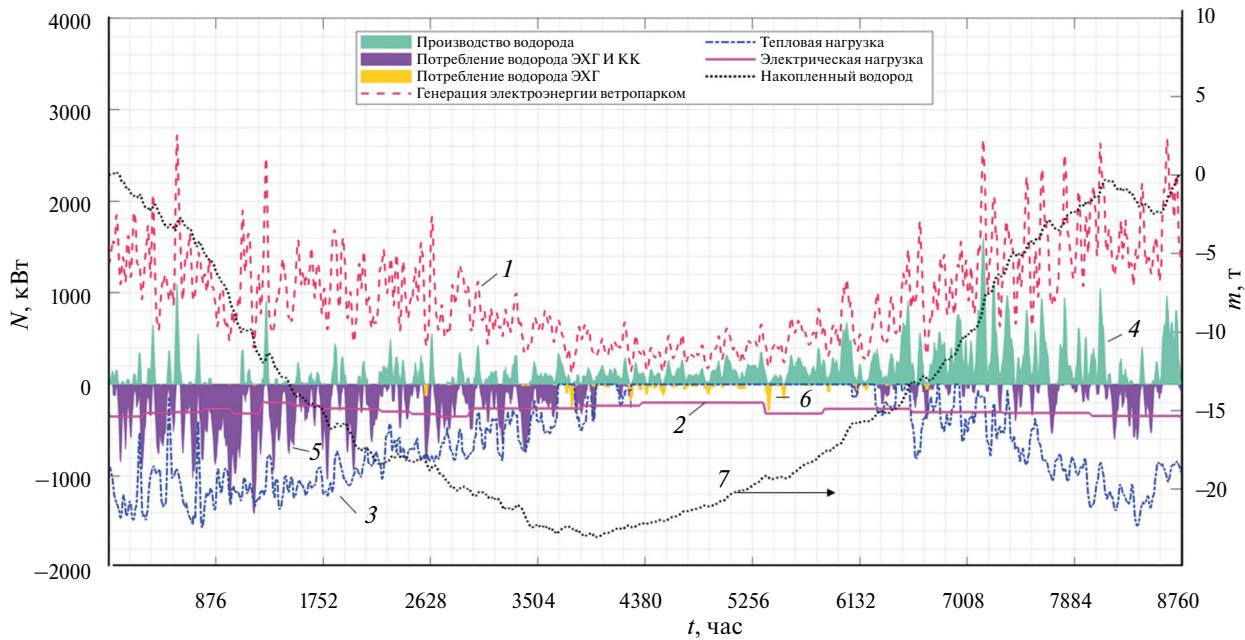


Рис. 6. Годовые графики альтернативной схемы энергоснабжения с. Новиково (о. Сахалин). 1 – генерация электрической энергии ветропарком; 2 – электрическая нагрузка; 3 – тепловая нагрузка; 4 – производство водорода; 5 – потребление водорода ТЭ и КК; 6 – потребление водорода ТЭ; 7 – накопленный водород.

уравнения (1). В результате определено количество ветрогенераторов n^{wg} , необходимых для полного и гарантированного электроснабжения с. Новиково по альтернативной схеме. Также показано, какое количество электроэнергии генерируется ветропарком в течение года (кривая 1), показан типичный многолетний годовой график распределения электрической нагрузки (кривая 2) и тепловой нагрузки (кривая 3). Также приведен график суммарного потребления водорода в топливном элементе и водородном котле (кривая 5) и только в топливном элементе (кривая 6). Кривая 7 показывает распределение запасов и расходование накопленного водорода в течение года.

Анализ рис. 6. показывает, что распределение электрической нагрузки в течение года является равномерным и ее уровень существенно ниже, чем уровень тепловой нагрузки в зимние месяцы (почти в 4 раза). Для данного потребителя профиль годового графика распределения ветра совпадает с профилем тепловой нагрузки. Это является благоприятным фактором, т. к. позволяет в зимние месяцы больше избыточной электроэнергии от ветропарка направлять в электрические бойлеры для генерирования тепловой энергии и на электролизер для накопления водорода.

В результате расчета предложен вариант оборудования для реализации схемы:

1. Ветрогенератор KWT-300 по расчету $n^{wg} = 14.7$ шт. Принимаем $n^{wg} = 15$ шт. [36].

2. Электролизеры ПОМ ЭВ серии МС общей производительностью 200 $\text{нм}^3 \text{ H}_2/\text{ч}$ (с учетом кратковременных режимов повышенной мощности $(120\% \cdot N_{\text{ном.}})$ и ограничений в пиковые периоды) [21].

3. Энергоустановки на топливных элементах ПОМ ТЭ общей мощностью 200 кВт (с учетом кратковременных режимов повышенной мощности $(120\% \cdot N_{\text{ном.}})$) [5].

4. Электробойлеры (локально) [37].

5. Водородные конденсационные котлы (локально) [38].

6. Система хранения водорода (ресивер при рабочем давлении электролизера, компримирование и баллонное хранение, металлогидридное хранение) [5, 6].

7. Система подготовки воды (обратный осмос, ионный обмен) [6].

Выбор оборудования для альтернативной схемы не является предметом статьи, он определяется исходя из конкретной реализации. Нужно также учитывать, что ветропотенциал в данной географической точке изменяется от года к году. В табл. 3 показано, как изменяется количество ветрогенераторов по результатам балансного расчета. Это нужно учитывать при выборе количества ветрогенераторов в конечной схеме. В данном расчете не учитывалась поправка C_p .

Как видно из табл. 2, количество ветрогенераторов в схеме для значений ветропотенциала различных лет ниже, чем для проведенного

Таблица 3. Количество ветрогенераторов в схеме для значений ветропотенциала различных лет

Год	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
n^{wg}	12.5	12.8	13.2	11.1	11.3	11.9	14.2	13.1	11.9	12.3	12.3	13.3
год	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	—
n^{wg}	11.8	12.7	12.3	12.2	13.7	13.5	13.0	13.9	12.4	11.2	12.4	

балансного расчета по формуле (1), в котором учитывалась поправка C_p на плотность влажного воздуха ρ при различных температурах ($n^{wg} = 14.7$ шт.). Если среднегодовые температуры для другой географической точки будут существенно отрицательнее температур, при которых определена кривая мощности ветрогенератора (в данном случае $\rho = 1.225 \text{ кг}/\text{м}^3$, $t = 15^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$), то учет поправки C_p будет приводить к увеличению реального ветропотенциала и снижению необходимого количества ветрогенераторов.

Важным параметром, определяющим эффективность использования оборудования, предложенного в альтернативной схеме, является коэффициент использования установленной мощности (**КИУМ**) энергетического оборудования. КИУМ равен отношению фактической выработки энергогенератора за определенный период эксплуатации (обычно за 1 год) к максимальной теоретически возможной при работе без остановок на режиме номинальной мощности (в процентах) [6]. Проведенные расчеты для альтернативной схемы рассматриваемого автономного объекта показали следующие значения КИУМ: ветрогенератор – 27.8%, электрический бойлер – 57.2%, электролизер – 10.4%, водородный котел – 22.2%. Таким образом, используемое в альтернативной схеме оборудование работает периодически и также на режимах частичной мощности. Однако в данной альтернативной схеме энергоснабжения важно, что фактический КИУМ ветрогенератора существенно возрастает за счет использования вместе с ним электробойлера и электролизера, т. е. для генерации тепловой энергии. Для электрохимических преобразователей энергии (топливные элементы и электролизеры) режимы частичной мощности энергоэффективны, так как показывают более высокий КПД по сравнению с режимом номинальной мощности (см. рис. 1б). Все используемое оборудование альтернативной схемы экологично, так как не дает выбросов токсичных веществ, имеет низкий уровень шума. Это является существенным преимуществом перед традиционными схемами энергоснабжения на основе использования привозного топлива и его сжигания в дизель-электростанциях и котельных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время производство электрической энергии в изолированных и труднодоступных территориях Дальневосточного федерального округа осуществляется на дизельных электростанциях, работа которых связана с существенными затратами на закупку и завоз дизельного топлива. Цены на дизельное топливо растут темпом, в 2 раза опережающим темп роста инфляции.

В результате расчета схемы альтернативной электроснабжения с. Новиково на основе ветропарка и водородного аккумулированием энергии показано, что она может обеспечить основное и резервное электроснабжение, а также теплоснабжение за счет избытка электроэнергии ветрогенераторов и использование его в электрических бойлерах и водородных конденсационных котлах. Определены параметры и рассмотрен вариант используемого оборудования для реализации схемы.

Для эффективной реализации альтернативной схемы необходимо правильно выбрать энергоизолированный объект, в частности: 1) ветропотенциал должен быть высоким, и его внутригодовое распределение должно максимально совпадать с графиком нагрузки потребителя; 2) годовой график потребления электрической нагрузки не должен иметь максимумов в период минимального ветропотенциала; 3) потребитель должен находиться в зоне, где минимальны периоды слабого ветра, а сам график распределения ветра имел продолжительные периоды в диапазоне скоростей ветра 4–8 м/с; 4) целесообразно использовать конструкции ВЭУ, которые эффективно работают при малых скоростях ветра.

Схемы автономного энергоснабжения на основе ветрогенераторов являются более перспективными в прибрежных энергоизолированных районах РФ, в частности, на Дальнем Востоке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность студентам и выпускникам НИУ МЭИ, которые принимали участие на ранней стадии исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проводилась в рамках ПНИ “Приоритет 2030: Технологии будущего” (ПНИ НИУ “МЭИ” 2024/26) секция 2.

Рукопись подготовлена по материалам приглашенного доклада на “Всероссийской конференции по электрохимии-2023”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Автор С.И. Нефедкин является автором идеи, провел теоретические расчеты, анализировал полученные результаты, написал текст; авторы В.Д. Михневич и Я.В. Исаев проводили расчеты и обрабатывали данные; авторы В.Е. Елецких и М.А. Климова обрабатывали результаты расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Renewable Energy Agency. <https://www.irena.org/> IRENA. Accessed June 26, 2024.
2. <https://techxplore.com/news/2024-01-spain-generated-power-renewables.html>. Accessed June 26, 2024.
3. Nova Wind. <https://novawind.ru/production>. Accessed June 2, 2024.
4. Atomic expert. https://atomicexpert.com/novawind_rosatom. Accessed June 26, 2023.
5. Водородная энергетика: учебник / Н.В. Кулешов, С.К. Попов, С.В. Захаров [и др.]; под ред. Н.В. Кулешова. М.: Изд-во МЭИ, 2021. 547 с. [Hydrogen energy: textbook / N.V. Kuleshov, S.K. Popov, S.V. Zakharov [and others]; edited by N.V. Kuleshov: MPEI Publishing House, 2021. – 547 p.] ISBN 978-5-7046-2438-7
6. Нефедкин, С.И. Автономные энергетические установки и системы: М.: Изд-во МЭИ, 2018. 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8 [Nefedkin, S.I., Autonomous power plants and systems: M.: MPEI Publishing House, 2018. 220 p.]
7. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки/ Н.В. Коровин. М.: Изд-во МЭИ, 2005. 280 с. [Korovin, N.V. Fuel cells and electrochemical power plants: M.: MPEI Publishing House, 2005. 280 p.]
8. *Fuel Cell Systems Explained*, Third Edition. Andrew L. Dicks and David A.J. Rand. John Wiley & Sons Ltd. Published, 2018, 496 p. ISBN: 978-1-118-70696-1
9. Topler, J. and Lehmann J.(eds.), *Hydrogen and Fuel Cell*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016, 391 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44972-1>
10. Химические источники тока: Справочник. Подред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с. [Chemical sources of current: Handbook / Edited by N.V. Korovin, A.M. Skundin. M.: MPEI Publishing House, 2003. 740 p.] ISBN 5-7046-0899-x
11. Volkovich, Yu.M., Supercapacitors: problems and prospects of development, *Russ. Chem. Rev.*, 2022, vol. 91(8), RCR5044. <https://doi.org/10.1070/RCR5044>
12. Afif, A., et al., Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage, a review, *J. Energy Storage*, 2019, vol. 25, 100852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>
13. Cicconi, P. and Kumar, P., Design approaches for Li-ion battery packs: A review, *J. Energy Storage*, 2023, vol.73, Part D, 109197. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109197>
14. Kulkarni, P., Jung, H., Ghosh, D., Jalalah, M., Alsaifi, M., Harraz, F.A., and Balakrishna, R. G., A comprehensive review of pre-lithiation/sodiation additives for Li-ion and Na-ion batteries, *J. Energy Chem.*, 2023, vol. 76, p. 479. <https://doi.org/10.1016/j.jec.2022.10.001>
15. Попель, О.С. Современные виды электрохимических накопителей электрической энергии и их применение в автономной и централизованной энергетике. *Теплоэнергетика*. 2020. № 11. С. 2. [Popel, O.S., Modern types of electrochemical electrical energy storage devices and their application in autonomous and centralized energy, *Thermal power engineering*, 2020, no. 11, p. 2.]
16. Craddock, E., Cuellar-Franca, R., Perez-Page, M., The incorporation of 2D materials into membranes to improve the environmental sustainability of vanadium redox flow batteries (VRFBs): A critical review, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2023, vol. 40, 100906. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100906>
17. Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., and Tasnim, S., Vanadium redox flow batteries: a comprehensive review, *J. Energy Storage*, 2019, vol. 25, Article 100844. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>
18. Konno, N., Mizuno, S., Nakaji, H., and Ishikawa, Y., Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack, SAE Int., *J. Alt. Power*, 2015, vol. 4 (1), p. 123. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>
19. Market Research Future Source. <https://www.marketresearchfuture.com>. Accessed June 12, 2023.
20. Grigoriev, S.A., Fateev, V.N., Bessarabov, D.G., and Millet, P., Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, p. 26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>
21. Nel hydrogen. <https://nelhydrogen.com>. Accessed March 2, 2024.
22. Григорьев, С.А. Обратимые электрохимические системы с твердым полимерным электролитом. *Электрохим. энергетика*. 2009. Т. 9. № 3. С. 128.

- [Grigoriev, S.A., Reversible electrochemical systems with solid polymer electrolyte, *Electrochemical energy*, 2009, vol. 9, no. 3, p. 128.]
23. Bernal-Agustin, J.L. and Dufo-Lopez, R., Hourly energy management for grid-connected windehydrogen systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 6401.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.026>
24. Garcia, P., Torreglosa, J.P., Fernandez, L.M., and Jurado, F., Optimal energy management system for stand-alone wind turbine/photovoltaic/hydrogen/battery hybrid system with supervisory control based on fuzzy logic, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 14146.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.106>
25. Solarpanel today. <https://solarpanel.today/top-5-programs-for-modeling-solar-power-plants>. Accessed March 1, 2024.
26. <https://web.archive.org/web/20121002195722/http://alternativenergy.ru/raschet-vetrogeneratora.html>. Accessed March 12, 2024.
27. Etap. <https://etap.com/ru/product/wind-turbine-generator-software>. Accessed March 2, 2024.
28. Etap. <https://etap.com/ru/solutions/grid co>. Accessed March 2, 2024.
29. Энергетический бюллетень. М: Аналитический центр при Правительстве РФ, 2017. № 49. С. 27. [Energy Bulletin. M: Analytical Center under the Government of the Russian Federation, 2017, no. 49, 27 p.]. <http://ac.gov.ru/files/publication/a/13570.pdf>
30. Лазарев, А.Н., Захаренко, В.А., Меньшенин, А.Л., Гром, Ю.И., Сергеев, Г.С. Автономная ветродизельная электрическая установка мощность 10кВт. *Вопросы электромеханики*. 2015. Т. 148. С. 43. [Lazarev, A.N., Zakharenko, V.A., Menshenin, A.L., Grom, Yu.I., and Sergeev, G.S., Autonomous wind-diesel electric installation with a power of 10 kW, *Questions of electromechanics*, 2015, vol. 148, p. 43.]
31. Попель, О.С. Возобновляемые источники энергии: роль и место в современной и перспективной энергетике. *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008, Т. LII, № 6. С. 95. [Popel, O. S., Renewable energy sources: role and place in modern and promising energy, *Russian Chemical Journal* (J. Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev), 2008, vol. LII, no. 6, p. 95.]
32. NASA. <https://power.larc.nasa.gov>. Accessed June 22, 2018.
33. Нефедкин, С.И., Барсуков, А.О., Мозгова, М.И., Шичков, М.С., Климова, М.А. Автономное энергоснабжение с использованием ветроэнергетического комплекса и водородного аккумулирования энергии. *Альтернативная энергетика и экология* (ISJAE). 2019. Т. 16–18. С. 12. [Nefedkin, S.I., Barsukov, A.O., Mozgova, M.I., Shichkov, M.S., and Klimova, M.A., Autonomous energy supply using a wind energy complex and hydrogen energy storage, *Alternative Energy and Ecology* (ISJAE), 2019, vol. 16–18, p. 12.]
<https://doi.org/10.15518/isjaee>
34. Беляков, П.Ю. Ветроэнергетика: теоретические основы и технические решения: Учеб. пособие. Изд-во: Международный институт компьютерных технологий. Воронеж. 2007. 121 с. [Belyakov, P. Yu., Wind energy: theoretical foundations and technical solutions. Tutorial. Publisher: International Institute of Computer Technologies. Voronezh, 2007, 121 p.] ISBN: 5-98858-012-2
35. «Welcome to Cool Prop – cool Prop 6.4.3 documentation». <http://www.coolprop.org/index.html>. Accessed June 22, 2023.
36. <https://www.komaihaltec.co.jp/> Accessed June 22, 2018.
37. Heat leader. <https://lidertepla.ru>. Accessed July 29, 2023.
38. Giacomini. https://static.giacomini.com/giacomini.com/catalog/technical_documentation/CCF01.pdf. Accessed July 20, 2023.

УДК 541.6+544.1

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАРЯД-РАЗРЯДНОГО ЦИКЛА ВОДОРОДНО-БРОМНОЙ БАТАРЕИ С КАТОДОМ $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ НА ТИТАНОВОМ ВОЙЛОКЕ В РЕЖИМЕ ПОЛНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕМКОСТИ¹

© 2024 г. Н. В. Романова^{a, *}, Д. В. Конев^{b, c, **}, Д. С. Муратов^d, Е. А. Рубан^{b, c, e},
Д. О. Толстель^{a, b}, М. З. Галин^c, В. В. Кузнецов^{b, e}, М. А. Воротынцев^{b, ***}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^cФедеральный исследовательский центр проблем химической физики

и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^dТуринский университет, Турин, Италия

^eРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

* e-mail: kartashova9natali@gmail.com

** e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

*** e-mail: mivo2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

Исследован циклический заряд-разрядный процесс единичной ячейки водородно-бромной батареи, катод которой представляет собой запитываемый водным раствором HBr/Br_2 пористый титановый войлок с покрытием на основе оксидов IrO_2 и TiO_2 , анодом служит водородный газодиффузионный электрод с каталитическим слоем Pt/C , а перенос ионов водорода между ними осуществляется перфторированная сульфокатионообменная мембрана GP-IEM 103. Методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии охарактеризованы морфология, а также фазовый и химический состав материала катода. Условие переключения между зарядным и разрядным полуциклами (верхний предел по напряжению) выбрано исходя из минимизации содержания в нем бромид-анионов (как и полибромидов) относительно образующегося молекулярного брома в конце стадии заряда (окисления Br^-) – в отличие от традиционно применяемого частичного преобразования бромида в бром для повышения стабильности последнего в составе полибромидных комплексов. Заряд-разрядные испытания ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи были проведены в гальваностатическом режиме при трех плотностях тока: 25, 50 и 75 mA/cm^2 . Сопоставление величин зарядов и средних напряжений на этапах генерации и запасания электроэнергии показывает, что наибольшая эффективность цикла достигается при плотности тока 50 mA/cm^2 . Такая величина плотности заряд-разрядного тока отвечает и наиболее полному использованию редокс-емкости электролита. Установлено, что стабильность использованного катодного материала в контакте с соединениями брома в кислой среде значительно превосходит таковую для углеродной бумаги, а основной причиной падения емкости батареи от цикла к циклу является абсорбция молекулярного брома материалами, контактирующими с катодом: компонентами мембранны-электродного блока (МЭБ), трубопроводами и деталями насоса, обеспечивающего циркуляцию.

