

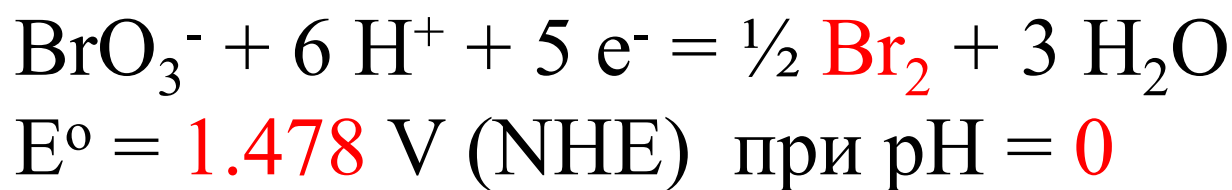
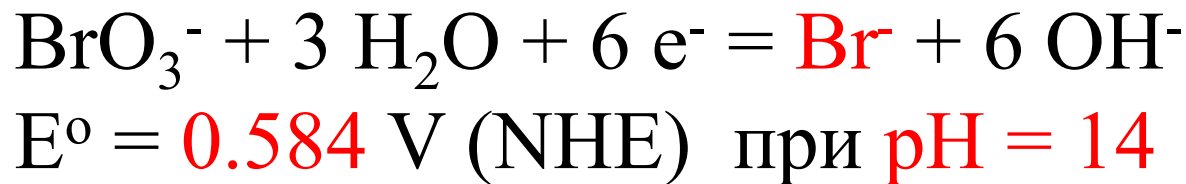
Теоретическое описание  
процесса редокс-медиаторного  
восстановления бромат-аниона  
в кислых средах

М.А. Воротынцев

Электровосстановление анионов на отрицательно заряженной поверхности при низкой концентрации фонового электролита: **теория  $\psi'$ -эффекта Фрумкина**

Электровосстановление бромата  $\text{BrO}_3^-$  (анион второй группы): группа Н.В.Федорович

В нашей работе: восстановление при **гораздо более положительных потенциалах**



Реакция конпропорционирования:





$E^\circ = 1.478 \text{ V (NHE)}$  при  $\text{pH} = 0$

**Высокий потенциал + 5 электронов**

Электрохимическая энергетика

(проточные редокс-батареи)

в качестве окислителя вместо  $\text{O}_2$ ?

Проточные редокс-батареи: аналог топливных элементов, в которых  $\text{O}_2$  заменен «более удобным» окислителем

Бромата – ряд достоинств:

- высокая плотность энергии;
- отсутствие вредных выбросов;
- нет редких / дефицитных элементов;
- нет экологически вредных элементов...

**Но:  $\text{BrO}_3^-$  не реагирует на электроде при положительных потенциалах!**

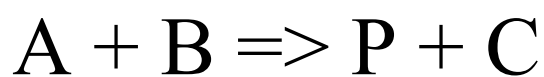
# Редокс-медиаторный катализ

Основное вещество А не реагирует на электроде,

но есть обратимая редокс-пара:



где В реагирует с А внутри раствора:



Т.о. образуется медиаторный редокс-цикл

## Электрохимический механизм ЕС'

Суммарное количество компонентов редокс-пары В и С сохраняется в ходе и электрохимической, и химической стадий

Вопрос для восстановления бромата:

**Не может ли медиаторный катализ возникать за счет пары  $Br_2/Br^-$ ?**

# Редокс-медиаторный катализ восстановления бромата

Обратимая реакция:  $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-$

Не может ли она служить медиаторной парой для восстановления бромата?

Для этого нужно  $\text{Br}^-$  превращать в  $\text{Br}_2$

Реакция конпропорционирования:



Получается **медиаторный редокс-цикл!**

# ТЕОРИЯ

$\text{Br}_2 + 2 e^- = 2 \text{Br}^-$  на электроде

$\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{H}^+ \Rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

в растворе

$A = \text{BrO}_3^-$ ,  $B = \text{Br}^-$ ,  $C = \text{Br}_2$ ,  $H = \text{H}^+$

Одномерная задача.

