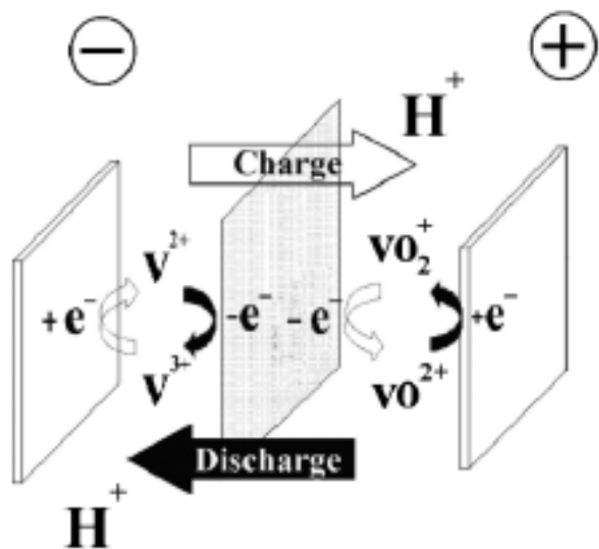
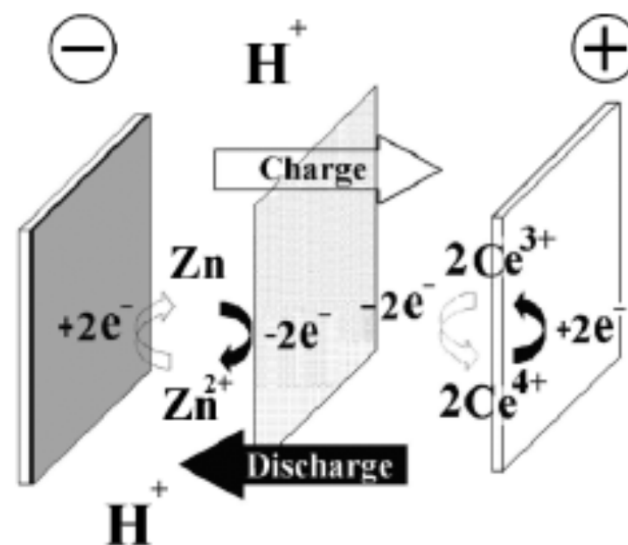


4. Редокс-аккумуляторы. Обратимые электродные реакции с участием реагентов и продуктов в растворах