Ключевые слова: водородно-бромная проточная редокс-батарея, редокс-пара Br_2/Br^- , электроокисление бромид-аниона, электровосстановление брома, трибромид-анион

DOI: 10.31857/S0424857024120052, EDN: NNAEEO

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

CHARACTERISTICS OF THE CHARGE-DISCHARGE CYCLE OF A HYDROGEN-BROMINE BATTERY WITH AN $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ CATHODE ON A TITANIUM FELT IN THE FULL CAPACITY UTILIZATION MODE²

© 2024 N. V. Romanova^{a, *}, D. V. Konev^{b, c, **}, D. S. Muratov^d, E. A. Ruban^{b, c, e},
D. O. Tolstel^{a, b}, M.Z. Galin^c, V. V. Kuznetsov^{b, e}, and M. A. Vorotyntsev^{b, ***}

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^b*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

^d*University of Turin, Turin, Italy*

^e*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

* e-mail: kartashova9natali@gmail.com

** e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

*** e-mail: mivo2010@yandex.ru

Cyclic charge/discharge process of a hydrogen-bromine battery has been studied. Porous titanium felt coated with mixed $\text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$ oxide coverage in contact with aqueous HBr/Br_2 solution has been used as positive (“cathode”) electrode. Hydrogen gas diffusion electrode with Pt/C catalytic layer served as negative electrode while the hydrogen ion is transferred between them via perfluorinated sulfocation-exchange membrane GP-IEM 103. Morphology, phase, and chemical composition of the cathode material have been characterized using scanning electron microscopy with X-ray spectral microanalysis, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Condition for switching between the charging and discharging stages within each cycle (based on upper limit for voltage) has been chosen to minimize the amount of bromide and polybromide anions relative to molecular bromine formed at the end of the charging stage (oxidation of Br^-), instead of the traditionally used approach which includes only partial conversion of bromide to bromine in order to increase the stability of the latter in the form of polybromide complexes. Charge-discharge tests of the hydrogen-bromine battery are carried out in the galvanostatic mode at three current densities: 25, 50 and 75 mA/cm^2 . Comparison of the charge and average voltage values in the course of the electrical energy generation (discharge stage) and storage (charge stage) shows that the highest efficiency of the cycle is achieved at the current density of 50 mA/cm^2 . This value of the charge/discharge current density also corresponds to the maximal use of the redox capacity of the electrolyte. It has been found that the stability of the mixed-oxide cathode material used in contact with bromine compounds in acidic environment exceeds significantly that of the carbon paper. The main reason of the decrease of the battery capacity from cycle to cycle is the molecular bromine absorption by elements of the system in contact with the catholyte: components of the membrane-electrode assembly (MEA), pipelines and elements of the pump that ensures circulation.

Keywords: hydrogen-bromine flow redox battery, Br_2/Br^- redox couple, bromide anion electrooxidation, bromine electroreduction, tribromide anion

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальной задачей для современной энергетики является поиск и исследование новых материалов и процессов, лежащих в основе химических источников тока (ХИТ) нового поколения. Многочисленные лаборатории занимаются разработкой литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1, 2], топливных элементов, работающих на газовом и жидкокомплексном топливах [3, 4], твердотельных источников тока [5], а также совершенно новых концепций ХИТ. Одним из перспективных направлений разработки элек-

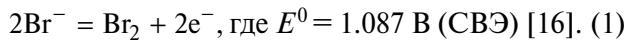
трохимических накопителей энергии являются проточные редокс-батареи (ПРБ), которые приобретают все большую популярность для стационарного хранения энергии [6, 7], поскольку они обладают одним из лучших сочетаний эффективности и стоимости благодаря своей модульной конструкции, обеспечивающей независимое масштабирование энергоемкости и мощности [8, 9]. По этой причине ПРБ наиболее перспективны в качестве экономически эффективной технологии для мегаваттных систем запасания электрической энергии [10, 11].

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

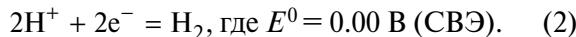
Мировые тенденции по декарбонизации промотируют использование водорода как энергоснабжающего элемента. В связи с этим создание гибридных химических источников тока с использованием водорода в качестве топлива является перспективным направлением для нужд современной энергетики. В частности, комбинируя принципы топливного элемента с газообразным восстановителем – водородом и жидкостного проточного катода, как в ПРБ, можно получить перспективный гибридный ХИТ, например водородно-бромную ПРБ [12–14]. На ее отрицательном электроде используют углеродную бумагу с нанесенным слоем Pt/C-катализатора, на котором в процессе разряда протекает процесс окисления газообразного водорода, тогда как на положительный электрод, в качестве которого чаще всего также используют углеродную бумагу, подается смешанный раствор молекулярного брома и бромистоводородной кислоты.

При заряде и при разряде этой системы протекают реакции (1) и (2), соответственно, слева направо или справа налево [8, 15]:

На положительном электроде:



На отрицательном электроде (в кислой среде):



Суммарная реакция: $2\text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{H}_2$. (3)

В частности, если эти процессы реализованы в варианте *перезаряжаемого водородно-бромного топливного элемента*, где в разрядное устройство подаются в газообразной форме потоки водорода и брома на стадии разряда и поток HBr на стадии заряда, *теоретическая* плотность энергии на единицу массы реагентов составляет 353 Вт·ч/кг [17], что в десятки раз превосходит удельную энергоемкость другого перезаряжаемого ХИТ проточного типа – полностью ванадиевых ПРБ (10–50 Вт·ч/кг).

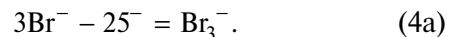
Однако такая оценка неприменима для водородно-бромных ПРБ (как и для цинк-бромных ХИТ), в которых католит представляет собой смешанный раствор бромида и молекулярного брома. Растворимость Br_2 в воде невелика (порядка 0.2 М [18], что эквивалентно низкой плотности энергии – порядка 10 Вт·ч/кг), тогда как концентрация бромидов щелочных металлов (тем более HBr) в разряженном католите может быть выше на 1–2 порядка, поэтому процесс заряда бромных ПРБ обычно останавливают на стадии неполного окисления Br^- . Тогда при его остаточной концентрации выше 1 М подавляющая доля образовав-

шегося Br_2 находится в составе полибромидных комплексов:

$\text{Br}_2 + \text{Br}^- = \text{Br}_3^-$ (константа равновесия, выраженная через концентрации: $K = [\text{Br}_3^-] / ([\text{Br}_2][\text{Br}^-])$), имеет размерность M^{-1} и равна 16 [18, 19]),

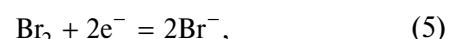


Это препятствует нежелательному образованию брома в виде фазы жидкого брома в конце этапа заряжения. Таким образом, редокс-процесс в католите описывается (упрощенной) схемой (4а) вместо уравнения реакции (1):

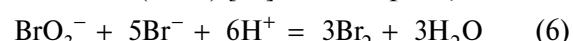


При достаточно большой концентрации бромида (например, в виде HBr) можно достигнуть высокой теоретической плотности энергии [17].

Другим многообещающим бромсодержащим соединением для использования в ПРБ являются соли галогеноксокислот – прежде всего, броматы, раствор которых можно использовать в качестве католитов в водородно-броматном источнике тока. Расчетная величина удельной редокс-емкости насыщенного раствора LiBrO_3 при 20°C (4.9 моль/кг раствора) превышает 500 А·ч/кг [20], что в десятки раз выше показателей ванадиевой ПРБ. На мембранны-электродном блоке $\text{H}_2\text{-BrO}_3^-$ ХИТ протекают полуреакции окисления/выделения водорода (отрицательный электрод) в сочетании с восстановлением/электрогенерацией бромата в кислом растворе (положительный электрод). Ион BrO_3^- не реагирует на электроде (даже модифицированном) в нужном интервале потенциалов, но наша группа теоретически и практически (на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) [21, 22], на микроэлектроде [23, 24] и внутри водородно-броматного источника тока [25]) продемонстрировала возможность его электровосстановления посредством редокс-медиаторного цикла на основе пары Br_2/Br^- :

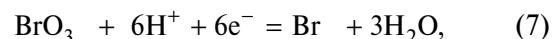


где $E^0 = 1.087$ В (СВЭ) [25] на электроде,



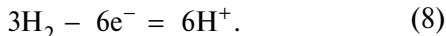
в растворе.

Реакция разряда на положительном электроде водородно-броматного ХИТ на основе комбинации реакций (5) и (6) может быть описана глобальной схемой [26]:

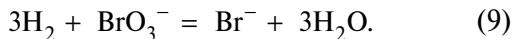


$E^0 = 1.41$ В (СВЭ) [16].

На отрицательном электроде протекает водородная реакция:



Суммарная реакция в водородно-броматном ХИТ имеет вид:



Было продемонстрировано, что электровосстановление бромат-анионов в кислом растворе возможно на слабоактивных электродах (например, на немодифицированных углеродных материалах), где проходит стадия (5). Более того, было обнаружено [26], что благодаря автокатализитическому типу медиаторного цикла из реакций (5) и (6) (EC-autocat механизм) возможно протекание глобального процесса разряда (7) в кислых средах с очень высокими скоростями при невысоком перенапряжении — даже при начальной концентрации брома на уровне следовых количеств. Ячейки генераторов тока, функционирующие по этому принципу, продемонстрированы в работах [20, 25].

Первый перезаряжаемый ХИТ на основе реакции (7) исследован в работе [27]. Показано, что на углеродном электроде (бумага Sigraset 39AA (SGL Carbon, Germany)) возможно достаточно эффективное осуществление процесса (7) в обратном направлении, т. е. окисление иона Br^- до бромат-аниона. Такой процесс в перспективе может найти применение, например для частичной рекуперации механической энергии при ее использовании в составе энергоустановки для мобильных приложений [28]. Однако применение водородно-броматного мембранны-электродного блока в составе накопителя электроэнергии ограничено низкой энергоэффективностью заряд-разрядного цикла на основе реакций (7), (8) по причине высокого перенапряжения процесса электрохимической конверсии бромида в бромат, а также недостаточной стабильности углеродных электролов при получении на них кислородсодержащих соединений брома. Кроме того, как показывает термодинамический анализ работ [29–31], в кислых броматных электролитах функционирование на электроде пары бром/бромид существенно отличается от таких в водородно-бромной батарее: в присутствии бромат-аниона равновесие реакции (6) практически полностью сдвинуто в сторону образования молекулярного брома, так что концентрация бромида в присутствии бромата очень низка. Это исключает возможность последующей стадии перевода брома в трибромид-анион. Кроме того, изменение pH раствора существенно влияет на гидролиз молекулярного брома с образованием соединений брома в степени окисления +1.

Таким образом, дальнейший прогресс в создании перезаряжаемого водородно-броматного ХИТ требует рассмотрения двух вопросов: возможности перехода к более стабильному (в отношении брома и его соединений в кислой среде) материалу катода по сравнению с углеродной бумагой, а также эффективности функционирования бром-бромидной редокс-пары в кислом электролите, не содержащем избытка бромид-анионов для связывания молекулярного брома в комплексные полибромидные анионы.

В соответствии с этим в настоящей работе впервые исследован циклический заряд-разрядный процесс единичной ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи, катод которой представляет собой пористый титановый войлок с покрытием на основе оксидов переходных металлов (DSA-анод), высокая эффективность которого в бромсодержащих электролитах показана ранее [32–35]. При этом оригинальная черта исследования состоит в том, что состав электролита и условия зарядного полуцикла (верхний предел по напряжению) выбраны исходя из минимизации содержания в нем бромид-анионов относительно образующегося молекулярного брома в конце стадии заряда (окисления Br^-). Такой подход моделирует работу бром-бромидной редокс-пары в присутствии кислородсодержащих соединений брома, т. е. ситуацию, имеющую место при работе водородно-броматного источника тока [27]. Это в определенной мере позволит использовать выводы данной работы для оценки перспектив применения $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ -электрода на титановом войлоке и для этой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода

Поверхность титанового войлока активировалась в растворе 0.1 М HF для улучшения адсорбции покрытия, затем образец промывался в тридистиллированной воде. Модификация поверхности титанового электрода диоксидом иридия проводили нанесением раствора, содержащего 0.1 М $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и 0.1 М SnCl_2 , по методике, описанной в работе [36]. Покрытие оксидом иридия (IV) было получено термолизом при 450°C в течение 30 мин. По данным работ [36, 37], электродное покрытие состава $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ проявляет такие же электрохимические свойства, как и покрытие из оксида иридия, т. е. добавление оксида олова (IV) позволяет уменьшить долю благородного металла, но при этом сохранить катализитические свойства.

Характеризация $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией: РСМА/EDS)

Морфологию полученных $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электротов исследовали методом СЭМ на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с EDS-приставкой Oxford Instruments X-Act. По результатам РСМА были получены карты распределения элементов (Ir, Sn, Ti, O) по образцам титанового войлока.

- КР-спектроскопия (Raman spectroscopy)

Эксперименты проводились на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном лазером с длиной волны 633 нм, мощностью 10 мВт. Оптический микроскоп с разрешением 500 нм, принимающий сигнал, оснащен моторизованным столиком с возможностью автоматической фокусировки. Измерения проводились с решеткой 600 штрихов/мм, мощность лазера составляла 50% от максимальной, объектив $\times 100$. Время выдержки 0.1 с (частота 10 Гц).

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/XPS)

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с использованием алюминиевого немохроматического анода (AlK_α 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт) DAR4000 (ScientaOmicron). В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для спектров отдельных элементов и 40 эВ для обзорного спектра поверхности, шаг развертки по шкале энергии связи составлял 0.05 эВ и 0.2 эВ соответственно. Положение линий элементов, входящих в состав поверхностного слоя, стандартизовали по пику $\text{C}1s$, энергию которого принимали равной 285.0 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10–9 мбар. Вычитание фона проводили методом Ширли [38]. Деконволюция спектров проводилась с использованием программного обеспечения “Fityk” [39] путем аппроксимации полос функциями Войта.

Циклирование водородно-бромной проточной редокс-батареи с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом

Конструкция ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи представлена на рис. 1. Исследование этой системы во время серии зарядно-разрядных циклов проводилось на МЭБ следующей конструкции: углеродная бумага Freudenberg H23C8 ($2 \times 2 \text{ см}^2$) с каталитическим слоем Pt/C (загрузка Pt 1 мг/см 2) на отрицатель-

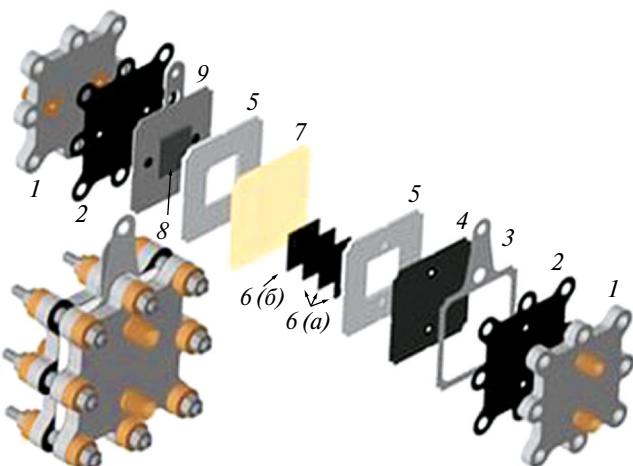


Рис. 1. Конструкция ячейки $\text{H}_2\text{-Br}_2$ батареи: 1 – металлические концевые пластины с компрессионными фитингами; 2 – уплотнительные прокладки; 3 – токосъемная пластина из титановой фольги; 4 – биполярная пластина из графлекса с уплотняющими кольцами; 5 – проточное поле типа “серпантин”; 6а – электроды из углеродной бумаги Sigracet 39 AA; 6б – углеродная бумага Freudenberg H23C8 (загрузка Pt/C 1 мг/см 2); 7 – катион-проводящая мембрана; 8 – $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод; 9 – титановый токосъемник.

ном электроде, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод ($2 \times 2 \text{ см}^2$, толщина 1.5 мм) на положительном электроде. Для сравнения использовалась сборка, в качестве положительного электрода, содержащая стопку из 4 листов $2 \times 2 \text{ см}^2$ углеродной бумаги Sigracet 39 AA (общая толщина в сжатом состоянии 1 мм). Положительный и отрицательный электроды разделяли протонообменной мембраной GP-IEM 103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Китай). Герметичность конструкции обеспечивалась за счет стягивания концевых пластин.

Мембрана перед испытаниями предварительно обрабатывалась путем кипячения в течение часа в 3%-ном растворе перекиси водорода, после чего промывалась в тридистиллированной воде, а затем выдерживалась в кипящем растворе 2 М серной кислоты. На отрицательный электрод подавали водород с расходом 0.5 л/ч при помощи генератора ГВ-25 (ООО “Метахром”, Россия). Циркуляцию католита состава 0.3 М НВг (“Вектон”, Россия) + 3 М H_2SO_4 (“Вектон”, Россия) известного начального объема (5–6.6 мл) обеспечивали с помощью перистальтического насоса Longerprimp BT-100-1f (Longer Precision Pump Co., Китай) со скоростью 40 мл/мин.

После сборки ячейки и присоединения к ней контуров циркуляции электролита производили измерение сопротивления МЭБ при помощи потенциостата Р-45Х с модулем FRA. Измерение

осуществляли, подавая переменное напряжение амплитудой 10 мВ относительно разомкнутой цепи $\text{H}_2(\text{Pt/C})/\text{GP-ИЭМ 103}/\text{HBr}(\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti})$ последовательно, снижая частоту с 50 КГц до выполнения условия равенства нулю мнимой части импеданса. Действительная его часть при этом представляет собой высокочастотное сопротивление ячейки, характеризующее процессы передачи заряда в электролите и электродах.

Заряд-разрядные испытания проводили в зна-
копеременном гальваниостатическом режиме при различных плотностях тока: 25, 50 или 75 mA/cm^2 . Измерения проводились в порядке уменьшения плотности тока. После выполнения 6 циклов заданной плотностью тока порция электролита заменялась на новую с промежуточной промывкой катодного пространства и контура циркуляции католита дистиллированной водой. Гальвани-
стическую поляризацию ячейки с регистрацией зависимостей напряжение-время и переключением направления тока при достижении заданных пороговых значений напряжения осуществляли при помощи потенциостата-гальвани-
стата P-150X (Electrochemical Instruments, Россия). В качестве нижнего (переключение раз-
ряд-заряд) и верхнего (переключение заряд-раз-
ряд) пороговых значений напряжения выбрали 0.4 и 1.4 В соответственно. В указанном диапа-

зоне, по данным работ [12–14], протекает пол-
ная конверсия бромид-анионов в молекулярный бром и обратно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методы микроскопии и спектроскопии

Морфология и элементный состав электро-
да $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ были изучены методом СЭМ с использованием картирования, которое про-
водили методом РСМА. На рис. 2 представлено картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода, которое подтверждает однородность распределения ме-
тalloоксидного покрытия по всем волокнам ти-
танового войлока.