Стационарный режим.

Соответствует ВДЭ.

В растворе:

$$D_A \frac{d^2 A}{dz^2} = -a z^2 \frac{dA}{dz} + v(z)$$

$$D_B \frac{d^2 B}{dz^2} = -a z^2 \frac{dB}{dz} + 5 v(z)$$

$$D_C \frac{d^2 C}{dz^2} = -a z^2 \frac{dC}{dz} - 3 v(z)$$

$$a = 0.51 (\omega^3/\nu)^{1/2}$$

$$v(z) = k(z) A(z) B(z), \quad k(z) = k^0 [\text{H}(z)]^2$$

Избыток протонов:  $\text{H}(z) = \text{H}^0$

$A = A^0$ ,  $B = 0$ ,  $C = C^0$ ,  $C^0 \ll A^0$  в объеме

$dA/dz = 0$ ,  $D_B dB/dz = -j/F$ ,  $D_C dC/dz = j/2F$

на поверхности электрода

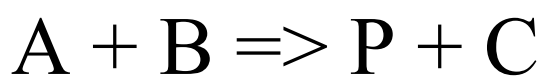
Вид решения зависит от **плотности тока  $j$**  и двух основных параметров:

- отношения концентраций:  **$C^0/A^0 \ll 1$** ,

- отношения толщин диффузионного слоя  $z_d(f)$  и «кинетического слоя»  $z_k$ :

$$x_{dk} = z_d(f) / z_k, \quad z_k = (D_B / 5 k A^0)^{1/2}$$

## **Редокс-медиаторный каталитический механизм ЕС'**



В растворе:

$$D_A d^2A/dz^2 = - a z^2 dA/dz + k A B$$

$$D_B d^2B/dz^2 = - a z^2 dB/dz + k A B$$

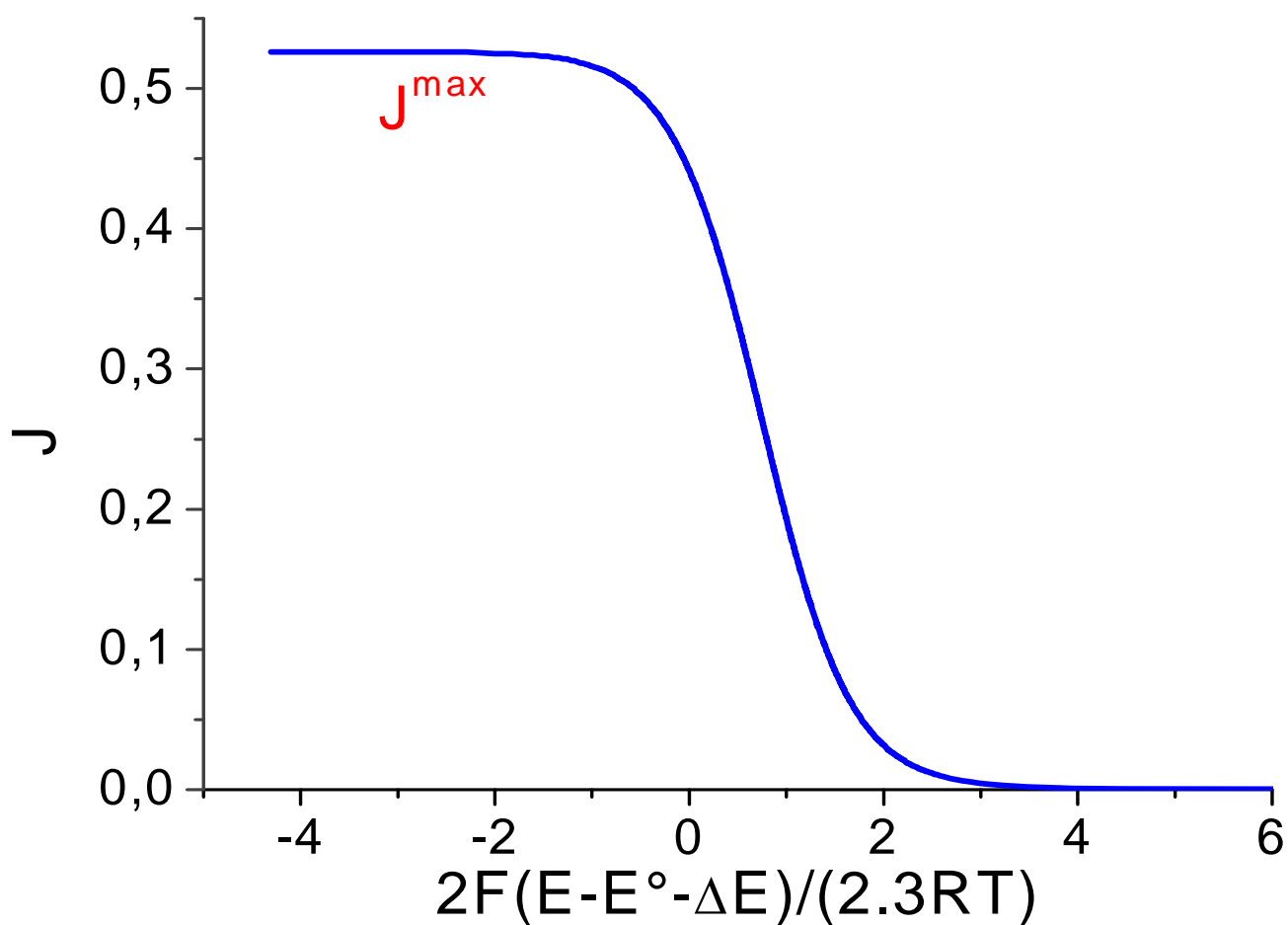
$$D_C d^2C/dz^2 = - a z^2 dC/dz - k A B$$