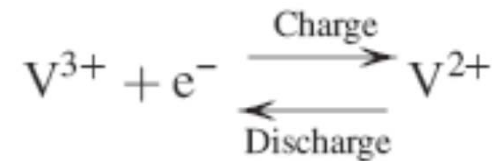
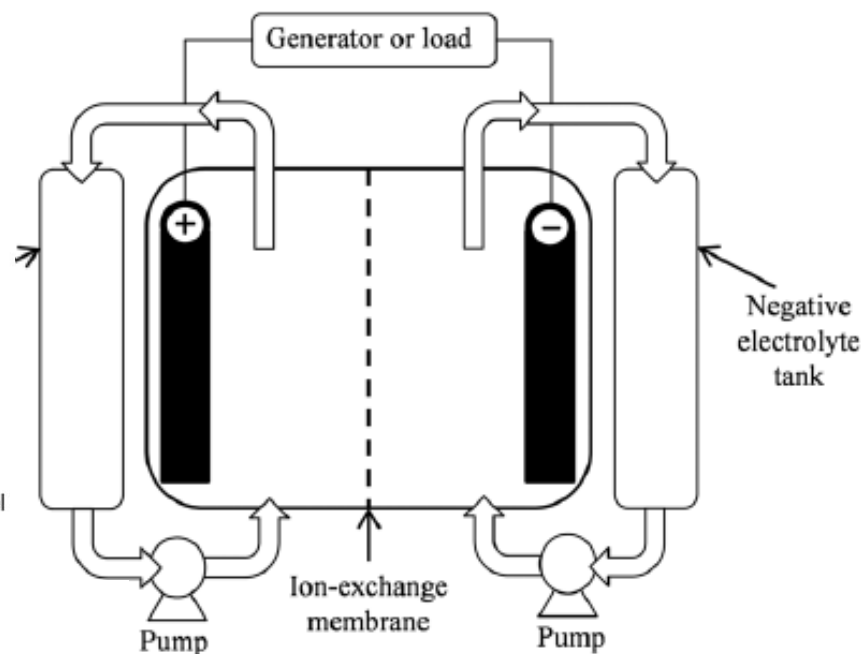
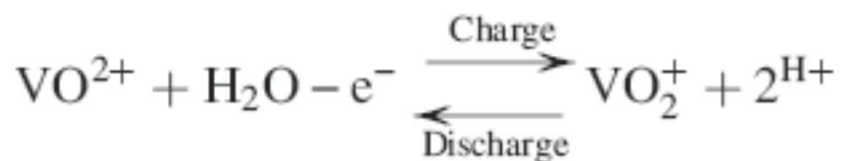
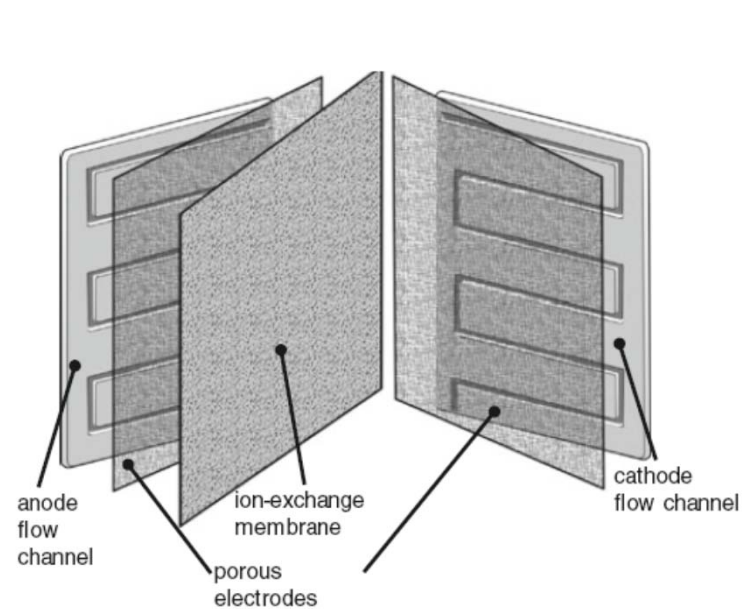
- проточные редокс-аккумуляторы (терминология, разновидности)
- типичные константы скорости/токи обмена
- неводные электролиты?
- многоэлектронные процессы?