На рис. 3 приведены РФЭС-спектры высо-
ко-разрешения для элементов Ir, Sn, O и Ti на по-
верхности электрода. Чтобы получить полную
информацию о составе образца, рассмотрим спектры на рис. 3а, 3б, 3в и 3г. Как показано на рис. 3а, энергиям связывания 62.2 эВ и 65.2 эВ соответствуют сигналы $\text{Ir } 4f_{7/2}$ и $\text{Ir } 4f_{5/2}$. Таким образом, спектры РФЭС показывают, что ча-
стицы ирида находятся в высоковалентном состояниии Ir^{IV} , что соответствует литературным данным [40–45], а также сходится с результатами КР-спектроскопии на рис. 4. На рис. 3б ли-
нии оксидов олова SnO_2 и SnO располагаются

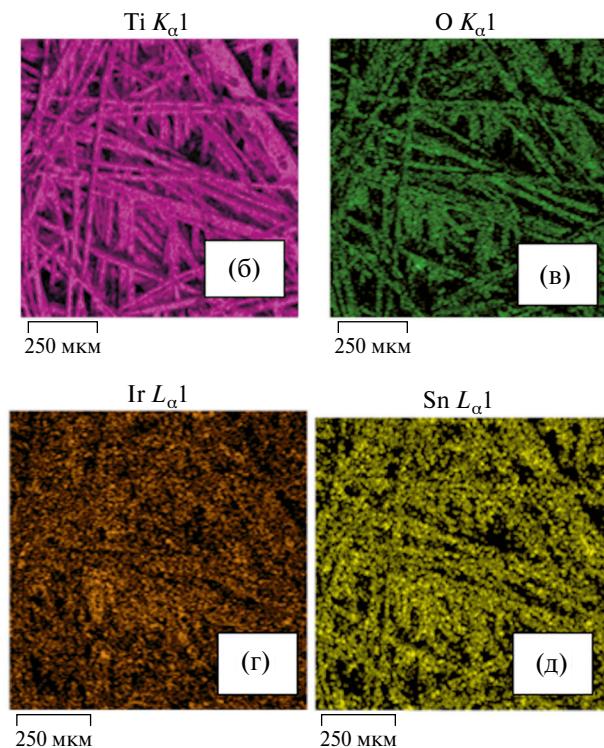
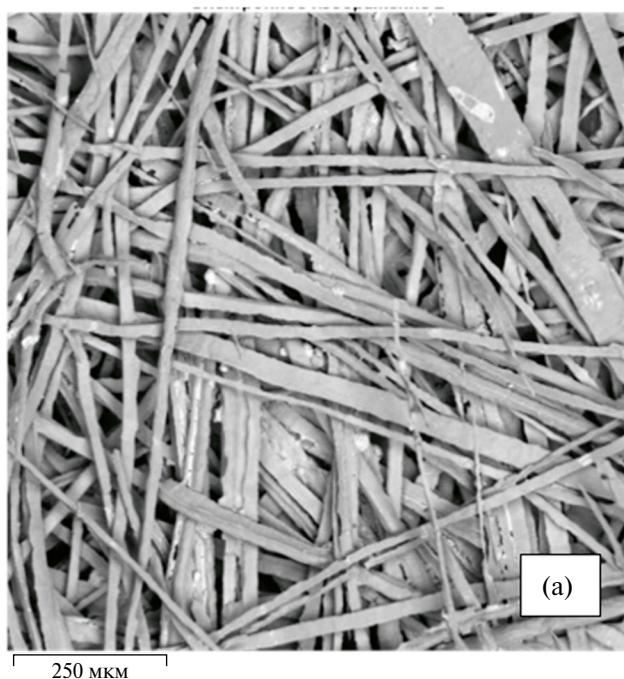


Рис. 2. СЭМ-картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода: (а) СЭМ-изображение электродного материала, (б) распределение Ti по поверхности материала, (в) распределение O по поверхности материала, (г) распределение Ir по поверхности материала, (д) распределение Sn по поверхности материала.

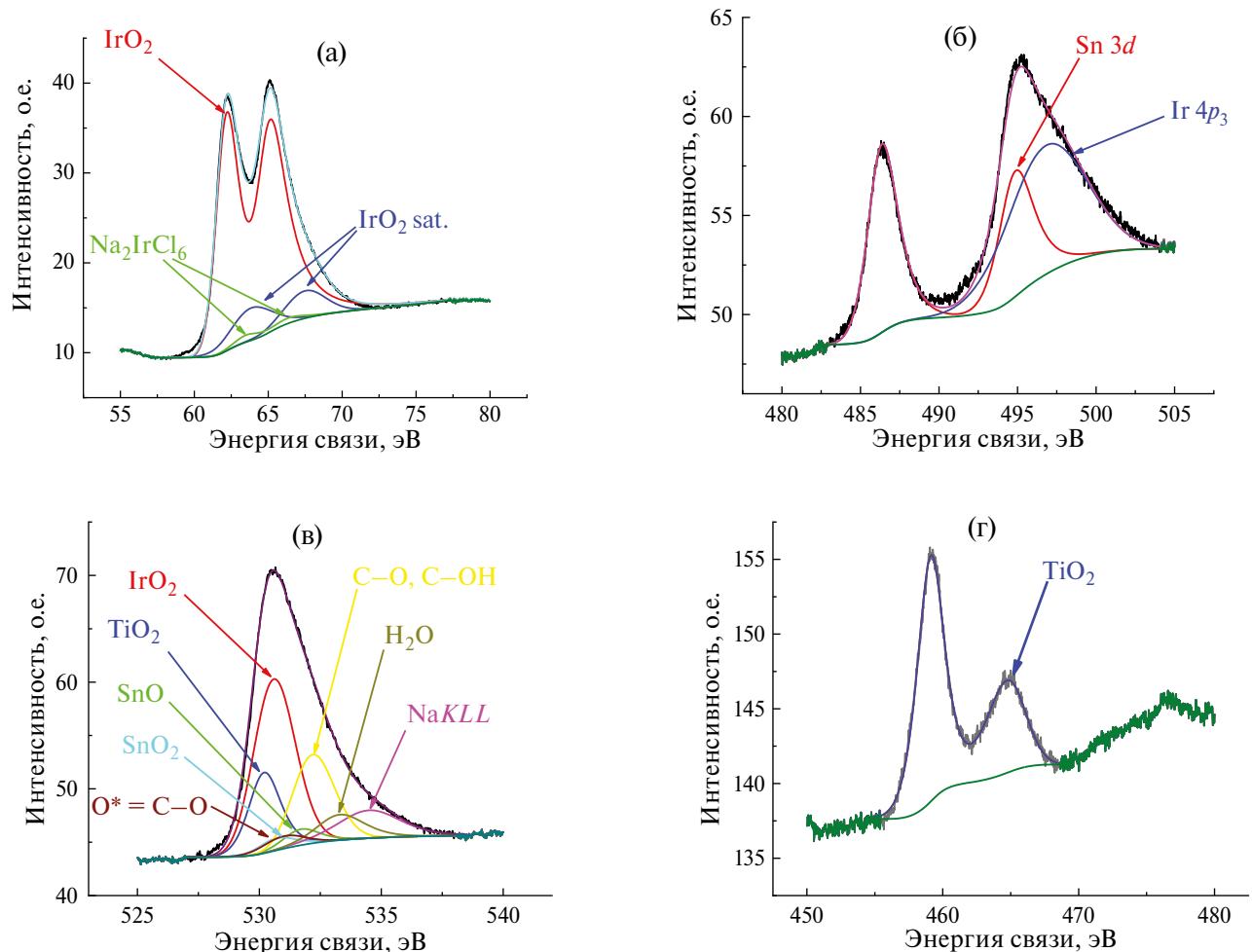


Рис. 3. РФЭС-спектры высокого разрешения: Ir 4f (а) Sn 3d (б), O 1s (в), Ti 2p (г) электронных уровней IrO₂/TiO₂/Ti-электрода.

очень близко, поэтому можно выделить только их суммарную линию Sn 3d. Также осложняет деконволюцию спектров олова на рис. 3в приключение пиков Ir 4p₃. Таким образом, содержание олова в покрытии электродного материала определяли по рис. 3в. Высокое количественное соответствие позволяет выделить два пика, относящиеся к олову на спектре кислорода (рис. 3в). На спектрах (рис. 3в) энергия связи 530.6 эВ соответствует IrO₂, 530.2 эВ – TiO₂, 531.8 эВ – SnO, 530.9 эВ – SnO₂. Пик, соответствующий энергии связи 533.3 эВ (H₂O), возникает из-за использования водного раствора прекурсора. Оставшиеся пики: 532.3 эВ (C–O, C–OH); 534.5 эВ (NaKLL) 531.3 эВ (O* = C–O) обусловлены тем, что титановую подложку получают в ходе синтеза с использованием органического прекурсора. На рис. 3г спектр соответствует TiO₂. Деконволюция спектров РФЭС дала для состава покрытия титанового войлока: 21%IrO₂ / 3.5%SnO + 1.5%SnO₂ / 8%TiO₂.

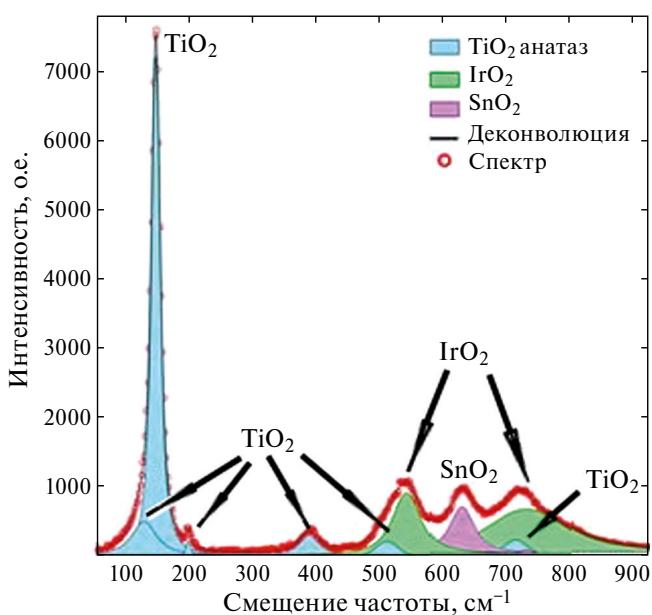


Рис. 4. КР-спектр IrO₂/TiO₂/Ti-электрода, используемого в H₂–Br₂ источнике тока.

Фазовый состав $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода анализировали методом КР (рамановской) спектроскопии. Как показано на рис. 4, полосы при 129, 148, 199, 396, 513 cm^{-1} могут быть отнесены к фазе анатаза TiO_2 , где полосы 148 и 199 соответствуют моде E_g , 396 cm^{-1} – моде B_{1g} и 513 cm^{-1} – моде A_{1g} [46]. Полосы при 543 и 726 cm^{-1} были отнесены к фазе IrO_2 [47], а полоса при 631 cm^{-1} и небольшая полоса при 726 cm^{-1} – к фазе SnO_2 [48]. Таким образом, можно сделать вывод, что покрытие электрода состоит из фаз IrO_2 , TiO_2 и небольшого количества фазы SnO_2 .

Заряд-разрядное циклирование

Электродный материал был протестирован в составе МЭБ водородно-бромной проточной редокс-батареи в качестве положительного электрода. Перед заряд-разрядными испытаниями водородно-бромной ПРБ снимали годограф импеданса для измерения сопротивления ячейки, основной вклад в который вносит мембрана. До заряд-разрядных испытаний сопротивление ячейки составляло 0.107 Ом. Эта величина близка высокочастотному сопротивлению МЭБ, собранному с использованием углеродного катода [27], составляющего 0.1 Ом, на основании чего можно сделать вывод об относительно малом вкладе дополнительного сопротивления оксидного слоя в полное сопротивление МЭБ при переходе с углеродного катода на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

На рис. 5 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) ячейки (рис. 1) с различными материалами катода, измеренная до заряд-разрядных испытаний. Различия диапазонов циклирования электродных материалов обусловлены

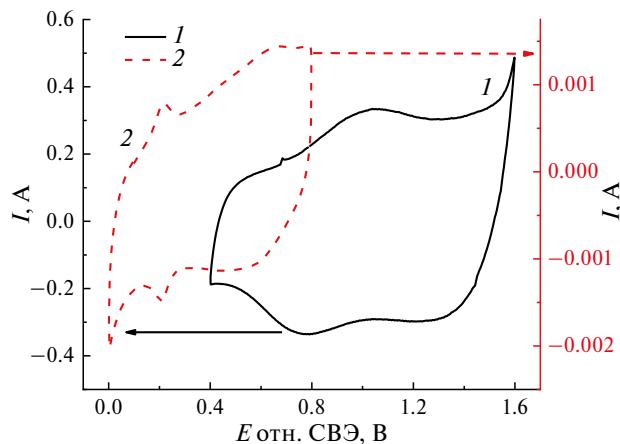


Рис. 5. ЦВА ячейки с различными материалами катода при пропускании через него фонового раствора 3 М H_2SO_4 : 1 – $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод, 2 – углеродная бумага Sigraset 39AA. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, 3-й цикл, подача водорода на анод – 0.5 л/ч.

корреляцией пределов развертки потенциала с окном стабильности электролита и самого электродного материала в контакте с ним. Максимумы тока при 1.0 В (анодный) и при 0.8 В (катодный) соответствуют процессу перехода между состояниями Ir(III) и Ir(IV). Эти результаты согласуются с данными для электродов типа $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ [49–51]. Большие плотности тока (на три порядка больше, чем у углеродной бумаги Sigraset 39AA) можно объяснить большей электрохимически активной площадью поверхности и наличием в составе электрода электроактивного компонента (Ir(III)/Ir(IV)). Отметим, что величина редокс-заряда, протекающего через ячейку с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом в диапазоне напряжений гальваностатического заряд-разрядного испытания (0.4–1.4 В), составляет 9.8 Кл (результат интегрирования кривой 1 рис. 5), т. е. составляет заметную долю редокс-емкости используемых в измерениях небольших объемов электролита. При расчете относительных показателей эффективности заряд-разрядного цикла этот “псевдоемкостной” вклад металл-оксидного электрода (Q_{pc}) вычитали из полученных при циклировании зарядов, поскольку при работе ячейки с большими объемами более концентрированных электролитов он становится пренебрежимо мал.

Затем были проведены циклические заряд-разрядные испытания водородно-бромной ПРБ для начального состава пропускаемого католита: 0.3 М $\text{HBr} + 3$ М H_2SO_4 . На рис. 7а представлены первые циклы заряд-разрядных кривых (напряжение – редокс-заряд) при различных плотностях тока: 25, 50 и 75 $\text{mA}/\text{см}^2$. При заряде на положительном электроде протекала окислительная конверсия бромид-иона в бром (1). Резкое повышение напряжения до 1.4 В являлось критерием того, что почти все бромсодержащие частицы превратились в молекулярный бром. Когда напряжение достигало 1.4 В, направление тока менялось на противоположное (чтобы исключить побочные реакции [14]), тем самым начиная разрядный полуцикл. При разряде на положительном электроде протекала конверсия брома в бромид-ион. Цикл завершался при достижении потенциала 0.4 В.

При каждой плотности тока (25, 50 и 75 $\text{mA}/\text{см}^2$) было проведено несколько (от 3 до 6) заряд-разрядных циклов водородно-бромной ПРБ. В табл. 1, 2 и 3 представлены полученные для каждой из этих плотностей тока данные для измеренных параметров в ходе серии циклов:

- Редокс-заряды, пропущенные при заряде или разряде ПРБ во время данного цикла, соответственно, Q_{ch} и Q_{disch} .

- Отношение зарядов для стадий заряда и разряда, умноженное на 100%: $\eta_Q = 100\% \cdot (Q_{\text{disch}} - Q_{\text{pc}})/(Q_{\text{ch}} - Q_{\text{pc}})$, характеризующее фараадеевскую эффективность отдельного заряд-разрядного цикла η_Q .

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

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

- Энергоэффективность заряд-разрядного цикла: $\eta_E = \eta_Q \cdot \eta_U / 100\%$, т. е. произведение отношений зарядов и напряжений заряд-разрядных испытаний для отдельного цикла в процентах.

- Коэффициент использования редокс-емкости $CU = 100\% \cdot (Q_{\text{disch}} - Q_{\text{pc}})/Q_{\text{tot}}$, т. е. отношение Q_{disch} (за вычетом псевдоемкостного вклада электрода Q_{pc}) к полному расчетному редокс-заряду раствора Q_{tot} .

- Коэффициент использования энергии ($EU = 100\% \cdot W_{\text{disch}}/W_{\text{tot}}$), т. е. отношение энергии разряжения W_{disch} к полному энергосодержанию начального раствора электролита W_{tot} , который рассчитывали как произведение CU на отношение среднего напряжения при разряде к разнице стандартных потенциалов катодной и анодной полуреакций (1) и (2): $EU = CU U_{\text{av.disch}} / 1.087 \text{ В}$.

В табл. 1 приведены эти характеристики для тока 75 мА/см². Редокс-заряды как при заряде Q_{ch} , так и при разряде Q_{disch} в ходе циклирования постепенно уменьшаются на $10 \pm 2\%$ за 6 полных циклов, видимо, из-за абсорбции брома конструкционными элементами ячейки. Что касается их отношения, т. е. η_Q (рис. 6б), то оно принимает наименьшее значение во время первого цикла (91%), а во всех дальнейших циклах оста-

ется постоянным (95%). Среднее напряжение как в ходе заряда $U_{\text{av.ch}}$, так и в ходе разряда $U_{\text{av.disch}}$ почти не изменяется в серии циклов (глобальные изменения каждого из напряжений составляют 10–12 мВ за 6 циклов). Их отношение, т. е. η_U (рис. 6в), медленно убывает в первых четырех циклах от 81% до 78%, а затем эта величина стабилизируется. Энергоэффективность η_E (рис. 6г) является мультипликативной величиной отношений зарядов и напряжений, вследствие чего она убывает на 2% между соседними циклами, начиная с 2-го по 6-й циклы. Отметим довольно высокие абсолютные величины обсуждаемых величин, в частности энергоэффективность во всей серии измерений лежит между 73% и 76%.