$B = 0$ ,  $C = C^0$ ,  **$C^0 \ll A^0$**  в объеме

$$D_B dB/dz = - j / nF, \quad D_C dC/dz = j / nF$$

на поверхности электрода

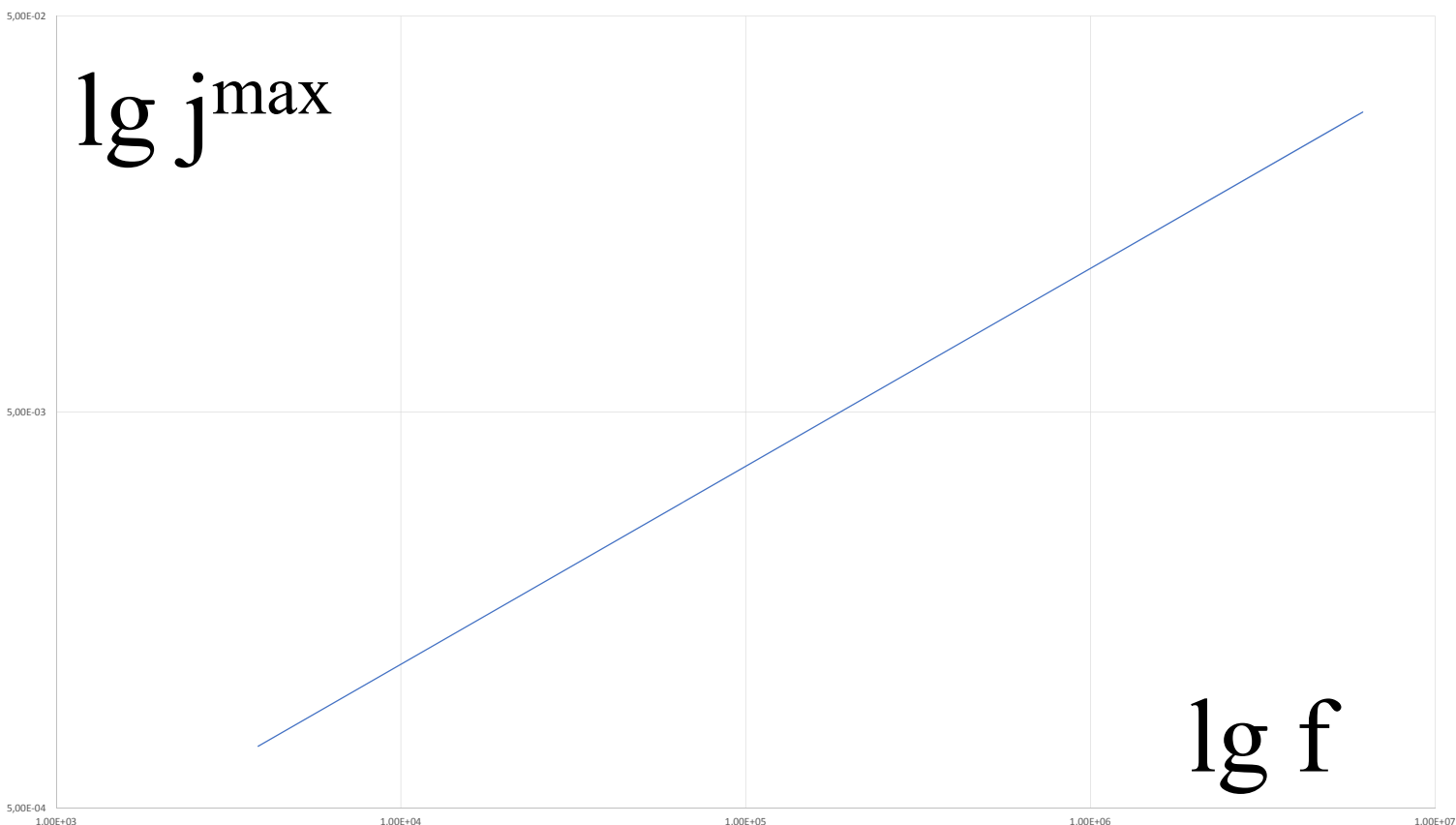
Те же параметры:  **$j$** ,  **$C^0/A^0$**  и  **$x_{dk} = z_d(f) / z_k$**



Далее:  $j^{\max}$  vs.  $f$  (частота вращения диска)

Редокс-пара  $C + ne^- = B$  (без реакции A)