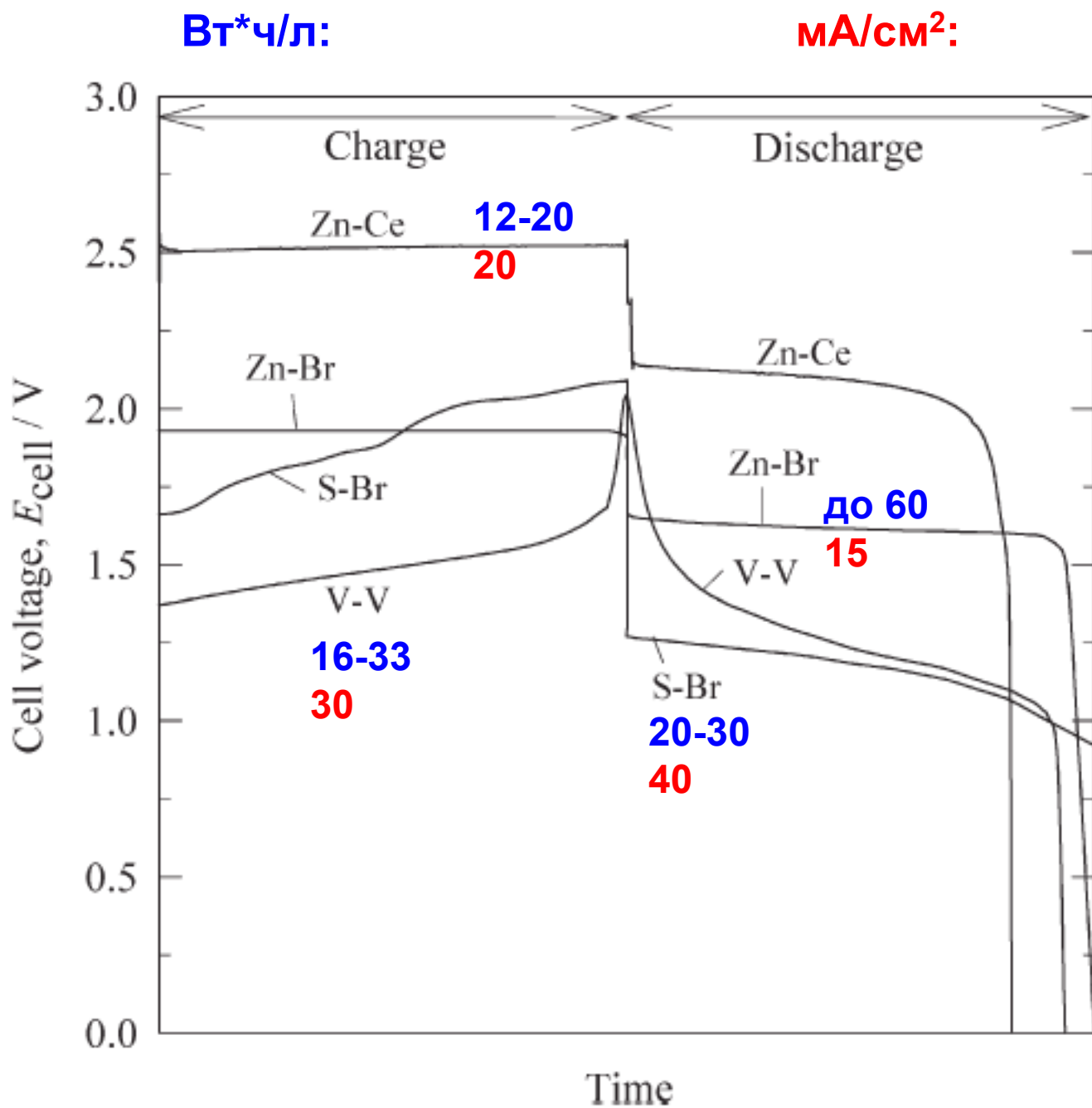
Полностью жидкостные



Гибридные



		ЭДС, В	Электрод -/+	Электролит -/+
Fe/Cr ³²	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ $E^0 = -0.41 \text{ V}$ $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $E^0 = +0.77 \text{ V}$	1.18	carbon or graphite felt + Au-Pb catalyst/ carbon or graphite felt	1 M CrCl ₃ in 3 M HCl/ 1 M FeCl ₂ in 3 M HCl
All-Vanadium ^{44,45}	$\text{V}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{V}^{2+}$ $E^0 = -0.26 \text{ V}$ $\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} - \text{e}^{-} \rightarrow$ $\text{VO}_2^{+} + 2\text{H}^{+}$ $E^0 = +1.00 \text{ V}$	1.26	graphite impregnated polyethylene plate	2 M VOSO ₄ in 2 M H ₂ SO ₄ / 2 M VOSO ₄ in 2 M H ₂ SO ₄
V/polyhalide ⁹⁴	$\text{VCl}_3 + \text{e}^{-} \rightarrow$ $\text{VCl}_2 + \text{Cl}^{-}$ $E^0 = -0.50 \text{ V vs. SCE}$ $2\text{Br}^{-} + \text{Cl}^{-} \rightarrow$ $\text{ClBr}_2^{-} + 2\text{e}^{-}$ $E^0 = +0.80 \text{ V vs. SCE}$	1.30	graphite felt/ graphite felt	1 M VCl ₃ in 1.5 M HCl/ 1 M NaBr in 1.5 M HCl