Измеренные характеристики водородно-бромной ПРБ при плотности тока 50 мА/см² представлены в табл. 2. В целом, все вышеупомянутые величины Q_{ch} , Q_{disch} , η_Q , $U_{\text{av.ch}}$, $U_{\text{av.disch}}$, η_U , η_E при данной плотности тока показывают зависимости от номера цикла, качественно сходные с результатами для 75 мА/см². В частности, зарядовые характеристики (табл. 2, рис. 6б) принимают приблизительно такие же значения: в интервале номеров циклов с 2 до 6 величины зарядов медленно спадают от 147 до 141 Кл для Q_{ch} и от 138 до 134 Кл для Q_{disch} , т. е. падают на 3–4% за 6 циклов, тогда как величина отношения зарядов η_Q остается практически постоянной и очень высокой: в основном 94–95%, как и при большей плотности тока (табл. 1). Величины средних напряжений как при заряде, так и разряде (рис. 6в) для 50 мА/см² сохраняют (как и при токе 75 мА/см²) практически постоянные значения для всех циклов с 1-го до 6-го (кроме выброса для цикла 2). В то же время величины средних напряжений на стадиях заряда и разряда при токе 50 мА/см² оказались для каждого цикла существенно ближе между собой, чем при токе 75 мА/см²: 1.11–1.12 В для $U_{\text{av.ch}}$ (кроме

Таблица 1. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 75 мА/см². Объем электролита – 5 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	158	144	91	1.12	0.90	81	73
2	148	141	95	1.12	0.90	80	76
3	146	139	95	1.13	0.89	79	75
4	144	137	95	1.13	0.89	78	74
5	142	135	95	1.13	0.88	78	74
6	139	133	95	1.13	0.88	78	74

Таблица 2. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 50 мА/см². Объем электролита – 5 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	144	140	97	1.11	0.93	83	81
2	147	138	93	1.08	0.92	85	80
3	145	137	94	1.11	0.92	83	78
4	144	136	94	1.12	0.92	82	77
5	143	135	94	1.11	0.92	83	78
6	141	134	95	1.11	0.92	83	78

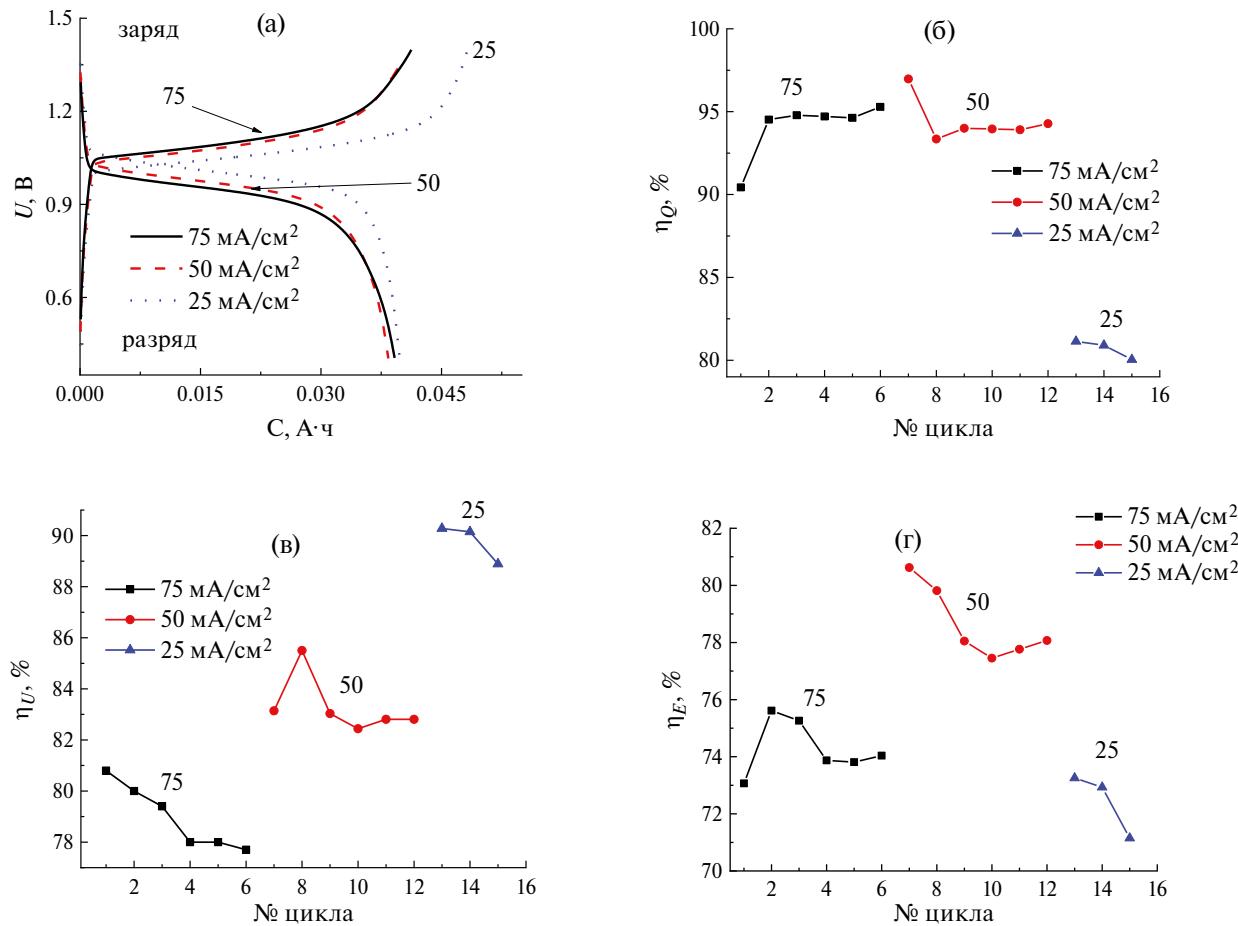


Рис. 6. Заряд-разрядные кривые $\text{H}_2\text{-Br}_2$ ПРБ, диапазон напряжений 0.4–1.4 В (а); зависимости отношения (для стадий разряда и заряда) зарядов (б), отношения средних напряжений (в) и энергоэффективностей (г) от номера заряд-разрядного цикла при различных плотностях тока.

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

В табл. 3 представлены заряд-разрядные характеристики водородно-бромной ПРБ при плотности тока 25 mA/cm^2 . Редокс-заряды на стадии заряда Q_{ch} и на стадии разряда Q_{disch} в первом цикле намного превышают их величины для более высоких токов, однако их отношение η_Q составляет лишь 81% (рис. 6б). Во время последую-

щих циклов величины обоих зарядов (Q_{ch} и Q_{disch}) быстро понижаются — примерно на 10% за цикл, тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (80–81%), однако существенно меньшим, чем для более высоких плотностей тока (94–95%, рис. 6б). Подобное резкое уменьшение зарядов может быть связано с более сильной абсорбцией брома конструкционными деталями ячейки из-за увеличения времени полной конверсии при заряде и разряде водородно-бромной проточной редокс-батареи. Напротив, существенно

Таблица 3. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 25 mA/cm^2 . Объем электролита — 6.6 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	192	158	81	1.08	0.97	90	73
2	174	143	81	1.08	0.97	90	73
3	157	128	80	1.08	0.96	89	71

сближаются между собой величины средних напряжений на стадиях заряда ($U_{av.ch.}$) и разряда ($U_{av.disch}$) – разница между ними составляет всего 0.11–0.12 В, причем их значения стабильны в ходе циклирования. Соответственно, величина отношения средних напряжений η_U тоже не изменяется при циклировании и имеет наиболее высокое значение (около 90%, рис. 6в). Эти свойства являются непосредственным следствием уменьшения омических потерь при низкой величине тока. Что касается энергоэффективности заряд-разрядного цикла, ее величина является наименьшей среди данных для трех величин пропускаемого тока (рис. 6г), что является следствием сильного уменьшения отношения зарядов (рис. 6б).

Таким образом, величины как редокс-зарядов на обеих стадиях процесса (Q_{ch} и Q_{disch}), так и отношения этих зарядов (η_Q) примерно одинаковы для токов 75 мА/см² к 50 мА/см². В зависимости от номера цикла редокс-заряды медленно убывают, особенно для тока 50 мА/см² (падение на 3–4% за 6 циклов), а отношение зарядов остается примерно постоянным в ходе циклирования и одинаковым для двух токов (около 95%). Напротив, при переходе к наименьшей величине тока (25 мА/см²) оба редокс-заряда существенно убывают при циклировании (уменьшение примерно на 10% между соседними циклами), тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (80–81%), т. е. существенно ниже, чем для более высокой плотности тока, что, по-видимому, объясняется уменьшением суммарного количества атомов брома в католите от цикла к циклу из-за увеличения времени цикла при меньшей плотности тока.

Для токов 50 мА/см² и 75 мА/см² среднее напряжение как в ходе заряда $U_{av.ch.}$, так и в ходе раз-

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

Для оценки работы водородно-бромной проточной редокс-батареи были рассчитаны также коэффициенты использования редокс-емкости электролита (CU) (рис. 7а) и энергии (EU) (рис. 7б) для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см².

На рис. 7а представлены зависимости коэффициентов использования редокс-емкости и энергии от номера цикла, а на рис. 7б зависимость редокс-емкости от времени заряд-разрядных испытания ПРБ для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см². Для всех плотностей тока эти характеристики падают с увеличением номера цикла (рис. 7а) – особенно резко при токе 25 мА/см², что можно объяснить постепенным уменьшением

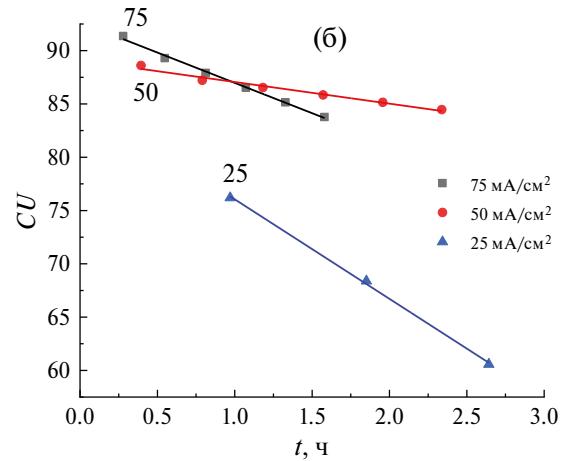
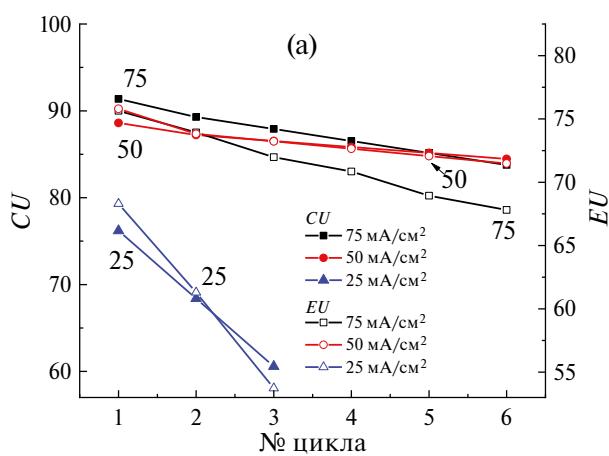


Рис. 7. Зависимость коэффициентов использования редокс-емкости и энергии от номера цикла (а) и коэффициента использования редокс-емкости от времени циклирования (б) для плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см².

суммарной редокс-емкости католита в начале каждого цикла за счет абсорбции бромсодержащих частиц конструкционными элементами ячейки (этот эффект особенно силен при наименьшем пропускаемом токе, т. е. при наибольшей длительности процесса циклирования при 25 mA/cm^2). Влияние омических потерь возрастает с увеличением тока, что объясняет более низкие значения параметров на рис. 7а для тока 50 mA/cm^2 по сравнению с более сильным током. В результате комбинированного влияния обоих факторов наибольшие величины параметров на рис. 7а достигаются для промежуточной величины тока 50 mA/cm^2 . Коэффициенты наклона зависимости $CU(t)$ на рис. 7б для различных плотностей тока принимают следующие значения: $75 \text{ mA/cm}^2 - (-5.69 \text{ ч}^{-1})$, $50 \text{ mA/cm}^2 - (-2.03 \text{ ч}^{-1})$, $25 \text{ mA/cm}^2 - (-9.34 \text{ ч}^{-1})$, т. е. меняются немонотонно с величиной плотности тока. Из этих данных можно сделать вывод, что абсорбция брома компонентами установки носит (по крайней мере, частично) обратимый характер и сложным образом зависит от состава окружающего электролита и скорости нарастания/спада концентрации молекул Br_2 в нем. Сравнение величин фараадеевской эффективности заряд-разрядного цикла ячейки с металл-оксидным катодом, полученных в настоящей работе для плотностей тока 50 и 75 mA/cm^2 (91–95%), с данными работ [14] (90–97%) и [52] (90–92%) на углеродном катоде свидетельствует о сопоставимой интенсивности процессов, приводящих к потере заряда, на различных электродных материалах, т. е. увеличения фараадеевских потерь вследствие снижения перенапряжения выделения кислорода на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электроде по сравнению с углеродным не отмечено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

$\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод, нанесенный на поверхность титанового войлока, способен работать в качестве катода водородно-бромной ПРБ, давая величины коэффициентов использования редокс-емкости и энергии на уровне 95 и 75% при плотности тока 50 mA/cm^2 . При такой плотности тока имеет место наиболее эффективный компромисс между двумя противоположными тенденциями: ростом отношения зарядов с повышением плотности заряд/разрядного тока и увеличением падения напряжения на сопротивлении ячейки. Основная характеристика заряд-разрядного цикла ячейки – его энергоэффективность – в интервале токов 25 – 75 mA/cm^2 находится на уровне 72–81%, с максимумом,

приходящимся на 50 mA/cm^2 . Падение коэффициента использования емкости от цикла к циклу в мембранны-электродном блоке исследованного состава обусловлено (по крайней мере, частично) абсорбцией молекулярного брома компонентами ячейки, контактирующими с электролитом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-13-00428.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, T., Song, W., Son, D., Ono, L.K., and Qi, Y., Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A.*, 2019, vol. 7, p. 2942.
2. Fedoseeva, Yu.V., Shlyakhova, E.V., Stolyarova, S.G., Vorfolomeeva, A.A., Grebenkina, M.A., Makarova, A.A., Shubin, Yu.V., Okotrub, A.V., and Bulusheva, L.G., Brominated Porous Nitrogen-Doped Carbon Materials for Sodium-Ion Storage, *Batteries*, 2022, vol. 8, p. 114.
3. Gerasimova, E.V., Kleinikova, S.A., Talagaeva, N.V., Gor'kov, K.V., Levchenko, M.G., and Zolotukhina, E.V., New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48(88), p. 34396.
4. Kleinikova, S.A., Levchenko, M.G., Yalmaev, A.B., Talagaeva, N.V., Dremova, N.N., Gerasimova, E.V., and Zolotukhina, E.V., Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 409, p. 139998.
5. Singh, M., Zappa, D., and Comini, E., Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46(54), p. 27643.
6. Weber, A.Z., Mench, M.M., Meyers, J.P., Ross, P.N., Gostick, J.T., and Liu, Q., Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, p. 1137.
7. Rugolo, J. and Aziz, M., Electricity storage for intermittent renewable sources, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 7151.
8. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева, Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцев, М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Усп. химии*. 2021. Т. 90. С. 835.

- [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Laktionov, P.A., Pichugov, R.D., Kartashova, N.V., Glazkov, A.T., Abunaeva, L.Z., Andreev V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: Role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 677.]
9. Li, Z., Jiang, T., Ali, M., Wu, Ch., and Chen, W., Recent Progress in Organic Species for Redox Flow Batteries, *Energy Stor. Mater.*, 2022, vol. 50, p. 105.
 10. Schlogl, R., Sustainable Energy Systems: The Strategic Role of Chemical Energy Conversion, *Top. Catal.*, 2016, vol. 59, p. 772.
 11. Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C., and Lim, T.M., *Redox flow batteries for medium to large-scale energy storage*, Electr. Transm. Distrib. Storage Syst. Woodhead Publishing Series in Energy, Cambridge, 2013, p. 398–441.
 12. Cho, K., Ridgway, P., Weber, A., Haussener, S., Battaglia, V., and Srinivasan, V., High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1806.
 13. Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H_2/Br_2 redox flow batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 3753.
 14. Cho, K., Tucker, M., Ding, M., Ridgway, P., Battaglia, V., Srinivasan, V., and Weber, A., Cyclic Performance Analysis of Hydrogen/Bromine Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage, *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, p. 402.
 15. Antipov, A., Pichugov, R., Abunaeva, L., Tong, S., Petrov, M., Pustovalova, A., Speshilov, I., Kartashova, N., Laktionov, P., Modestov, A., and Glazkov, A., Halogen Hybrid Flow Batteries Advances for Stationary Chemical Power Sources Technologies, *Energies*, 2022, vol. 15, p. 7397.
 16. Mussini, T. and Longhi, P., The Halogens. Bromine, in: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard potentials in aqueous solutions*, 1 ed., N.Y. Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78.
 17. Tolmachev, Y.V., Hydrogen-Halogen Electrochemical Cells: A Review of Applications and Technologies, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 301.
 18. Kelsall, G.H., Welham, N.J., and Diaz, M.A., Thermodynamics of $Cl-H_2O$, $Br-H_2O$, $I-H_2O$, $Au-Cl-H_2O$, $Au-Br-H_2O$ and $Au-I-H_2O$ systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, p. 13.
 19. Petrov, M. M., Konev, D. V., Kuznetsov, V. V., and Antipov, A. E., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
 20. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, p. 3075.
 21. Vorotyntsev, M.A., Antipov, A.E., and 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 Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, № 10, p. 1429.
 22. Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Vorotyntsev, M.A., Bromate electroreduction from sulfuric acid solution at rotating disk electrode: Experimental study, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 259, p. 655.
 23. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction from acidic solution at spherical microelectrode under steady-state conditions: theory for the redox-mediator autocatalytic (EC") mechanism, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, p. 544.
 24. Konev, D.V., Antipov, A.E., Petrov, M.M., Shamraeva, M.A., and Vorotyntsev, M.A., Surprising dependence of the current density of bromate electroreduction on the microelectrode radius as manifestation of the autocatalytic redox-cycle (EC") reaction mechanism, *Electrochim. Comm.*, 2018, vol. 86, p. 76.
 25. Modestov, A.D., Konev, D.V., Tripachev, O.V., Antipov, A.E., Tolmachev, Y.V., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments, *Energy Technol.*, 2018, vol. 6, p. 242.
 26. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Yu.V., Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC" mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 173, p. 779.
 27. Kartashova, N.V., Konev, D.V., Laktionov, P.A., Glazkov, A.T., Goncharova, O.A., Petrov, M.M., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source, *Membranes*, 2022, vol. 12, p. 1228.
 28. Tolmachev, Y.V., Piatkovskiy, A., Ryzhov, V.V., Konev, D.V., and Vorotyntsev, M.A., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, no. 9, p. 2711.
 29. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
 30. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромида: зависимость от pH. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 978. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A. E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M. A., Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 883.]
 31. Konev, D.V., Zader, P.A., and 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, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, p. 15297.
32. Cettou, P., Robertson, P., and Ibl, N., On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, p. 875.
 33. Grgur, B.N., Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO₂ Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. E50.
 34. Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardini, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013, vol. 88(12), p. 2244.
 35. Jung, Y., Yoon, Y., Kwon, M., Roh, S., Hwang, T.-M., and Kang, J.-W., Evaluation of energy consumption for effective seawater electrolysis based on the electrodes and salinity, *Desalination Water Treat.*, 2015, vol. 57(22), p. 10136.
 36. De Pauli, C.P. and Trasatti S., Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, p. 161.
 37. Xu, J., Liu, G., Li, J., and Wang X., The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 105.
 38. Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709.
 39. Wojdyl, M., Fityk: A general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Cryst.*, 2010, vol. 43, p. 1126.
 40. Cui, M., Zhao, Y., Wang, C., and Song, Q., Synthesis of 2.5 nm colloidal iridium nanoparticles with strong surface enhanced Raman scattering activity, *Microchim. Acta*, 2016, vol. 183, p. 2047.
 41. Pfeifer, V., Jones, T.E., Velasco Vélez, J.J., Massué, C., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Greiner, M.T., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., and Schlögl, R., The electronic structure of iridium and its oxides, *Surf. Interface Anal.*, 2016, vol. 48, p. 261.
 42. Pfeifer, V., Jones, T.E., Velasco Vélez, J.J., Massué, C., Greiner, M.T., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., and Schlögl, R., The electronic structure of iridium oxide active in water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 2292.
 43. Zhao, S., Yu, H., Maric, R., Danilovic, N., Capuano, C.B., Ayers, K.E., and Mustain, W.E., Calculating the Electrochemically Active Surface Area of Iridium Oxide in Operating Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162(12), p. F1292.
 44. Park, Y.J., Lee, J., Park, Y.S., Yang, J., Jang, M.J., Jeong, J., Choe, S., Lee, J.W., Kwon, J.D., and Choi, S.M., Electrodeposition of High-Surface-Area IrO₂ Films on Ti Felt as an Efficient Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction, *Front. Chem.*, 2020, vol. 8, p. 593272.
 45. Pavlovic, Z., Ranjan, C., Gao, Q., Gastel, M., and Schlögl, R., Probing the Structure of a Water-Oxidizing Anodic Iridium Oxide Catalyst using Raman Spectroscopy, *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, p. 8098.
 46. Rossella, F., Galinetto, P., Mozzati, M.C., Malavasi, L., Diaz Fernandez, Y., Drera, G., and Sangalli, L., TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study, *J. Raman Spectrosc.*, 2010, vol. 41, p. 558.
 47. Ji, Y.-G., Wei, K., Liu, T., Wu, L., and Zhang, W.-H., “Naked” Iridium (IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, vol. 359, p. 933.
 48. Lu, Y.M., Jiang, J., Becker, M., Kramm, B., Chen, L., Polity, A., He, Y.B., Klar, P.J., and Meyer, B.K., Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass, *Vacuum*, 2015, vol. 122, p. 347.
 49. Foti, G., Mousty, C., Reid, V., and Comninellis, C., Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, p. 813.
 50. Kötz, R. and Stucki, S., Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, p. 1311.
 51. de Oliveira-Sousa, A., da Silva, M.A.S., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., and de Lima-Neto, P., Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4467.
 52. Cho, K.T., Tucker, M.C., and Weber, A.Z., A Review of Hydrogen/Halogen Flow Cells, *Energy Technol.*, 2016, vol. 4, p. 655.