$j^{\max} \sim f^{1/2}$ , т.е.  $\lg j^{\max} = \text{const} + 0.5 \lg f$

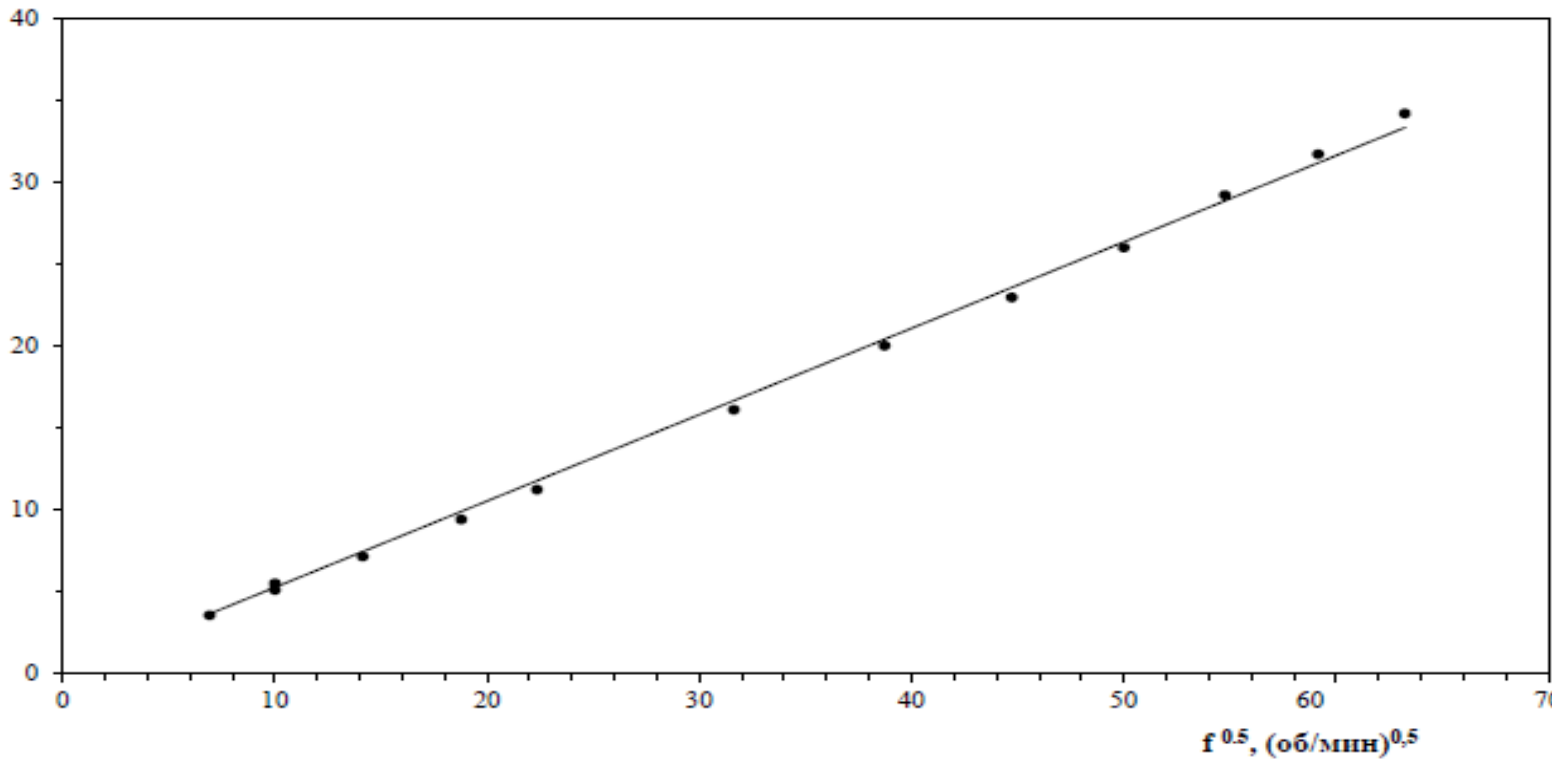




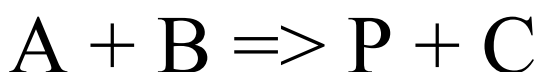
# Зависимость предельного тока восстановления брома от скорости вращения ВДЭ в отсутствие бромата

диск стеклоуглерод, 6,5 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 0,2 М  $\text{KBr}$  - 0,02 М  $\text{NaBrO}_3$