V/Fe ⁹⁵	$\text{V}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{V}^{2+}$ $E^0 = -0.26 \text{ V}$ $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $E^0 = +0.77 \text{ V}$	1.02	graphite felt/ graphite felt	2 M FeCl ₂ in 1.5 M HCl/ 2M VCl ₃ in 3M HCl
V/Ce ⁹⁶	$\text{V}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{V}^{2+}$ $E^0 = -0.26 \text{ V}$ $\text{Ce}^{3+} - \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ $E^0 = +1.67 \text{ V}$	1.93	carbon fiber/ carbon fiber	0.5 M V ³⁺ in 1 M H ₂ SO ₄ / 0.5 M Ce ³⁺ in 1 M H ₂ SO ₄
V/Mn ⁹⁷	$\text{V}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{V}^{2+}$ $E^0 = -0.26 \text{ V}$ $\text{Mn}^{2+} - \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ $E^0 = +1.51 \text{ V}$	1.77	graphite/graphite	0.3 M V ³⁺ in 5 M H ₂ SO ₄ / 0.3 M Mn ²⁺ in 5 MH ₂ SO ₄
Poly-Sulfide/Br ₂ ⁹⁸	$\text{S}_4^{2-} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{S}_2^{2-}$ $E^0 = -0.27 \text{ V}$ $3\text{Br}^{-} - 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Br}_3^{-}$ $E^0 = +1.09 \text{ V}$	1.36	Co-graphite felt/graphite felt	1.3 M Na ₂ S ₄ / 4.0 M NaBr