ПРОХОЖДЕНИЕ ТОКА ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ ЭЛЕКТРОД – МЕМБРАНА – РАСТВОР. ЧАСТЬ 2: СТАЦИОНАРНЫЙ ДИФФУЗИОННО-МИГРАЦИОННЫЙ ТОК. ТЕРНАРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

© 2024 г. М. А. Воротынцев^a, *, П. А. Задер^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 30.07.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Предложенный недавно экспресс-метод экспериментального определения коэффициентов диффузии электроактивных ионов внутри мембраны и их коэффициентов распределения на границе мембрана/раствор (Электрохимия, 2022, 58, 870 / Russ. J. Electrochem., 2022, 58, 1103) основан на сопоставлении измерений нестационарного тока в системе электрод – мембрана – раствор электролита после скачка потенциала с теоретическими выражениями для зависимости тока от времени, включая установившийся режим. В предыдущих работах применение этого метода для изучения транспорта бромид-аниона через мембрану проводилось в условиях селективной проницаемости (пермселективности) мембранны для неэлектроактивных противоионов, когда напряженность электрического поля внутри нее подавлена их высокой концентрацией, так что движение электроактивных коионов (бромид-анионов), имеющих внутри мембраны гораздо более низкую концентрацию, происходит по диффузионному механизму, для которого имеются решения в аналитической форме. Если концентрации электроактивных коионов и фоновых противоионов внутри мембраны сопоставимы, их транспорт происходит под действием как диффузионных, так и миграционных вкладов в их потоки. В частности, такая ситуация имеет место в тернарной системе однозарядных ионов, когда внутри мембранны проникают из внешнего раствора как ионы фонового электролита M^+ и A^- , так и электроактивный анион X^- , причем их концентрации внутри мембраны *сопоставимы*. В работе выведены аналитические выражения для стационарного распределения концентраций всех ионов внутри мембранны и электрического поля в зависимости от величины проходящего постоянного тока и концентраций ионов в объеме раствора, а также для величины предельного диффузионно-миграционного тока. В частности, показано, что при малой концентрации электроактивного компонента X у границы мембрана/раствор электролита по сравнению с концентрацией фиксированных заряженных групп мембранны ($X_m \ll C_f$) можно пренебречь миграционным вкладом в поток электроактивных ионов, так что выведенные в этой работе формулы для тернарного электролита переходят в выражения для чисто диффузионного транспорта. При выполнении противоположного условия ($X_m / C_f \gg 1$) миграционные вклады в потоки ионов приводят к модификации выражения для предельного диффузионно-миграционного тока.

Ключевые слова: стационарный транспорт ионов внутри мембранны, коэффициенты диффузии коионов и противоионов в мембранны, диффузионно-миграционный перенос ионов, распределение ионов между мембранны и раствором, кроссовер, диффузионно-миграционная проницаемость мембранны

DOI: 10.31857/S0424857024120067, EDN: NMQUON

CURRENT PASSAGE ACROSS THE ELECTRODE/MEMBRANE/SOLUTION SYSTEM. PART 2: STEADY-STATE DIFFUSION-MIGRATION CURRENT. TERNARY ELECTROLYTE

© 2024 M. A. Vorotyntsev^a, * and P. A. Zader^a

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

** e-mail: mivo2010@yandex.com*

A recently proposed express method for experimental determination of diffusion coefficients of electroactive ions inside membrane and their distribution coefficients at the membrane/solution interface (Russ. J. Electrochem., 2022, 58, 1103) is based on interpretation of the measured non-stationary current across the system: electrode/membrane/electrolyte solution after a potential step with the use of theoretical expressions for the time dependence of the current, including the steady-state regime. In previous publications, the application of this method to study the bromide anion transport across membrane is carried out under conditions of the selective permeability (permselectivity) of the membrane for non-electroactive counter-ions where the electric field intensity inside it is suppressed by their high concentration so that the movement of electroactive co-ions (bromide anions), having a much lower concentration inside the membrane, takes place via the pure diffusion mechanism, for which solutions are available in an analytical form. If the concentrations of electroactive co-ions and background counter-ions inside the membrane are comparable between one another their transport occurs under the influence of both diffusion and migration contributions to their fluxes. In particular, such a situation takes place in a ternary system of monovalent ions where both ions of the background electrolyte M^+ and A^- , as well as the electroactive anion X , penetrate into the membrane from the external solution, their concentrations inside the membrane being comparable to each other. The paper has derived analytical expressions for the steady-state distributions of the concentrations of all ionic components and of the electric field inside the membrane as a function of the amplitude of the passing direct current and of the ion concentrations in the bulk solution, as well as for the intensity of the limiting diffusion-migration current. In particular, it has been shown that at a low concentration of co-ions at the membrane/electrolyte solution interface (compared to the concentration of fixed charged groups of the membrane ($X_m \ll C_f$), the migration contribution to the flux of electroactive ions can be neglected so that the formulas derived in this work for the ternary electrolyte are reduced approximately to the corresponding expressions for the pure diffusional transport. If the opposite condition is fulfilled ($X_m / C_f \gg 1$), migration contributions to ion fluxes lead to a modification of the expression for the limiting diffusion-migration current.

Keywords: steady-state ion transport inside membrane, diffusion coefficients of co-ions and counter-ions inside membrane, diffusion-migration ion transfer, ion distribution between membrane and solution, cross-over, diffusion-migration membrane permeability

ВВЕДЕНИЕ

В таких перезаряжаемых химических источниках тока, как проточные редокс-батареи на основе электроактивных компонентов внутри раствора, важной проблемой является кроссовер, т. е. нежелательный перенос компонентов электролитов положительного и/или отрицательного электродов (кроме ионов, обуславливающих прохождение тока через мембрану) в противоположную камеру устройства [1, 2]. Знание параметров кроссовера необходимо для моделирования как мембранных-электродных блоков (МЭБ) [3–5], так и их стэков [6, 7]. Минимизация кроссовера достигается как за счет новых мембранных материалов [8–10], так и благодаря модификации мембран [11–13].

Для измерения диффузионной проницаемости мембраны для ионного или нейтрального компонента и других параметров кроссовера был разработан ряд методов [14–20], требующих специального громоздкого оборудования. Другим вариантом экспериментального изучения диффузионного транспорта того или иного компонента раствора является измерение тока, проходящего через тонкую пленку, осажденную из раствора на поверхность неподвижного или вращающегося дискового электрода [21–25].

В предложенном недавно нашей группой экспресс-методе изучения кроссовера электроактивного иона мембрана прижимается механически к гладкой поверхности неподвижного дискового электрода, тогда как ее вторая поверхность приво-

дится в контакт с раствором электролита, содержащим изучаемый электроактивный компонент [26, 27]. Для изучения характеристик электроактивного компонента внутри мембраны проводится хроноамперометрический эксперимент: в начальном состоянии потенциал электрода отвечает нулевому току; в определенный момент потенциал скачком изменялся до постоянного во времени достаточно положительного или отрицательного значения, чтобы через мембрану проходил нестационарный предельный ток, лимитируемый транспортом электроактивного компонента через мембрану.

В работах [26, 27] были проведены экспериментальные исследования транспорта бромид-аниона и молекул брома через перфторированную сульфокатионообменную мембрану в контакте с серией водных растворов $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ с различными концентрациями HBr . Ввиду высокой концентрации протонов внутри мембраны по сравнению с концентрацией Br^- трансмембранный перенос этого электроактивного компонента происходил под действием градиента его концентрации. Благодаря линейности нестационарного уравнения Фика, описывающего временную эволюцию этой концентрации, для этой характеристики имеются аналитические формулы как для коротких времен, где ток изменяется пропорционально $t^{-1/2}$ (закон Коттрелла), так и для промежутка больших времен, где ток выходит на стационарный режим. Кроме того, в работе [27] были получены в аналитическом виде как точные решения, так и новые приближенные выражения для токовых и зарядовых характеристик. Их использование позволило установить величины как коэффициентов диффузии ионов Br^- и молекул Br_2 внутри мембраны, так и коэффициента распределения ионов Br^- на границе мембрана/раствор.

Подобная ситуация, когда внутри мембраны доминирующим подвижным ионным компонентом является *фоновый* противоион (например, катион металла или ион водорода), концентрация которого намного превышает концентрацию электроактивного компонента, реализуется далеко не всегда. При нарушении этого условия, когда концентрации электроактивного иона и фонового противоиона *сопоставимы*, нельзя пренебречь миграционным вкладом в потоки ионов, в частности для электроактивного компонента, так что необходимо описывать транспорт на основе *электродиффузионных* уравнений, когда движение ионов происходит под действием как градиента концентрации (диффузия), так и элек-

трического поля, индуцированного ионным транспортом. В частности, такая проблема возникает – в общем случае – при контакте мембраны с растворами как *бинарного* (например, состоящего из однозарядных ионов: $\text{M}^+ + \text{X}^-$), так и *тернарного* (например, состоящего из *фоновых* ионов $\text{M}^+ + \text{A}^-$ и *электроактивного* иона X^-) электролитов.

Необходимость включения в рассмотрение миграционные вклады в потоки всех ионов резко усложняет аналитическое решение транспортных уравнений *из-за нелинейности* соответствующего вклада в потоки, пропорционального произведению напряженности электрического поля на локальную концентрацию ионного компонента. Поэтому число систем, для которых при электродиффузионном транспорте удается получить решение в аналитической форме, весьма мало.

Литературные примеры таких решений относятся к ионному транспорту *внутри раствора бинарного электролита* (кроме того, в растворе могут находиться *нейтральные* компоненты в виде молекул, которые не влияют на распределение электрического поля). В частности, при прохождении (стационарного или нестационарного) тока через *раствор сильного бинарного электролита* систему уравнений для диффузионно-миграционного ионного транспорта можно свести (благодаря условию локальной электронейтральности) к одному диффузионному (для неподвижной среды) или конвективно-диффузионному (при ненулевом поле скоростей раствора) уравнению для пространственно-временного распределения концентрации электролита [28]. Для одномерного транспорта *при стационарном режиме* найдены решения как для концентраций ионов, так и для электрического потенциала в зависимости от приложенного потенциала или от проходящего тока, а также выражение для предельного конвективно-миграционно-диффузионного тока [28]. Для этой системы при нестационарных условиях были получены также аналоги решения Коттрелла для интервала *коротких времен*, когда толщина нестационарного диффузионного слоя гораздо меньше толщины стационарного диффузионного слоя (регулируемого вынужденной или естественной конвекцией в растворе) [29, 30].

В то же время для ионного транспорта внутри ионообменных мембран в литературе до недавнего времени имелись в основном *численные* решения, например в работе [31] для системы с двумя мобильными *электроактивными* ионными компонентами Ox и Red (с их взаимными превращениями на границе электрод/мембрана),

т. е. в отсутствие фоновых ионов. Позднее для этой же системы была доказана [32–34] зависимость распределений концентраций ионов от времени t и автомодельной переменной $x/t^{1/2}$ для интервала коротких времен в виде формулы Коттрелла.

Первое решение для ионообменных мембран при наличии фоновых ионов было получено в работе [35] для нестационарных распределений концентраций и электрического поля (тоже в интервале очень коротких времен) для бинарного электролита, состоящего из фонового противоиона M^+ и электроактивного коиона X^- , коэффициенты диффузии которых внутри мембраны равны между собой: $D_M = D_X$.

Для систем с числом мобильных ионных компонентов, превышающим два, вывести замкнутое уравнение для распределения локальной концентрации электролита в целом внутри мембраны становится невозможным, так как в условие локальной электронейтральности входит более двух ионных концентраций. Поэтому решение транспортных уравнений, как правило, проводят в предположении об избытке фонового электролита, т. е. что его концентрация A_s намного превышает концентрацию электроактивного компонента X_s – в соответствии с условиями большинства экспериментов. В этом случае изменение концентрации фонового электролита в пространстве (которое определяется миграционно-диффузионным уравнением – возможно, с добавкой эффектов конвекции) сопоставимо по амплитуде с концентрацией электроактивного компонента [36]. В результате концентрация фонового электролита практически постоянна во всем пространстве, а в уравнении для распределения концентрации электроактивного компонента можно пренебречь миграционным вкладом (с точностью до малых порядков отношения X_s/A_s [37]).

Целью данной работы было вывести для стационарного режима аналитические выражения для внутримембранных распределений концентраций ионов и напряженности электрического поля (в зависимости от проходящего тока), а также для предельного миграционно-диффузионного тока в системе электрод – катионообменная мембрана – раствор сильного тернарного электролита, состоящего из однозарядных фоновых ионов M^+ и A^- , а также электроактивного аниона X^- (рис. 1). Решение этой задачи представляет непосредственный интерес для экспериментального исследования параметров кроссовера коиона в такой системе (рис. 1) с помощью метода, предложенного в работе [26].

Кроме того, такое аналитическое решение для миграционно-диффузионного транспорта представляет большую ценность при численных расчетах как модельная задача для проверки корректности алгоритма вычислений [38].

В качестве частного случая получены аналитические выражения для распределений концентраций ионов и напряженности электрического поля, а также для предельного миграционно-диффузионного тока в случае раствора сильного бинарного электролита, состоящего из фонового иона M^+ и электроактивного иона X^- .

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

1. Конфигурация системы

Рассматривается прохождение тока через систему электрод – мембрана – раствор (рис. 1).

В соответствии с экспериментальным устройством для измерения параметров кроссовера, где поперечный размер поверхности электрода намного превосходит толщину мембраны [26, 27], предполагается, что все характеристики ионной системы в ходе амперометрического процесса зависят от одной пространственной координаты x , направленной перпендикулярно обеим границам мембраны – с электродом при $x = 0$ и с раствором электролита при $x = L$, т. е. система однородна в любой плоскости, параллельной границам разделов сред.

Раствор содержит смешанный сильный электролит из двух компонентов: MA и MX с объемными концентрациями, соответственно, MA_s^0 и MX_s^0 , которые диссоциируют, создавая в растворе однозарядные ионы трех типов: A^- , X^- и M^+ с концентрациями, соответственно, $A_s = MA_s^0$, $X_s = MX_s^0$, $M_s = X_s + A_s$. При контакте раствора с поверхностью мембраны в отсутствие проходящего тока все три ионных компонента распространяются равномерно по всему объему мембранны с эффективными концентрациями A_m , X_m и M_m (число молей данного компонента на единицу объема мембранны в предположении о ее однородности), где для катионообменной мембранны A^- и X^- представляют коионы, а M^+ – противоионы.

При наложении на электрод соответствующего потенциала происходит превращение электроактивного компонента X в электронейтральный продукт, что приводит к прохождению нестационарного тока $I(t)$ – с перераспределением концентраций всех ионов и возникновением электрического поля внутри мембранны. При сохранении величины наложенного потенциала происходит приближение системы к стационарному состоя-

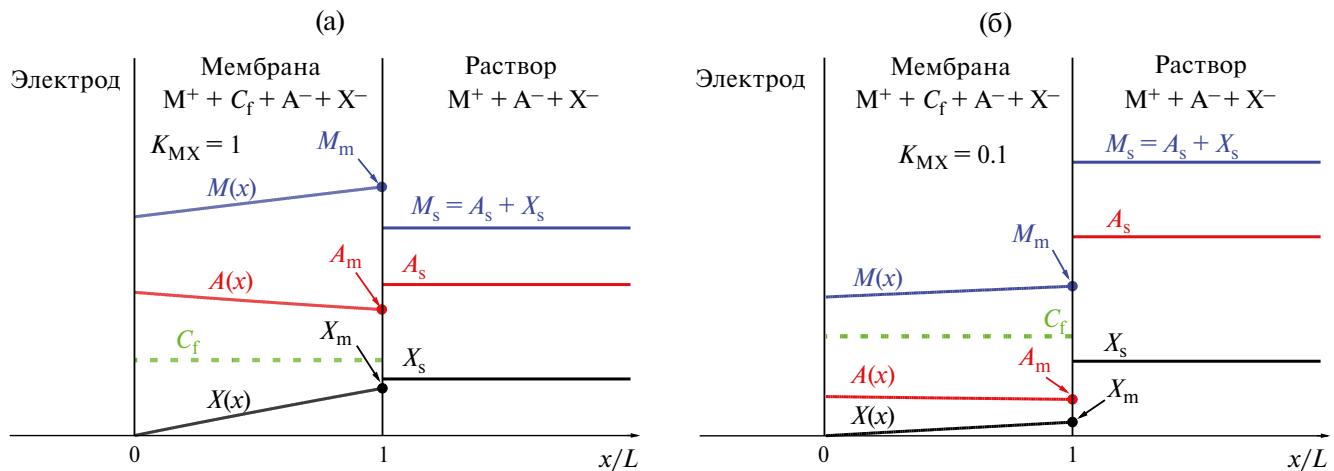


Рис. 1. Схема системы электрод – катионообменная мембрана – раствор сильного тернарного электролита (M^+ , A^- и X^-), полученного смешением соли/кислоты МА (концентрация: A_s) и другой соли/кислоты MX (концентрация: X_s). Все три однозарядных иона проникают внутрь мембраны: фоновый противоион M^+ , фоновый коион A^- и электроактивный коион X^- (способный реагировать на границе мембрана/раствор), M_m , A_m и X_m – концентрации этих ионов внутри мембраны вблизи ее границы раздела с раствором, C_f – концентрация неподвижных заряженных групп (обменная емкость). Показаны профили стационарных концентраций ионных компонентов внутри мембраны $M(x)$, $A(x)$, $X(x)$ при прохождении предельного миграционно-диффузионного тока. Рассчитаны на основе соотношений, выведенных ниже, при концентрации компонента X в растворе X_s , равной 0.75 М, для двух величин константы Доннана K_{MX} , равных 1 (а) или 0.1 (б), см. раздел “Графические иллюстрации”.

нию с постоянной плотностью тока I^{ss} и установившимися распределениями концентраций ионов $A(x)$, $X(x)$, $M(x)$ и электрического поля $E(x)$, которые представляют собой не зависящие от времени решения уравнений миграционно-диффузионного транспорта с соответствующими граничными условиями, см. ниже.