$i$ ,  $\text{mA cm}^{-2}$



## Редокс-медиаторный каталитический механизм ЕС'



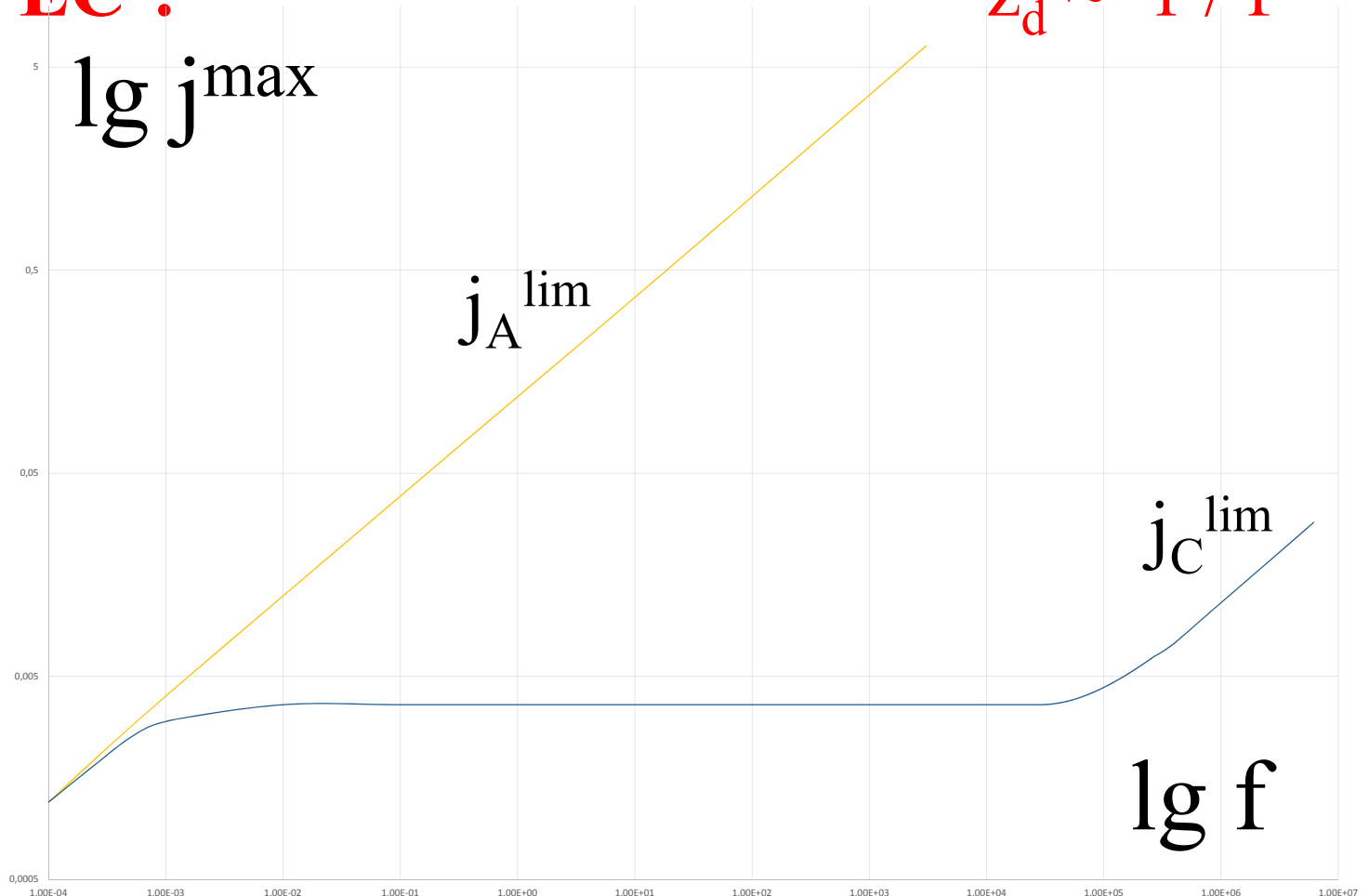
Вид  $j^{\max}(f)$  зависит от двух параметров:

$$\text{C}^0 / \text{A}^0 \ll 1 \quad \text{и}$$

$$X_{\text{dk}} = z_{\text{d}} / z_{\text{k}}, \quad z_{\text{d}} \sim 1 / f^{1/2}$$

**ЕС':**

$$z_d \sim 1 / f^{1/2}$$



$$j^{\max} = j_C^{\lim} = nF D_C C^{\circ} / z_d(f) \quad \text{при } z_k \gg z_d$$

В проходит дифф. слой без реакции,  
А+В вне дифф.слоя, предельный ток С.