Кинетика
электродного
процесса
(зависимость
от степени
превращения)

Константы скорости редокс-реакций с растворимыми реагентами и продуктами (1 – 10 мМ) в 1М растворах кислот

Redox couple	α	k_0 (cm/s)	Electrode
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.59	2.2×10^{-5}	Au(poly)
	0.55	1.2×10^{-5}	Au(111)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	~ 0.5	2×10^{-4}	Hg
$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$	0.42	3.0×10^{-7}	Graphite
	0.3	$1-3 \times 10^{-6}$	Carbon
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	~ 0.5	4×10^{-3}	Hg
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	~ 0.5	1.6×10^{-3}	Pt
Br_2/Br^-	0.35	1.7×10^{-2}	Pt(poly)
	0.46	5.8×10^{-4}	Vitreous carbon

Скорость изменяется при
изменении соотношения
O/R!

$$i_0 = Fk^0 c_{\text{O}}^{*(1-\alpha)} c_{\text{R}}^{*\alpha}$$

9.7

Каких величин могут достигать константы скорости переноса электрона?

0 при нулевом перенапряжении

$$\frac{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}{4\lambda_{\text{п}}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

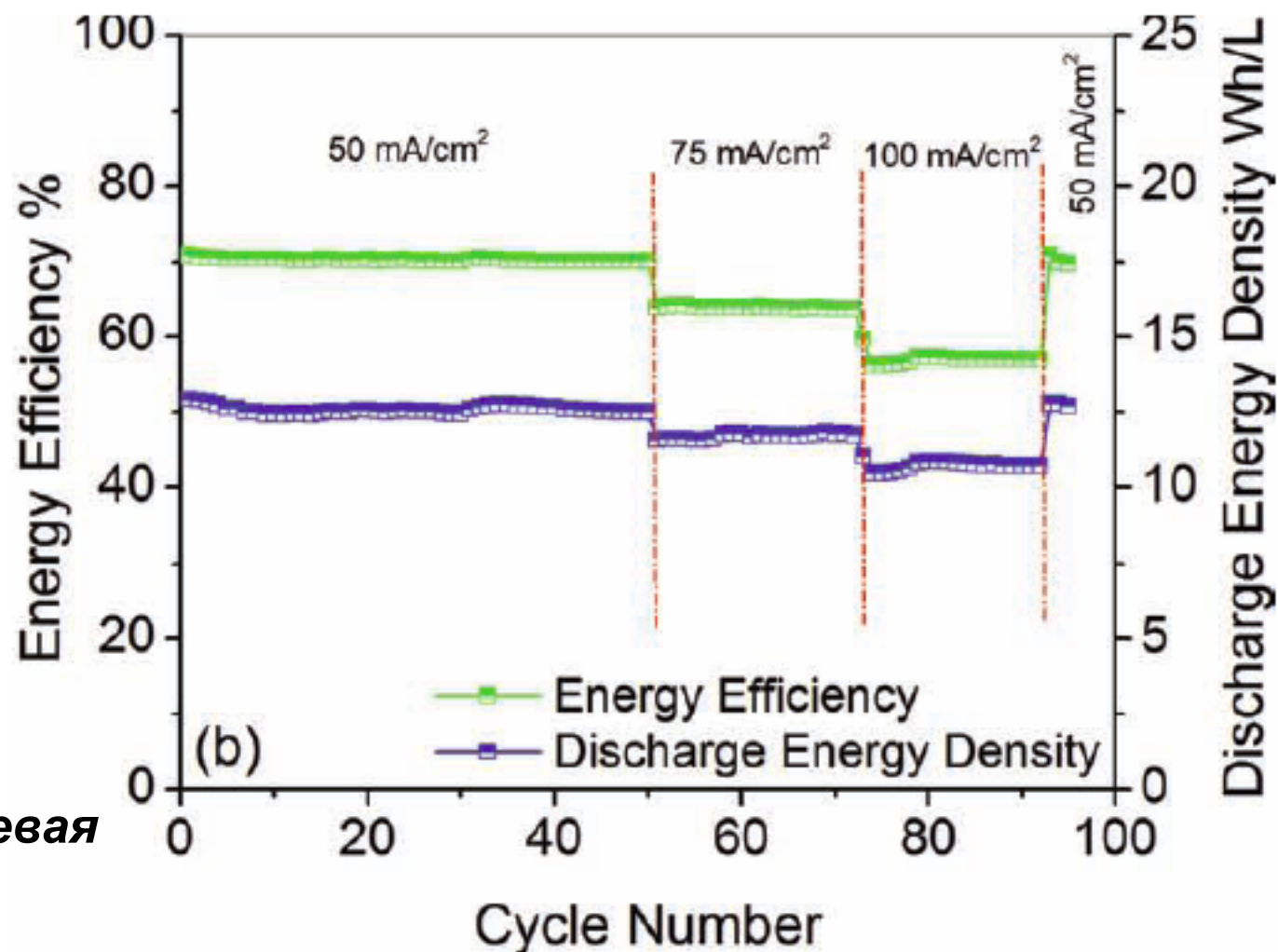
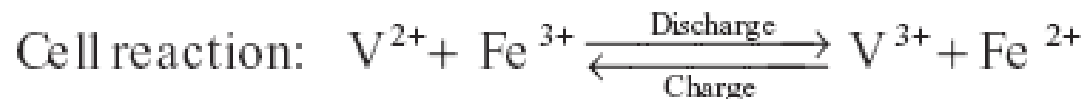
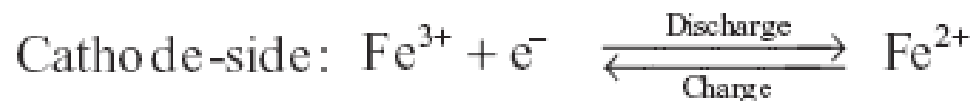
$\leq 10^{13}$ Гц