Частным случаем этого процесса является прохождение нестационарного предельного диффузионно-миграционного тока $I^{\lim}(t)$, для которого концентрация электроактивного компонента внутри мембраны X^{\lim} обращается в нуль около ее контакта с электродом (при $x = 0$) во все моменты времени. Это же условие сохраняется и при выходе всех нестационарных распределений на их стационарные профили, т. е.

$$X^{\lim} = 0 \text{ при } x = 0. \quad (1)$$

2. Ионный обмен на границе мембрана/раствор

Будет предполагаться, что концентрации ионов внутри раствора (при $x > L$) постоянны: $X_s = MX_s^0$, $A_s = MA_s^0$, $M_s = X_s + A_s$ – вплоть до двойного электрического слоя (ДЭС) на границе мембрана/раствор. Известно, что такое приближение не выполняется во многих системах, где проводится ионный транспорт через мембрану, например при протекании ламинарного раствора электролита в канале параллельно поверхности мембраны, когда внутри раствора формируется диффузионный пограничный слой, в пределах которого концентрация электроактивного

компонента X может существенно отличаться от его объемного значения в растворе X_s , особенно при прохождении предельного диффузионного тока. Справедливость предположения об отсутствии перепада концентрации электролита внутри раствора в экспериментальной установке работ [26, 27], обусловленное интенсивным перемешиванием раствора внутри электрохимической ячейки, была доказана как независимостью измеряемого предельного стационарного тока от интенсивности перемешивания, так и отсутствием флюктуаций этого тока во времени, которые наблюдаются при реакции на поверхности электрода в отсутствие мембраны. Малость перепада концентраций ионов при прохождении тока (даже предельного) внутри раствора по сравнению с их объемными концентрациями в системе электрод – мембрана – раствор обусловлена доминирующим вкладом мембраны в суммарное диффузионное сопротивление ионному транспорту – за счет как ее гораздо большей толщины (сотни микрометров), так и существенно пониженных величин коэффициентов диффузии ионов внутри мембраны по сравнению с раствором.

Будет также предполагаться, что из-за малой толщины ДЭС на этой границе будет происходить интенсивный обмен ионами обоих типов между поверхностными слоями обеих сред, так что поверхностная концентрация каждого иона внутри мембраны M_m , A_m или X_m связана с ее концентрацией внутри раствора, соответственно

но, M_s , A_s или X_s стандартными соотношениями равновесия, т. е. условиями равенства электрохимических потенциалов каждого компонента i ($i = M$, A или X) в двух средах: $\mu_{i(s)}$ в растворе и $\mu_{i(m)}$ в мембране. Если рассмотреть равновесие по процессу переноса электронейтральной пары катион M^+ и анион A^- или X^- через эту границу, то в рамках модели идеально гомогенной мембраны, соответствующей теории Теорелла–Майера–Сиверса (без учета эффектов осмотического давления и конденсации ионов по теории Доннана–Маннинга), получатся соотношения, содержащие константу Доннана K_{MA} или K_{MX} [39–42] для распределения каждой из этих пар на границе мембрана/раствор K_{MX} :

$$\begin{aligned} M_m A_m &= K_{MA} M_s A_s, M_m X_m = K_{MX} M_s X_s, \\ M_m (A_m + X_m) &= M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s), \quad (2) \\ X_m / X_s &= K_{AX} A_m / A_s; K_{AX} = K_{MX} / K_{MA}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln K_{MA} &= -\Delta \mu_M^0 - \Delta \mu_A^0 + \\ &+ RT \ln \left[\frac{\gamma_{M(s)} \gamma_{A(s)}}{(\gamma_{M(m)} \gamma_{A(m)})} \right], \\ RT \ln K_{MX} &= -\Delta \mu_M^0 - \Delta \mu_X^0 + \\ &+ RT \ln \left[\frac{\gamma_{M(s)} \gamma_{X(s)}}{(\gamma_{M(m)} \gamma_{X(m)})} \right], \quad (3) \\ RT \ln K_{XA} &= -\Delta \mu_X^0 + \Delta \mu_A^0 + \\ &+ RT \ln \left[\frac{\gamma_{X(s)} \gamma_{A(m)}}{(\gamma_{A(s)} \gamma_{X(m)})} \right], \\ \Delta \mu_i^0 &= \mu_{i(m)}^0 - \mu_{i(s)}^0 \end{aligned}$$

где $\mu_{i(\alpha)}^0$ и $\gamma_{i(\alpha)}$ – стандартные химические потенциалы (μ^0) и коэффициенты активности (γ) катиона ($i = M$) или аниона ($i = A$ или $i = X$) в мембране ($\alpha = m$) или в растворе ($\alpha = s$), а величины $\Delta \mu_i^0$ представляют разности энергий сolvатации иона типа i в водной фазе и внутри мембраны.

Концентрации ионов в фазе мембраны M_m , A_m и X_m связаны условием электронейтральности:

$$M_m = A_m + X_m + C_f, \quad (4)$$

где C_f – (удельная) обменная емкость мембраны, т. е. объемная концентрация заряженных групп внутри мембраны. Для конкретности рассматривается случай катионообменной мембраны, когда эти группы при ионизации заряжаются *отрицательно*. Предполагается, что все эти ионогенные группы мембранны находятся в заряженном состоянии, не могут перемещаться в пространстве и распределены равномерно по объему мембранны.

Комбинация уравнений (2) и (4) позволяет получить выражения для равновесных кон-

центраций ионов M^+ , A^- и X^- внутри мембраны (M_m и X_m) при нулевом токе:

$$\begin{aligned} M_m &= \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} (A_s + K_{XA} X_s) M_s \right]^{1/2}, \\ X_m &= (A_m + X_m) X_s (X_s + A_s / K_{XA})^{-1}, \\ A_m &= (A_m + X_m) A_s (K_{XA} X_s + A_s)^{-1}, \quad (5) \\ A_m + X_m &= M_m - C_f = \\ &= -\frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} (A_s + K_{XA} X_s) M_s \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Высокая селективная проницаемость (permselectivность) мембраны для противоионов, когда суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны при равновесии с раствором много меньше концентрации противоионов M ($A_m + X_m \ll M_m \equiv C_f$), имеет место при условии:

$$4 M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s) \ll (C_f)^2. \quad (6)$$

При выполнении противоположного неравенства:

$$(C_f)^2 \ll 4 M_s (K_{MA} A_s + K_{MX} X_s) \quad (7)$$

концентрации противоионов M_m и коионов $A_m + X_m$ внутри мембраны близки между собой и существенно превышают концентрацию заряженных групп: $A_m + X_m \equiv M_m \gg C_f$.

Следует учитывать, что для мембран с малыми поперечными размерами пор (порядка 1 нм), в которых находится водный раствор с ионами M^+ , A^- и X^- и которые окружены полимерной матрицей с низкой величиной диэлектрической постоянной, энергии сольватации ионов внутри пор мембраны могут существенно понижаться по сравнению с величинами в объеме водного раствора, что, согласно выражениям (3), делает вероятным очень малые (по сравнению с единицей) значения констант распределения Доннана K_{MA} и K_{MX} : $K_{MA}, K_{MX} \ll 1$. Это означает возможность существенного расширения области высокой селективной проницаемости мембраны для противоионов, в том числе на случай, когда суммарная концентрация электролита в водном растворе $M_s = A_s + X_s$ сопоставима с концентрацией заряженных групп внутри мембранны C_f .

Напротив, выражение (3) для константы K_{XA} для двух однозарядных коионов A и X содержит разность изменений их энергий сольватации, так что можно ожидать, что ее величина для ионов сходных размеров будет близка к 1, так что $K_{MX} \approx K_{MA}$. В приближении: $K_{XA} = 1$, т. е. $K_{MX} = K_{MA}$ формулы (5) принимают вид:

$$\begin{aligned} M_m &= \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (M_s)^2 \right]^{1/2}, \\ X_m &= AX_m X_s / M_s, \quad A_m = AX_m A_s / M_s, \quad (8) \\ AX_m &= A_m + X_m = M_m - C_f = \\ &= -\frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (M_s)^2 \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Формулы (8) выполняются также для *бинарного* электролита MX (см. ниже), для которого $A_s = A_m = 0$, $X_s = M_s$, $X_m = AX_m$.

Далее будет предполагаться, что равновесные соотношения (5) или (8) для концентраций ионов внутри поверхностного слоя мембранны M_m , A_m и X_m остаются приближенно применимыми и при прохождении тока ввиду малой толщины межфазной области по сравнению с толщиной мембранны L , что означает сохранение равновесия по межфазному обмену ионов каждого типа на границе мембрана/раствор.

3. Уравнения ионного транспорта внутри мембранны и граничные/начальные условия: стационарный режим

Нестационарные распределения концентраций всех ионных компонентов i ($i = M$, A или X) и электрического поля для одномерного транспорта вдоль оси X внутри мембранны (при $0 < x < L$) описываются системой уравнений, включающих уравнения непрерывности (законы сохранения компонента i) (9), уравнения электродиффузационного транспорта в модели Нернста–Планка–Эйнштейна (10) и условие локальной электронейтральности (11) [40, 43]:

$$\partial C_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x, \quad (9)$$

$$J_i = -D_i \partial C_i / \partial x + (z_i F / RT) D_i C_i E, \quad (10)$$

$$M(x, t) = A(x, t) + X(x, t) + C_f, \quad (11)$$

где $i = M$, A или X , $C_i(x, t)$ – концентрация компонента i в точке x в момент времени t ($M(x, t)$, $A(x, t)$ and $X(x, t)$ для компонентов M , A или X), $J_i(x, t)$ – соответствующие плотности потоков, которые включают диффузионный и миграционный вклады, зависящие от параметров данного компонента i : D_i – коэффициент диффузии *внутри мембранны*, z_i – зарядность иона ($z_M = +1$, $z_A = z_X = -1$), F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $E(x, t)$ – распределение локальных значений напряженности электрического поля.

Из предположения о сохранения равновесия по обмену каждым ионным компонентом (M , A или X) между фазами на границе мембрана/рас-

тврь следуют граничные условия для этой системы уравнений:

$$\begin{aligned} M &= M_m, A = A_m, X = X_m \text{ при } x = L \\ &\text{в любой момент времени.} \end{aligned} \quad (12)$$

На второй межфазной границе – между мембранны и электродом ($x = 0$) обращаются в нуль плотности потоков фоновых компонентов M и A , тогда как плотность потока электроактивного компонента X определяется величиной плотности тока I с учетом переноса 1 электрона при окислении каждого реагирующего иона X :

$$J_M = J_A = 0, I/F = -J_X \text{ при } x = 0. \quad (13)$$

В частности, при прохождении *пределного тока* I^{\lim} локальная концентрация компонента X обращается в нуль, т. е. граничное условие для потока J_X (13) дополняется соотношением:

$$X = 0 \text{ при } x = 0 \text{ для } I = I^{\lim}. \quad (14)$$

В данной работе рассматривается гальваниостатический режим для системы электрод – мембрана – раствор, когда через нее проходит постоянный ток с плотностью I (величина которого предполагается известной – в отличие от величины предельного тока I^{\lim}), а распределения концентраций ионов $C_i(x)$ всех типов i ($i = M$, A или X), т. е. $M(x)$, $A(x)$ и $X(x)$ не зависят от времени t . К этим же распределениям концентраций приближаются асимптотически (при больших временах) нестационарные распределения концентраций $C_i(x, t)$ при потенциостатическом режиме после скачка потенциала.

В этом случае производные концентраций по времени в уравнении (9) обращаются в нуль – как и производные $\partial J_i / \partial x$, т. е. плотности потоков всех компонентов J_i не зависят не только от времени, но и от координаты x . В результате оказывается, что соотношения (13) для потоков справедливы для всех значений координаты x , так что уравнения (10) для распределений концентраций компонентов M , A и X и электрического поля принимают вид:

$$\begin{aligned} dM(x) / dx &= (F/RT) M(x) E(x), \\ dA(x) / dx &= -(F/RT) A(x) E(x), \\ dX(x) / dx &= I/F D_X - (F/RT) X(x) E(x). \end{aligned} \quad (15)$$

Систему уравнений (15) и (11) для 4 неизвестных функций нужно решить с учетом граничных условий (12) при $x = L$.

Заметим, что сумма концентраций коионов внутри мембранны $AX(x)$ однозначно связана с распределением концентрации противоионов $M(x)$ как следствие уравнения электронейтральности (11):

$$AX(x) = A(x) + X(x) = M(x) - C_f. \quad (16)$$

4. Распределения концентраций и электрического поля при стационарном режиме

Продифференцируем это уравнение по переменной x , что дает соотношение между производными от концентраций A , X и M , которые можно заменить их выражениями из уравнений (15), что дает:

$$\begin{aligned} I/FD_X &= (F/RT)AX(x)E(x) + (F/RT)M(x)E(x) = \\ &= (F/RT)[2M(x) - C_f]E(x). \end{aligned} \quad (17)$$

В результате распределение электрического поля $E(x)$ выражается через функцию $M(x)$:

$$E(x) = I/FD_X (RT/F)[2M(x) - C_f]^{-1}. \quad (18)$$

Подстановка этого выражения для $E(x)$ в уравнение (15) для $M(x)$ приводит к замкнутому нелинейному уравнению первого порядка для этого распределения концентрации ионов M :

$$dM(x)/dx = I/FD_X M(x)(2M(x) - C_f)^{-1} \quad (19)$$

с граничным условием (12).

Решение этого уравнения можно выразить через обратную функцию, т. е. через зависимость x от M :

$$\begin{aligned} C_f \ln[M(x)/M_m] + 2M_m - 2M(x) &= \\ &= (I/FD_X)(L - x) \text{ при } 0 < x < L. \end{aligned} \quad (20)$$

В частности, при $x = 0$ находится соотношение между плотностью тока I и концентрацией $M(0) = M_0$ компонента M (противоиона) при $x = 0$, т. е. внутри мембранны вблизи ее контакта с электродом, которое представляет трансцендентное уравнение для зависимости M_0 от пропускаемого тока I :

$$C_f \ln(M_0/M_m) + 2M_m - 2M_0 = (I/FD_X)L. \quad (21)$$

Отметим, что согласно соотношению (19) при любых величинах проходящего анодного тока ($I > 0$) производная $dM(x)/dx$ положительна при всех значениях x , т. е. $M(x)$ монотонно возрастает при увеличении x , так что величина концентрации иона M на границе с электродом M_0 меньше ее величины на границе с раствором M_m ($M_0 < M_m$); этот вывод автоматически выполняется для соотношений (20) и (21). В то же время ввиду условия электронейтральности (11) автоматически должно выполняться условие: $M_0 > C_f$ за счет ограничения сверху тока I величиной предельного тока I^{\lim} , см. ниже.

Положительность производной $dM(x)/dx$ означает – согласно уравнению (15) для $M(x)$, что напряженность электрического поля положительна (при анодном токе: $I > 0$). Ее распределение

выражается через распределение концентрации компонента $M(x)$, которое находится из решения трансцендентного уравнения (20).

Обратим внимание на то, что нулевые потоки внутри мембранны для фоновых компонентов M и A определяются точной компенсацией диффузионного и миграционного вкладов, тогда как эти вклады в поток **электроактивного компонента X** (аниона, т. е. коиона в данной системе) складываются, т. е. *направлены в одну сторону*: от границы с раствором к границе с электродом.

Дифференцирование соотношения (20) по I при фиксированном значении координаты x дает выражение для производной $(\partial M(x)/\partial I)_x$:

$$(\partial M(x)/\partial I)_x = -(L/FD_X)[2 - C_f/M(x)]^{-1}, \quad (22)$$

где $C_f/M(x) < 1$, которое показывает, что увеличение тока I приводит к *уменьшению* величины $M(x)$ (при фиксированных значениях x и M_m). В частности, значение M_0 *уменьшается* с ростом тока.

Комбинация уравнений (15) для $M(x)$ и $A(x)$ дает:

$$\begin{aligned} dM(x)/dx[M(x)]^{-1} + dA(x)/dx[A(x)]^{-1} &= 0, \text{ т. е.} \\ \ln[M(x)A(x)] &= \ln(M_mA_m) \text{ или } M(x)A(x) = M_mA_m. \end{aligned} \quad (23)$$

В частности, имеем для значений концентраций при $x = 0$:

$$M_0A_0 = M_mA_m. \quad (24)$$

Соотношения (23) и (24) приводят к выводам относительно свойств распределения концентрации фоновых коионов $A(x)$, в частности их значения на границе с электродом A_0 , на основе результатов для распределения *фоновых противоионов $M(x)$* : 1) $A(x)$ монотонно возрастает при уменьшении x , в частности, $A_0 > A_m$; 2) при увеличении тока $A(x)$ монотонно возрастает при постоянном значении x , в частности, *растет* величина концентрации компонента A при $x = 0$ (A_0).

Из условия локальной электронейтральности: $X(x) = M(x) - C_f - A(x)$ следуют выводы относительно распределения $X(x)$, аналогичные сделанным выше для распределения $M(x)$: 1) $X(x)$ монотонно убывает при уменьшении x , в частности $X_0 < X_m$; 2) при увеличении тока $X(x)$ монотонно уменьшается при постоянном значении x , в частности уменьшается величина концентрации компонента X при $x = 0$ (X_0).

Комбинация соотношения (23) для $A(x)$ или (24) для A_0 с решением (20) для $M(x)$ или (21) для M_0 позволяет рассчитать $A(x)$ и A_0 для любой величины проходящего тока. Затем можно найти распределение концентрации $X(x)$ электроактивного компонента X , включая ее значение на границе

с электродом X_0 , с использованием условия локальной электронейтральности $X(x) = M(x) - C_f - A(x)$ или $X_0 = M_0 - C_f - A_0$.

Распределение электрического поля $E(x)$ можно рассчитать по формуле (18) по найденному ранее распределению концентрации $M(x)$. Ввиду неравенства: $M(x) \geq C_f$ величина электрического поля остается конечной даже при прохождении предельного тока — в отличие от случая раствора бинарного электролита, где интенсивность поля становится бесконечной у границы раствора/электрод ($x = 0$). Распределение электрического потенциала $\phi(x)$, связанного с электрическим полем соотношением: $E(x) = -d\phi/dx$, можно найти интегрированием уравнения (15) для $M(x)$, что дает:

$$\phi(x) = (RT/F) \ln [M_m/M(x)] + \phi_m, \quad (25)$$

где ϕ_m — потенциал внутри мембраны, у ее границы с раствором, т. е. равен скачку потенциала на границе мембрана/раствор, если потенциал раствора принять за нуль. В частности, величина потенциала внутри мембраны у ее контакта с электродом ϕ_0 дается формулой, где зависимость от тока I входит через концентрацию M_0 компонента M (противоиона) у границы мембрана/раствор, см. соотношение (21):

$$\phi_0 = (RT/F) \ln [M_m/M_0] + \phi_m. \quad (26)$$

Зависимость тока от потенциала задается в явном виде формулой (27):

$$I(L/FD_X) = 2M_m \left\{ 1 - \exp \left[-(F/RT)(\phi_0 - \phi_m) \right] \right\} - C_f (F/RT)(\phi_0 - \phi_m). \quad (27)$$

5. Режим предельного тока

Так как значение концентрации $X(x)$ электроактивного компонента X на границе с электродом X_0 монотонно уменьшается с ростом величины проходящего тока I , то *предельный стационарный ток* I^{\lim} , который может проходить через мембрану, достигается при *обращении в нуль концентрации электроактивного компонента X около границы мембрана/электрод*, т. е. $X_0^{\lim} = 0$ при $I = I^{\lim}$. Из-за условия локальной электронейтральности при $x = 0$ в этом случае должно выполняться условие $A_0^{\lim} = M_0^{\lim} - C_f$. Комбинация этого условия и соотношения (24) дает квадратное уравнение для M_0^{\lim} и его решение при режиме предельного тока:

$$M_0^{\lim} (M_0^{\lim} - C_f) = M_m A_m, \\ M_0^{\lim} = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + M_m A_m \right]^{1/2}. \quad (28)$$

Произведение поверхностных концентраций внутри мембраны, у ее границы с раствором $M_m A_m$, можно выразить через концентрации этих фоновых ионов в *объеме раствора* M_s и A_s , используя соотношение (2):

$$M_0^{\lim} = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MA} M_s A_s \right]^{1/2}. \quad (29)$$

Общее соотношение между током и концентрацией M_0^{\lim} на границе мембрана/электрод (21) имеет вид (30) для предельного тока, где M_0^{\lim} дается формулой (28) или (29), а M_m — формулой (5):

$$I^{\lim} = (FD_X/L) \times \\ \times \left[C_f \ln \left(M_0^{\lim} / M_m \right) + 2M_m - 2M_0^{\lim} \right]. \quad (30)$$

6. Предельные случаи сильной и слабой пермсективности

Результаты можно приблизенно упростить в двух предельных случаях высокой и низкой селективности мембраны.