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x \quad \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

≤ 0.2 нм

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{\text{ДА}}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT} \right)^{1/2} \leq 1$$

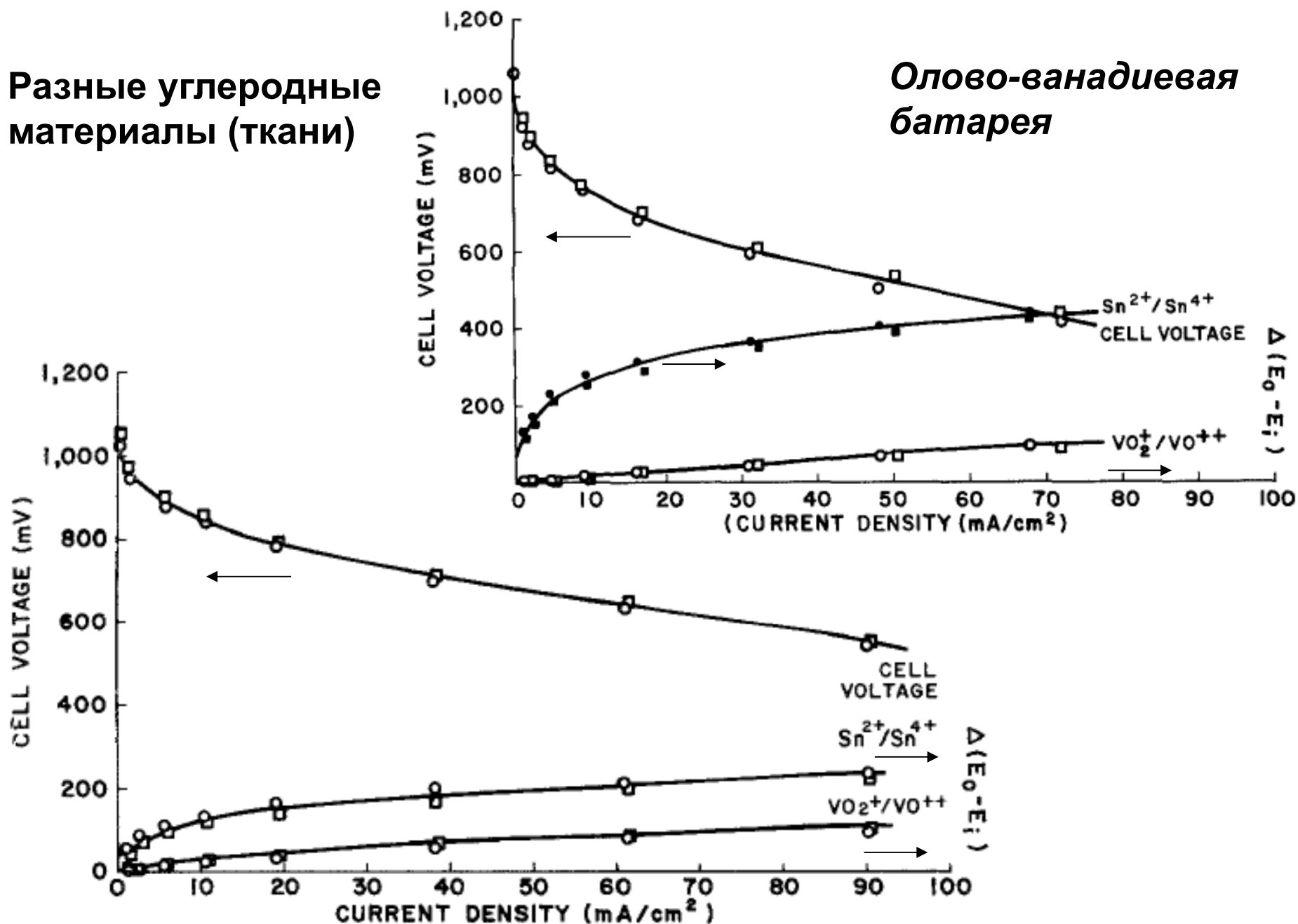
Кинетика
электродного
процесса
(зависимость
от перенапряжения)



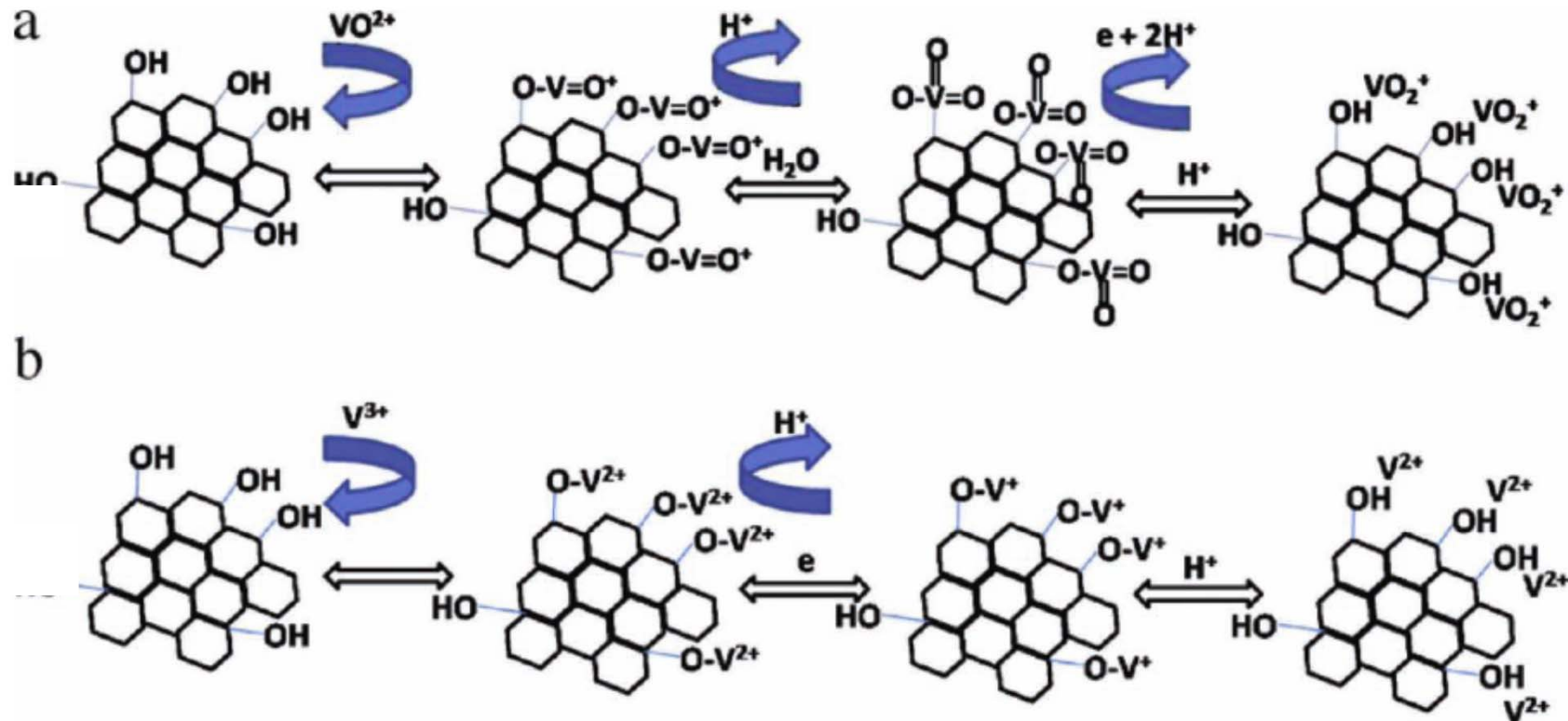
Железо-ванадиевая
батарея

Разные углеродные материалы (ткани)

Олово-ванадиевая батарея



Многие реакции – стадийные
(перенос электрона + адсорбция + химические стадии)



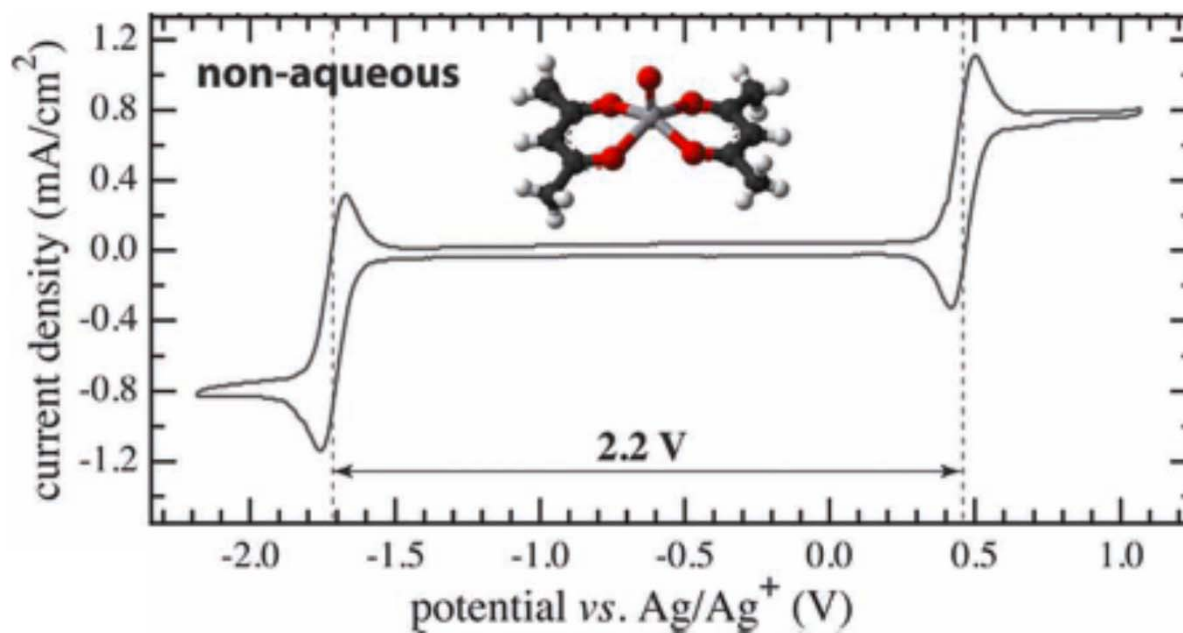
Возможен катализ

Многоэлектронные (бромид/бромат)? Но еще больше химических стадий

Неводные растворители и ионные жидкости?