Высокая селективная проницаемость мембраны для противоионов. Как показано в разделе 2, при выполнении условия (6) суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны *при равновесии с раствором* много меньше концентрации противоионов M :

$$A_m + X_m \ll M_m \equiv C_f. \quad (31)$$

Тогда согласно формуле (16) концентрация ионов M во всех точках внутри мембраны близка к концентрации фиксированных групп: $M(x) \approx C_f$, так что напряженность электрического поля (18) практически постоянна внутри мембраны: $E(x) \approx I/FD_X (RT/F)(C_f)^{-1}$. Тогда выражение для тока (15) показывает, что *миграционный* вклад в ток составляет *малую долю тока* (порядка $X_m/C_f \ll 1$):

$FD_X (F/RT) X(x) E(x) \approx IX(x) (C_f)^{-1} \ll IX_m / C_f \ll I$, т. е. ток (включая случай предельного режима) определяется *диффузионным* переносом, а профиль концентрации компонента X является линейным:

$$dX(x)/dx \approx I/FD_X \approx (X_m - X_0)/L, \quad (32)$$

$$I \approx FD_X (X_m - X_0)/L,$$

$$I^{\lim} \approx FD_X X_m / L. \quad (33)$$

Слабая селективность мембраны. При выполнении условия (7) раздела 2 суммарная концентрация коионов A^- и X^- внутри мембраны *при равновесии с раствором* близка к концентрации противоионов M , и обе значительно

превосходят концентрацию фиксированных зараженных групп C_f :

$$A_m + X_m \approx M_m \gg C_f. \quad (34)$$

Тогда уравнение (19) для распределения концентраций противоионов внутри мембраны показывает, что градиент их концентрации внутри мембраны не зависит от координаты x и пропорционален проходящему току:

$$dM(x)/dx \approx \frac{1}{2} I/FD_X, \quad M(x) \approx M_m - \frac{1}{2} I/FD_X (L-x),$$

$$M_0 \approx M_m - \frac{1}{2} I/FD_X L. \quad (35)$$

В результате можно найти приближенные формулы для распределений электрического поля $E(x)$ и концентраций коионов:

$$E(x) \approx \frac{1}{2} I/FD_X (RT/F) [M(x)]^{-1}$$

$$A(x) = M_m A_m / M(x), \quad X(x) = M(x) - C_f - A(x). \quad (36)$$

Дальнейшие упрощения формул зависят от соотношения между концентрациями коионов A и X на границе мембрана/раствор A_m и X_m .

В случае малой добавки электроактивного компонента:

$$X_m \ll A_m \approx M_m \quad (37)$$

снова применимы выражения (32) и (33) для чистого диффузионного транспорта.

Более сложные результаты получаются в противоположном предельном случае:

$$A_m \ll X_m \approx M_m, \quad (38)$$

когда распределения зависят от интенсивности проходящего тока. При сравнительно слабых токах наличие компонента A практически не играет роли, и результаты близки к случаю *бинарного MX* электролита, см. ниже. При приближении тока к его предельной величине распределения концентраций компонентов M и X в основной части мембраны по прежнему даются формулами для бинарного электролита, однако вблизи границы мембрана/электрод концентрации компонентов X и A становятся сопоставимыми по величине между собой, а возможно, и с концентрациями неподвижных групп C_f и компонента M .

7. Частный случай: бинарный электролит

Частным случаем тернарной системы является случай бинарного электролита внутри как раствора (концентрация X_s), так и мембраны, который состоит из фонового катиона и электроактивного аниона MX . Результаты для данного случая получаются из выведенных выше соотношений при использовании равенства: $A_s = 0$, откуда следует: $M_s = X_s$, $A_m = 0$, $M_m = C_f + X_m$, $A_0 = 0$, $M_0 = C_f + X_0$, $A_0^{\lim} = 0$, $M_0^{\lim} = C_f$.

Равновесие на границе мембрана/раствор:

$$M_m X_m = K_{MX} (X_s)^2, \quad (39)$$

$$RT \ln K_{MX} = -\Delta \mu_M^0 - \Delta \mu_X^0 +$$

$$+ RT \ln \left[\gamma_{M(s)} \gamma_{X(s)} / (\gamma_{M(m)} \gamma_{X(m)}) \right],$$

$$M_m = \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (X_s)^2 \right]^{1/2}, \quad (40)$$

$$X_m = - \frac{1}{2} C_f + \left[\left(\frac{1}{2} C_f \right)^2 + K_{MX} (X_s)^2 \right]^{1/2}.$$

Стационарные распределения концентраций $M(x)$ и $X(x)$ внутри мембраны при прохождении тока:

- сохраняются соотношения (20), (18) и (21) для распределения концентрации $M(x)$, электрического поля $E(x)$ и концентрации M_0 на границе мембрана/электрод;

- для режима предельного тока условие локальной электронейтральности принимает вид: $M(x) = C_f + X(x)$ и $M_0^{\lim} = C_f$, а формулу для предельного тока можно записать в виде:

$$I^{\lim} = (FD_X / L) \left[C_f \ln (C_f / M_m) + 2M_m - 2C_f \right], \quad (41)$$

$$\text{где } M_m = X_m + C_f.$$

В данном случае снова можно вывести приближенные формулы для сильной и слабой селективности мембраны по отношениям к противоионам и коионам.

При условии (31) (с учетом равенства $A_m = 0$) транспорт имеет *диффузионный* тип, т. е. вклад миграционного переноса для компонента X относительно мал.

Напротив, при условии (34) (с учетом равенства $A_m = 0$) имеет место *диффузионно-миграционный* транспорт, относящийся к случаю (38): $X_m \approx M_m \gg C_f$. При токах, не очень близких к предельным, приближенное равенство концентраций: $X(x) \approx M(x) \gg C_f$ выполняется при всех значениях координаты x . Тогда комбинация уравнений (15) для $X(x)$ и $M(x)$ приводит приближенно к соотношению для стационарного транспорта в растворе бинарного электролита:

$$I \approx 2FD_X dX(x)/dx \approx 2FD_X (X_m - X_0)/L, \quad (42)$$

т.е. ток при том же перепаде концентраций $X_m - X_0$ *увеличивается вдвое* за счет одинаковых вкладов диффузионного и миграционного механизмов. Однако выражение (42) применимо, только пока выполняется условие для концентраций M и X на границе мембрана/электрод:

$$X_0 \approx M_0 \gg C_f, \quad \text{где } X_0 \approx X_m - IL(2FD_X)^{-1}. \quad (43)$$

При дальнейшем увеличении амплитуды тока приближенное равенство концентраций: $X(x) \approx M(x) \gg C_f$ по-прежнему выполняется во внешней части мембраны, тогда как внутри сравнительно узкого слоя вдоль границы мембрана/электрод условие $X(x) \approx M(x) \gg C_f$ нарушается, поскольку все три величины становятся *сопоставимыми*. При дальнейшем приближении тока к своему предельному значению около границы мембрана/электрод возникает еще более тонкий слой, внутри которого выполняется соотношение: $X(x) \ll M(x) \approx C_f$, т. е. реализуется чисто диффузионный транспорт. Этот эффект приводит к сравнительно небольшому занижению предельного тока I^{\lim} по сравнению с предсказанием на основе формулы (42) при $X_0 = 0$:

$$I^{\lim} \approx 2FD_X X_m / L. \quad (44)$$

ГРАФИЧЕСКИЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ

В качестве примера применения выведенных соотношений рассмотрим систему, изученную экспериментально в работах [26, 27]. Катионообменная мембрана (Нафлон) находилась в контакте с водным раствором состава $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + n \text{ M HBr}$, где величина n варьировалась от 0.125 до 1.0. Исследовался ток, проходящий через мембрану за счет окисления бромид-анионов на поверхности электрода в контакте с противоположной поверхностью мембраны (рис. 1), методами стационарной и циклической вольтамперометрии, а также хроноамперометрии.

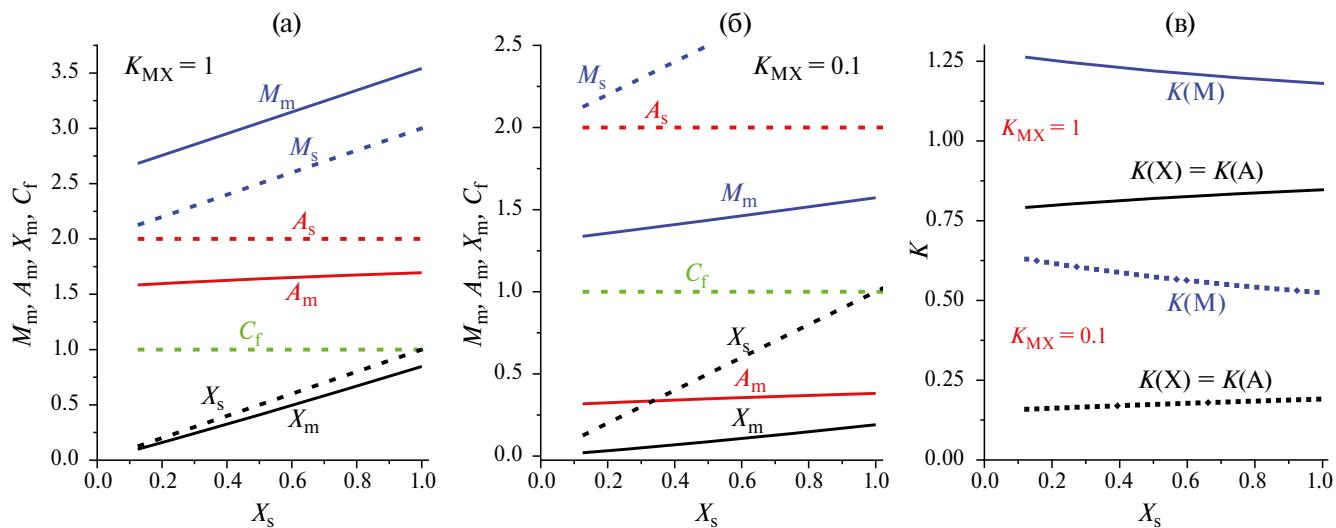


Рис. 2. Величины равновесных концентраций ионов M , A и X внутри мембраны M_m , A_m и X_m , рассчитанные по формулам (5) (а, б), и коэффициентов распределения ионов на границе мембрана/раствор $K(M) = M_m / M_s$, $K(A) = A_m / A_s$ и $K(X) = X_m / X_s$ (в, г) в зависимости от концентрации иона X в объеме раствора (X_s) в интервале от 0.125 до 1 М. Концентрации остальных ионов в объеме раствора: $A_s = 2 \text{ M}$, $M_s = A_s + X_s$. Нанесена также горизонтальная линия (пунктир) на уровне $C_f = 1 \text{ M}$ (а, б). Параметры: $K_{AX} = 1$, $K_{MX} = 1$ (а, в) или 0.1 (б, г).

Данный электролит может быть приближенно описан как *тернарный* (H^+ , HSO_4^- и Br^-), поскольку HBr – сильная кислота, а серная кислота в этих растворах практически полностью диссоциирует по *первой* ступени: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$, тогда как равновесие по *второй* ступени: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ при концентрациях протонов порядка 1 М смещено влево из-за малости соответствующей константы кислотной диссоциации: $\text{pK}_a = -\lg K_a$ близко к 2, т. е. степень ее диссоциации порядка 1%.

Рисунок 2 иллюстрирует результаты раздела 2 для равновесного распределения ионных компонентов раствора ($M = \text{H}^+$, $A = \text{HSO}_4^-$, $X = \text{Br}^-$) внутри мембраны при нулевом токе. Их равновесные концентрации M_m , A_m и X_m зависят от их концентраций в объеме раствора M_s , A_s и X_s ($M_s = A_s + X_s$), концентрации неподвижных групп внутри мембраны (ее обменной емкости) C_f , а также параметров ионного обмена K_{AX} и K_{MX} , определенных формулами (3). Параметр K_{AX} определяется разницей между величинами разностей энергий сolvатации, а также величинами коэффициентов активности внутри мембраны и в объеме раствора для *коионов* A и X , т. е. *однозарядных анионов*, что позволяет предположить малость отклонения значения этого параметра от 1. Напротив, параметр K_{MX} (как и параметр $K_{MA} = K_{MX}/K_{AX}$) зависит от суммы этих характеристик для *противоиона* M и *коиона* X , в частности от изменения энергии сolvатации этих *двух* ионов при их переносе из объема раствора внутрь пор мембраны. Так как поперечный

размер пор ион-селективных мембран составляет порядка 1 нм, энергии сольватации ионов внутри мембраны существенно понижаются по сравнению с объемом раствора за счет пониженного диэлектрического отклика полимерной фазы мембранны. По этой причине следует ожидать, что значение параметра K_{MX} существенно меньше 1. Для иллюстрации эффекта пониженной величины этого параметра на рис. 2 сопоставляются предсказания для равновесных концентраций ионов внутри мембранны для $K_{MX} = 1$ (отсутствие эффекта понижения энергий сольватации ионов внутри мембранны по сравнению с объемом раствора) и для малого значения K_{MX} (в присутствии этого эффекта), тогда как величина K_{AX} считается равной 1.

Концентрация неподвижных заряженных групп внутри мембранны C_f взята равной 1 М, что представляет типичную величину катионообменных мембранны типа Нафион. Возможное изменение этой величин на десятки процентов не изменяет существенно результатов, поскольку они зависят от отношения величин C_f и концентраций ионов в объеме раствора.

В отсутствие эффекта понижения энергий сольватации ионов внутри мембранны, т. е. при $K_{MX} = 1$ (рис. 2а) мембрана обладает сравнительно слабой селективностью по отношению к противо- и коионам, т. е. концентрации всех ионных компонентов внутри мембранны в условиях равновесия (M_m , A_m и X_m) не очень сильно отличаются от их значений в объеме раствора (M_s , A_s и X_s) и изменяются симбатно при изменении состава раствора.

А именно, концентрации как электроактивного компонента (коиона) X_m , так и фонового коиона A_m внутри мембранны во всем интервале значений их концентраций в растворе X_s и A_s симбатно с соответствующими концентрациями в объеме раствора: $X_m \sim X_s$, $A_m \sim A_s$, т. е. X_m монотонно возрастает, а A_m ввиду постоянства A_s меняется очень слабо (слегка убывает) при увеличении X_s . Этот параллелизм для компонентов X и A следует из точного соотношения, следующего из выражения (2) при $K_{AX} = 1$: $X_m/A_m = X_s/A_s$.

Из этого соотношения вытекает также точное равенство констант равновесия для двух коионов при $K_{AX} = 1$: $K(X) = K(A)$. Эти константы равновесия слабо меняются с изменением состава раствора: слегка возрастают с увеличением концентрации X_s (рис. 2в) как следствие роста суммарных концентраций как коионов, так и противоионов в объеме раствора ($A_s + X_s = M_s$) по сравнению с концентрацией фиксированных групп C_f .

Концентрация противоионов M внутри мембранны (M_m) изменяется симбатно с их концентрацией в объеме раствора M_s , т. е. монотонно возрастает с увеличением X_s , т. е. $M_s = X_s + A_s$ (рис. 2а). По этой причине константа равновесия для этого компонента $K(M)$ тоже меняется слабо при изменении состава раствора — чуть-чуть убывает с ростом M_s , что является следствием монотонного увеличения M_m по сравнению с постоянной концентрацией фиксированных групп C_f .

Во всем интервале составов раствора константы равновесия коионов ($K(X) = K(A)$) несколько меньше единицы, тогда как константа равновесия противоионов $K(M)$ слегка превышает единицу. Отношение концентраций противоионов и коионов внутри мембранны: $M_m / (A_m + X_m)$ лежит в пределах от 1.6 до 1.4, т. е. лишь немногого превышает отношение в объеме раствора: $M_s / (A_s + X_s)$, равное 1, так что имеет место слабая избирательная селективность мембранны в пользу противоионов.

Результаты для равновесных концентраций ионов внутри мембранны и для констант равновесия на границе мембранны раствор существенно изменяются при малой (по сравнению с 1) величине параметра K_{MX} за счет уменьшения энергии сольватации ионов, например, при его значении, равном 0.1 (рис. 2б и 2в). В этом случае концентрации всех ионных компонентов внутри мембранны M_m , A_m и X_m существенно отличаются от их значений в объеме раствора, соответственно, M_s , A_s и X_s .

В частности, для коионов A и X их концентрации внутри мембранны понижены во много раз по сравнению с их величинами в объеме раствора (рис. 2б), так что соответствующие константы равновесия (равные между собой) $K(A) = A_m/A_s$ и $K(X) = X_m/X_s$ лежат в интервале от 0.16 до 0.18 — со слабым возрастанием при увеличении X_s .

Концентрация противоионов M внутри мембранны (M_m) тоже существенно понижена — с гораздо более слабым ростом при увеличении концентрации X_s , т. е. $M_s = X_s + A_s$ (рис. 2б), однако различие между этими концентрациями, характеризуемое константой равновесия $K(M) = M_m/M_s$, гораздо слабее (изменение в интервале от 0.63 до 0.52) чем для случая, когда $K_{MX} = 1$ (верхняя часть рис. 2в).

При малом значении константы ($K(M) = 0.1$) отношение концентраций противоионов и коионов внутри мембранны: $M_m / (A_m + X_m)$ лежит в пределах от 4.0 до 2.7, т. е. гораздо больше, чем отношение в объеме раствора: $M_s / (A_s + X_s)$, равное 1. Таким образом, при малых значениях константы $K(M)$ имеет место сильная избирательная селективность мембранны в пользу противоионов.

Рисунок 3 представляет собой иллюстрацию результатов для предельного тока при стационарном режиме I^{\lim} (раздел 5). Его величина рассчитана по формуле (30) для I^{\lim} с использованием выражений (8) и (29) для M_m и M_0^{\lim} для каждого из 5 составов раствора и для двух значений параметра $K_{MX} = 1$ или 0.1 , см. рис. 2.

На рис. 3а показана зависимость предельного тока в виде комбинации $I^{\lim} L / (F D_X)$ от состава раствора, т. е. концентрации иона X в объеме раствора X_s при двух значениях константы: $K_{MX} = 1$ или $K_{MX} = 0.1$. В обоих случаях зависимость близка к прямой пропорциональности (с прохождением через начало координат), однако наклон в несколько раз меньше для случая малого значения константы K_{MX} из-за соответствующего уменьшения концентрации электроактивного компонента X у границы мембрана/раствор X_m (см. рис. 2а и 2б) при каждом значении концентрации X_s .

Если концентрация противоионов (т. е. катионов) M внутри мембраны гораздо больше, чем концентрация электроактивного компонента X , в частности, $X_m \ll M_m$, т. е. $X_m \ll A_m + C_f$, то миграционный вклад в поток компонента X мал по сравнению с суммарным потоком, который определяется чисто диффузионным переносом ионов X . Тогда для предельного тока справедливо выражение (33), т. е. $(i^{\lim})_m \equiv I^{\lim} L / (F D_X X_m) \approx 1$. Как видно из результатов для зависимостей $(i^{\lim})_m$ от X_s (синие линии на рис. 3б), они близки к постоянной величине, равной 1, для обоих значений параметра K_{MX} (1 или 0.1).

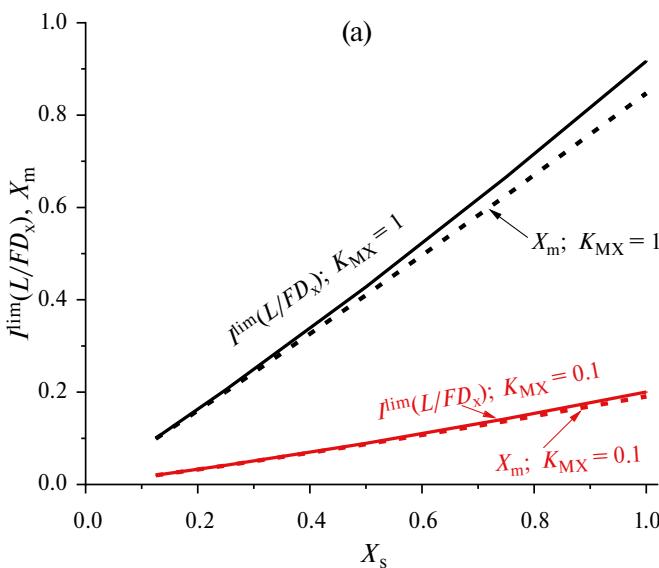
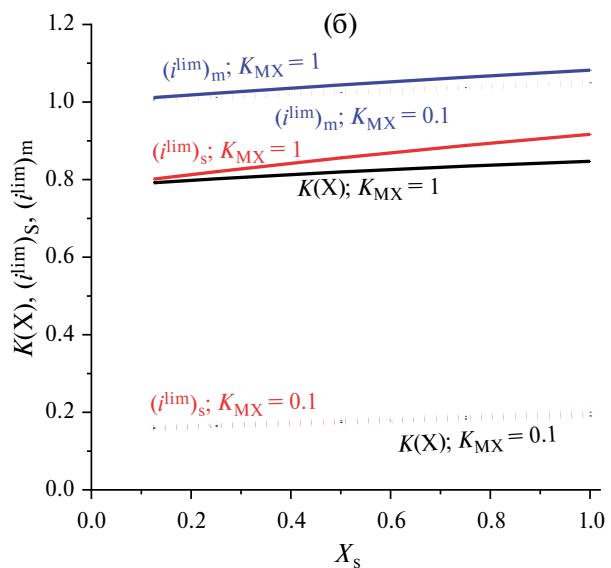


Рис. 3. (а) Зависимость предельного тока I^{\lim} в виде комбинации: $I^{\lim} L / (F D_X)$ от концентрации иона X в объеме раствора X_s ; (б) сравнение зависимостей константы равновесия $K(X)$ (черные линии) компонента X (рис. 2в) и безразмерных предельных токов, нормированных на концентрацию компонента X либо в растворе: $(i^{\lim})_s \equiv I^{\lim} L / (F D_X X_s)$ (красные линии), либо внутри мембраны: $(i^{\lim})_m \equiv I^{\lim} L / (F D_X X_m)$ (синие линии). Константа K_{MX} равна 1 или 0.1 (ее величины указаны на рисунках). Составы объема раствора и величины остальных параметров см. рис. 2.

При нормировке предельного тока на концентрацию электроактивного компонента в объеме раствора: $(i^{\lim})_s \equiv I^{\lim} L / (F D_X X_s)$ (красные линии на рис. 3б) с учетом справедливости выражения (33) для предельного тока можно сделать вывод, что нормированный ток $(i^{\lim})_s \approx X_m / X_s$ равен константе равновесия для этого компонента на границе мембрана/раствор $K(X)$. Этот вывод подтверждается для зависимостей $(i^{\lim})_s$ и $K(X)$ от состава раствора: они резко различаются для случаев $K_{MX} = 1$ и $K_{MX} = 0.1$, но в обоих случаях обе зависимости близки между собой. Их небольшое различие обусловлено вкладом миграционного вклада в поток ионов X внутри мембраны.

На рис. 4 приведены распределения концентраций всех ионных компонентов системы внутри мембраны. В соответствии с установленным выше диффузионным характером транспорта ионов X внутри мембраны профили его концентрации при обоих значениях константы K_{MX} (1 или 0.1) близки к прямым линиям, соединяющим ее значения при $x = 0$ (нуль) и $x = L(X_m)$. Также в согласии с предсказаниями теории (раздел 4) концентрация компонента A монотонно растет при уменьшении величины координаты, тогда как противоположное поведение имеет место для концентрации противоионов M .

Сопоставление с экспериментальными данными [27] для системы, содержащей 2 М H_2SO_4 + y М HBr (для 5 значений y) в растворе электролита, подтверждает обоснованность использования



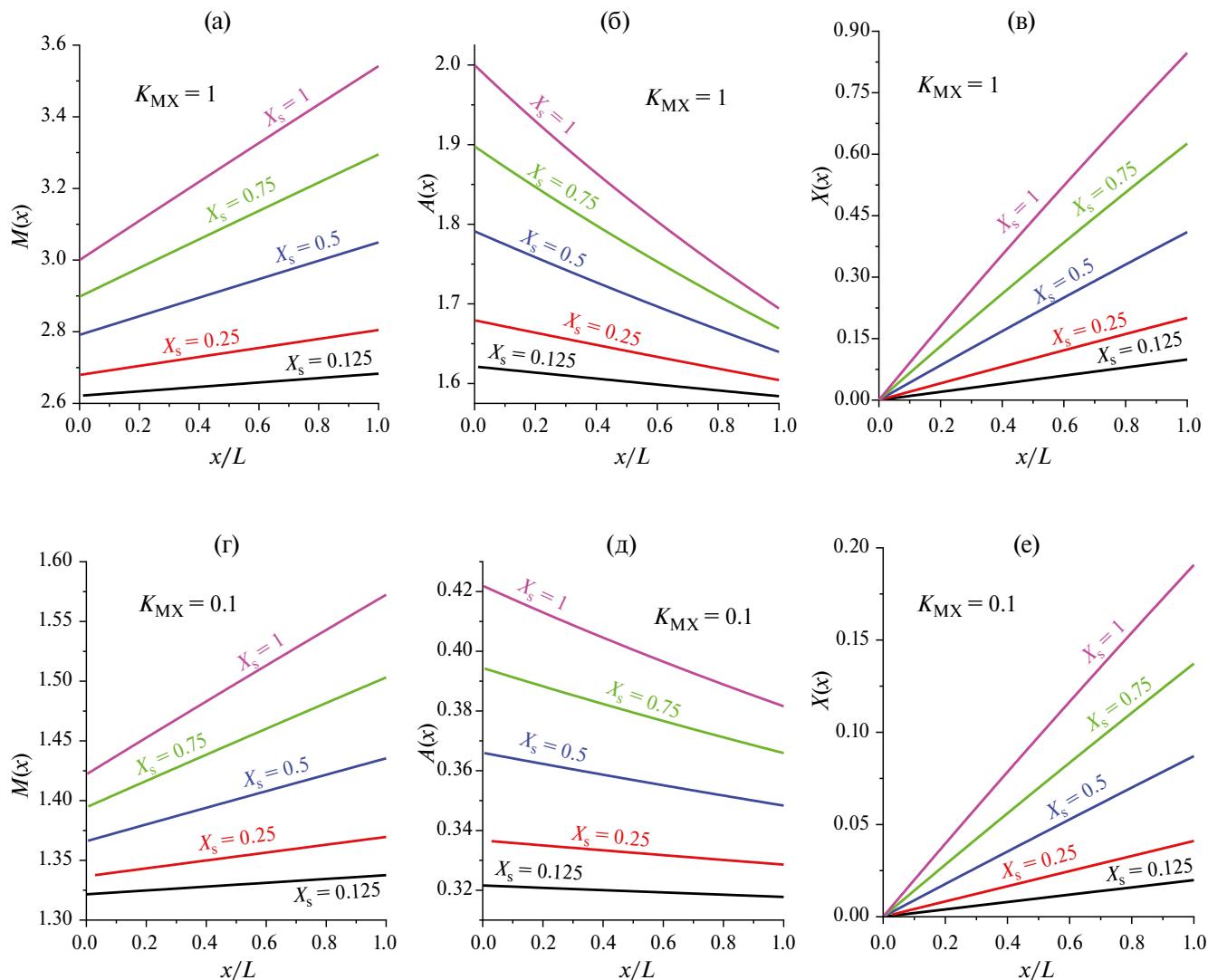


Рис. 4. Зависимость распределений ионных компонентов $M(x)$ (а, г), $A(x)$ (б, д) или $X(x)$ (в, е) внутри мембраны (безразмерная координата x/L) при прохождении предельного тока для различных составов раствора (величины концентрации X_s указаны на рисунках около каждой линии). Концентрации: в М. Величины константы K_{MX} (1 или 0.1) указаны на рисунках.

для интерпретации этих данных уравнений чисто диффузионного переноса. На основе полученных в работе [27] результатов о величине константы равновесного обмена ионами Br^- (около 0.19) для широкого интервала его концентраций в объеме раствора можно сделать вывод о малой величине константы K_{MX} за счет существенного снижения энергии сolvатации ионов этой системы при их переносе из объема раствора внутрь пор изученной мембраны. Экспериментально найденное значение константы распределения: $K(\text{Br}^-) \approx 0.19$ соответствует теоретическим выражениям раздела 2 при следующей величине параметра: $K_{MX} \approx 0.11$, если пренебречь различием энергий сolvатации анионов A и X внутри мембраны: $K_{AX} = 1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование транспорта при прохождении тока через ионообменную мембрану в стационарном режиме для системы электрод — мембрана — раствор, содержащей внутри раствора и внутри мембранны три однозарядных ионных компонента: электроактивный кион X и фоновый электролит из противоиона M и кионона A при условии сохранения равновесия по обмену ионами через границу мембрана/раствор.

Выведено точное решение уравнений диффузионно-миграционного переноса для распределений концентраций всех компонентов, а также электрического поля и его потенциала внутри мембраны (в отсутствие градиента концентраций

внутри раствора) при произвольной величине проходящего тока.

Получено аналитическое выражение для величины предельного диффузионно-миграционного тока в зависимости от параметров системы.

Предложен метод проверки применимости приближения чисто диффузионного переноса внутри мембранны, т. е. относительной малости миграционного вклада в поток электроактивного компонента системы X для заданного состава раствора и параметров ионного обмена на границе мембрана/раствор.

В качестве иллюстрации проведены вычисления характеристик системы, исследованной ранее экспериментально (водный раствор смеси серной и бромистоводородной кислот в контакте с катионообменной мембраной при прохождении постоянного тока), что дало возможность обосновать применимость приближения чисто диффузионного переноса внутри мембранны, которое было ранее использовано для интерпретации полученных данных. Анализ, проведенный в данной работе, позволил объяснить найденные в предыдущей работе низкие величины константы межфазного обмена электроактивного компонента X (причем практически не зависящие от концентрации иона X в растворе) как следствие существенного понижения энергий сольватации ионов (как противо-, так и коионов) при их переходе из раствора внутрь фазы мембранны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-13-00428.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perry, M.L., Saraidaridis, J.D., and Darling, R.M., Crossover mitigation strategies for redox-flow batteries, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, vol. 21, p. 311.
- Saadi, K., Nanikashvili, P., Tatus-Portnoy, Z., Hardisty, S., Shokhen, V., Zysler, M., and Zitoun, D., Crossover-tolerant coated platinum catalysts in hydrogen/bromine redox flow battery, *J. Power Sources*, 2019, vol. 422, p. 84.
- Darling, R.M., Weber, A.Z., Tucker, M. C., and Perry, M.L., The influence of electric field on crossover in redox-flow batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 163, no. 1, p. A5014.
- Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H_2/Br_2 redox flow batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 6, p. 3753.
- Shi, Y., Wei, Z., Liu, H., and Zhao, J., Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 50, p. 104171.
- Barton, J.L. and Brushett, F.R., A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation, *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 25.
- Cho, K.T., Albertus, P., Battaglia, V., Kojic, A., Srivivasan, V., and Weber, A.Z., Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage, *Energy Technology*, 2013, vol. 1, no. 10, p. 596.
- Maurya, S., Shin, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y., and Moon, S.H., Amphoteric nanoporous polybenzimidazole membrane with extremely low crossover for a vanadium redox flow battery, *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 7, p. 5198.
- Peng, S., Zhang, L., Zhang, C., Ding, Y., Guo, X., He, G., and Yu, G., Gradient-Distributed Metal–Organic Framework–Based Porous Membranes for Non-aqueous Redox Flow Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, no. 33, p. 1802533.
- Gvozdik, N.A., Sanginov, E.A., Abunaeva, L.Z., Konev, D.V., Usenko, A.A., Novikova, K.S., Stevenson K.J., and Dobrovolsky, Y. A., A Composite Membrane Based on Sulfonated Polystyrene Implanted in a Stretched PTFE Film for Vanadium Flow Batteries, *ChemPlusChem*, 2020, vol. 85, no. 12, p. 2580.
- Leung, P.K., Xu, Q., Zhao, T.S., Zeng, L., and Zhang, C., Preparation of silica nanocomposite anion-exchange membranes with low vanadium-ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 105, p. 584.
- Bukola, S., Li, Z., Zack, J., Antunes, C., Korzeniewski, C., Teeter, G., & Pivovar, B., Single-layer graphene as a highly selective barrier for vanadium crossover with high proton selectivity, *J. Energy Chemistry*, 2021, vol. 59, p. 419.
- Huang, S.L., Yu, H.F., and Lin, Y.S., Modification of Nafion® membrane via a sol-gel route for vanadium redox flow energy storage battery applications, *J. Chemistry*, 2017, vol. 2017, p. 1.
- Will, F.G., Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 1, p. 36.
- Park, J.W., Wycisk, R., and Pintauro, P.N., Nafion/PVDF nanofiber composite membranes for regenerative hydrogen/bromine fuel cells, *J. Membrane Science*, 2015, vol. 490, p. 103.
- Heintz, A. and Illenberger, C., Diffusion coefficients of Br_2 in cation exchange membranes, *J. Membrane Science*, 1996, vol. 113, no. 2, p. 175.
- Yeo, R. and McBreen, J., Transport properties of Nafion membranes in electrochemically regenerative

- hydrogen/halogen cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 1682.
18. Baldwin, R.S., Electrochemical performance and transport properties of a Nafion membrane in a hydrogen–bromine cell environment, *NASA TM (NASI.15:89862)*, 1987, vol. 89862, p. 1.
 19. Kimble, M. and White, R., Estimation of the diffusion coefficient and solubility for a gas diffusing through a membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 2510.
 20. Haug, A.T. and White, R.E., Oxygen diffusion coefficient and solubility in a new proton exchange membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 980.
 21. White, H.S., Leddy, J., and Bard, A.J., Polymer films on electrodes. 8. Investigation of charge-transport mechanisms in Nafion polymer modified electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, vol. 104, p. 4811.
 22. Mello, R.M.Q. and Ticianelli, E.A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, no. 6, p. 1031.
 23. Ayad, A., Naimi, Y., Bouet, J., and Fauvarque, J.F., Oxygen reduction on platinum electrode coated with Nafion®, *J. Power Source*, 2004, vol. 130, p. 50.
 24. Brunetti, B., Desimoni, E., and Casati, P., Determination of Caffeine at a Nafion-Covered Glassy Carbon Electrode, *Electroanalysis*, 2007, vol. 19, no. 2–3, p. 385.
 25. Sadok, I., Tyszcuk-Rotko, K., and Nosal-Wiercińska, A., Bismuth particles Nafion covered boron-doped diamond electrode for simultaneous and individual voltammetric assays of paracetamol and caffeine, *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 2016, vol. 235, p. 263.
 26. Конев, Д.В., Истакова, О.И., Карташова, Н.В., Абунаева, Л.З., Пырков, П.В. Локтионов, П.А., Воротынцев, М.А. Электрохимическое измерение коэффициента диффузии иона через ионообменную мембрану. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 870. [Konev, D.V., Istakova, O.I., Kartashova, N.V., Abunayeva, L.Z., Pyrkov, P.V., Lektionov, P.A., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 1103.]
 27. Konev, D.V., Istakova, O.I., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemical measurement of interfacial distribution and diffusion coefficients of electroactive species for ion-exchange membranes, *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 11, p. 1041.
 28. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*, М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. С. 284–296. [Levich, V.G. *Physicochemical hydrodynamics* (in English), Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1962. p. 278–286.]
 29. Myland, J.C. and Oldham, K.B., Limiting currents in potentiostatic voltammetry without supporting electrolyte, *Electrochemistry Communications*, 1999, vol. 1, no. 10, p. 467.
 30. Bieniasz, L.K., Analytical formulae for chronoamperometry of a charge neutralisation process under conditions of linear migration and diffusion, *Electrochemistry Communications*, 2002, vol. 4, p. 917.
 31. Lange, R. and Doblhofer, K., The transient response of electrodes coated with membrane-type polymer films under conditions of diffusion and migration of the redox ions, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, vol. 237, p. 13.
 32. Pfabe, K.A., *A problem in nonlinear ion transport*, Lincoln: University of Nebraska, PhD Thesis, 1995. 125 p.
 33. Cohn, S., Pfabe, K., and Redepenning, J., A similarity solution to a problem in nonlinear ion transport with a nonlocal condition, *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.*, 1999, vol. 9, p. 445.
 34. Pfabe, K. and Shores, T.S., Numerical methods for an ion transport problem, *Appl. Numer. Math.*, 2000, vol. 32, p. 175.
 35. Воротынцев, М.А., Задер, П.А. Эволюция системы электрод – мембрана – раствор бинарного электролита после скачка потенциала. Часть 1: интервал коротких времен. *Электрохимия*. 2024. Т. 60. № 7, в печати. [Vorotyntsev, M.A. and Zader, P.A., Passage of Diffusion-Migration Current Across Electrode/Membrane/Solution System. Part 1: Short-Time Evolution. Binary Electrolyte (Equal Mobilities), *Russ. J. Electrochem.*, 2024, vol. 60, no. 7, p. 532.]
 36. Vorotyntsev, M.A., Lopez, C., and Vieil, E., On Interpretation of Optical-Beam Deflection Data at Excess of a Background Electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, vol. 368, p. 155.
 37. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*, М: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. С. 296–299. [Levich, V.G. *Physicochemical hydrodynamics* (in English), Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1962. p. 293–297.]
 38. Britz, D., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Berlin: Springer, 1988. 338 p.
 39. Helfferich, F.G., *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, Inc., 1995. 624 p.
 40. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. *Перенос ионов в мембранных*, М.: Наука, 1996. 392 с. [Zabolotsky, V.I. and Nikonenko, V.V., *Ion Transfer in Membranes* (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.]
 41. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Amsterdam: Elsevier, 2004. 348 p.
 42. Tanaka, Y., *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2007. 546 p.
 43. Newman, J.S., *Electrochemical Systems*, London – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Inc., 1973. 432 p.