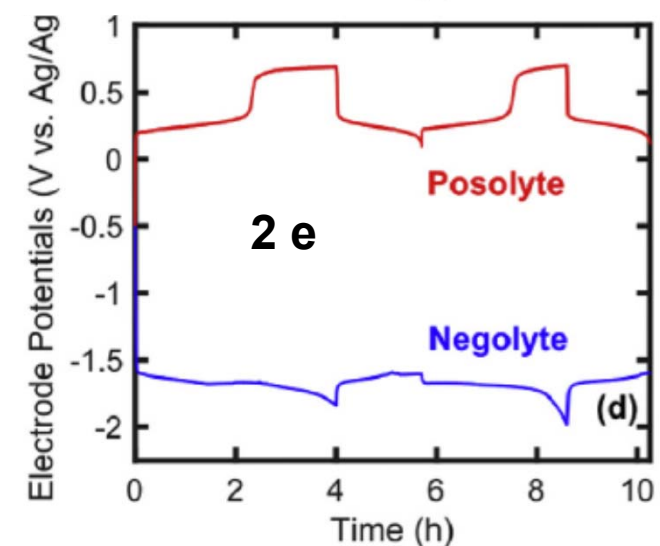
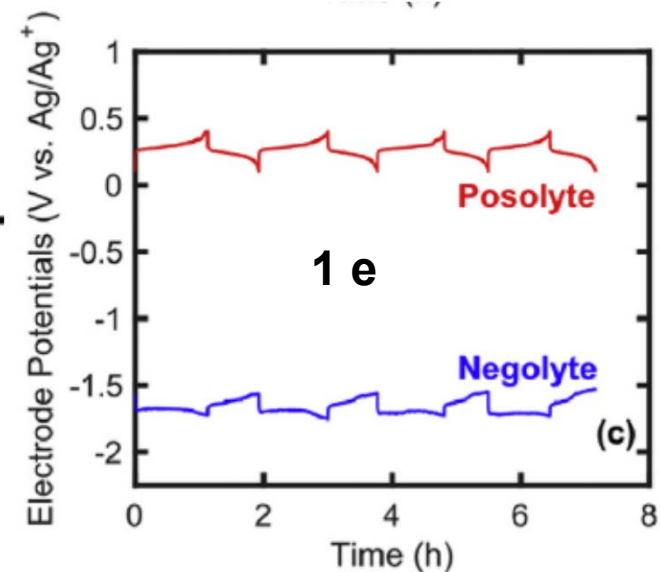
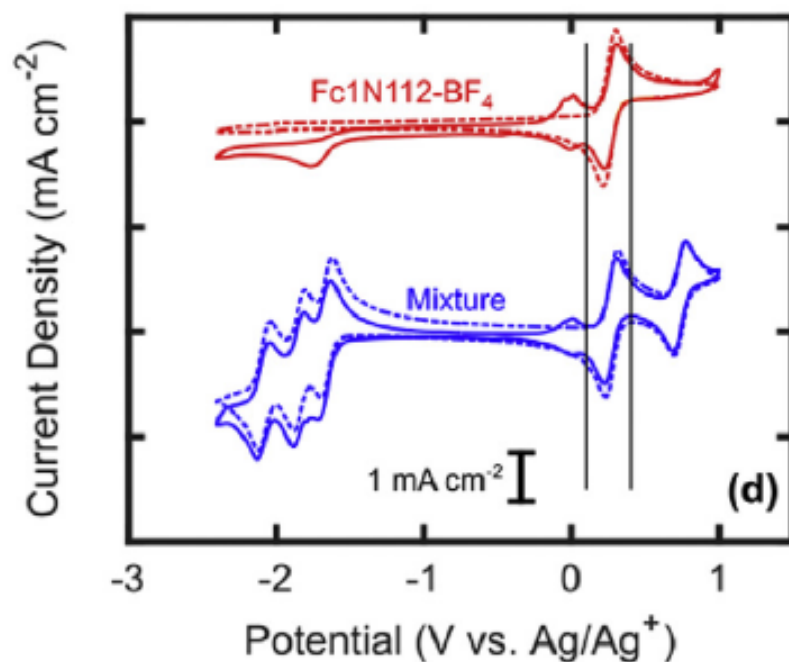
- высокая обратимость
- расширение «окна»
- увеличение разности потенциалов переходов
- в апротонных средах часто меньше химических стадий

$V(acac)_3$, ацетонитрил



В ацетонитриле:

Active material	TBABF ₄ concentration (M)	Active species solubility (M)
Fe(bpy) ₃ (BF ₄) ₂	0	0.6
Fe(bpy) ₃ (BF ₄) ₂	~0.5	0.3
Fc1N112-BF ₄	0	1.9
Fc1N112-BF ₄	~0.5	1.4



Полезные ссылки

A.Z.Weber et al., Redox flow batteries: a review, J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 1137–1164.

Z. G. Yang et al., Electrochemical energy storage for green grid, Chem. Rev., 111 (2011) 3577–3613.

M.Skylas-Kazacos et al., Progress in Flow Battery Research and Development, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) R55-R79.

P.Leung et al., Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their Applications in energy storage, RSC Advances, 2 (2012) 10125–10156

G.Kear et al., Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects, Int. J. Energy Res. 36 (2012) 1105–1120.

W.Wang et al., Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 970–986.