$$j^{\max} = nF D_C C^{\circ} / z_k \quad \text{при } z_k \ll z_d$$

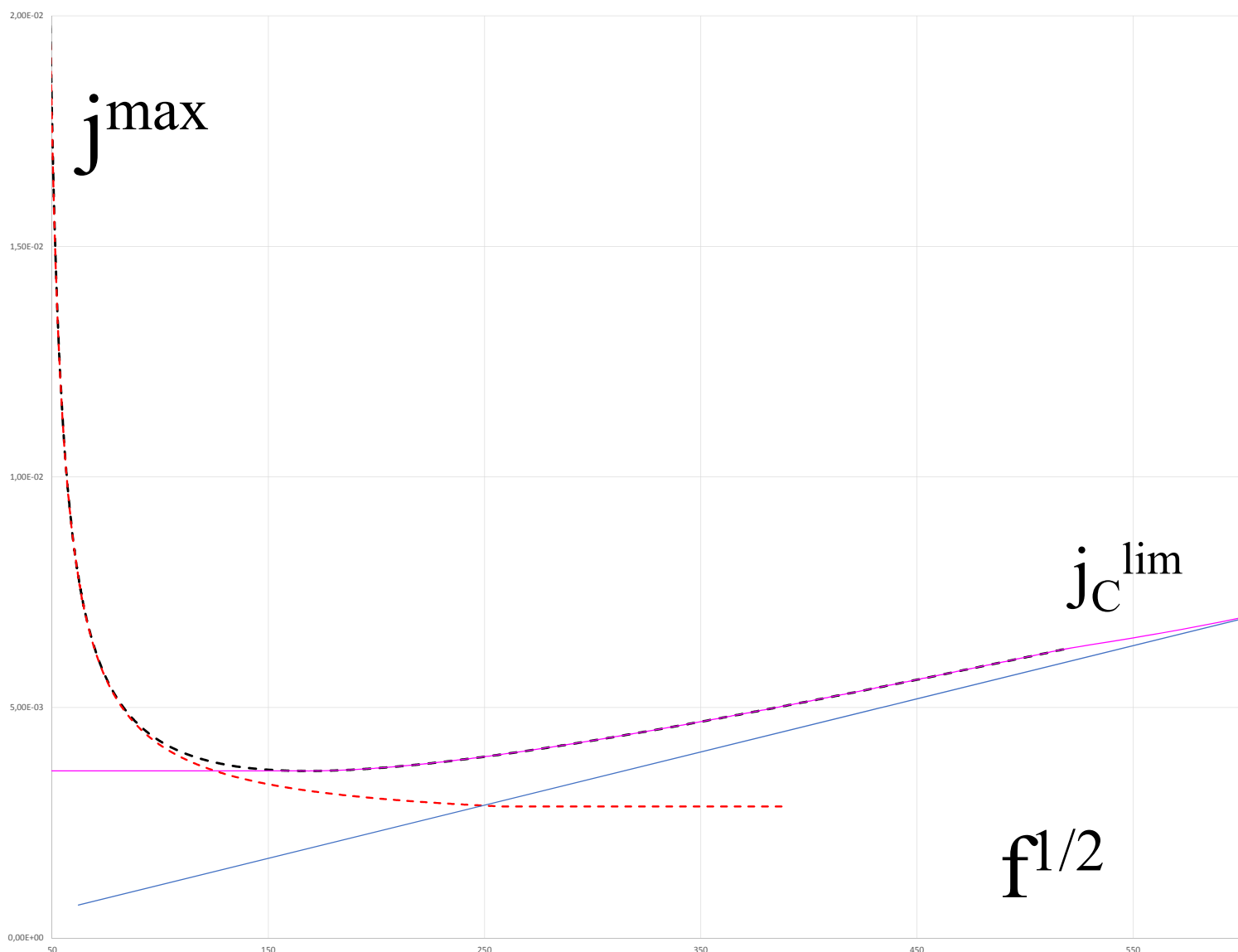
В реагирует внутри кинет. слоя, давая С,  
которое реагирует на электроде, давая В.

$$j^{\max} = nF D_A A^{\circ} / z_d(f) \quad \text{при } z_k A^{\circ}/C^{\circ} \ll z_d$$

Дифф. слой такой толстый, что  
лимитирует транспорт А к кинет. слою.

**Монотонное убывание или постоянство**

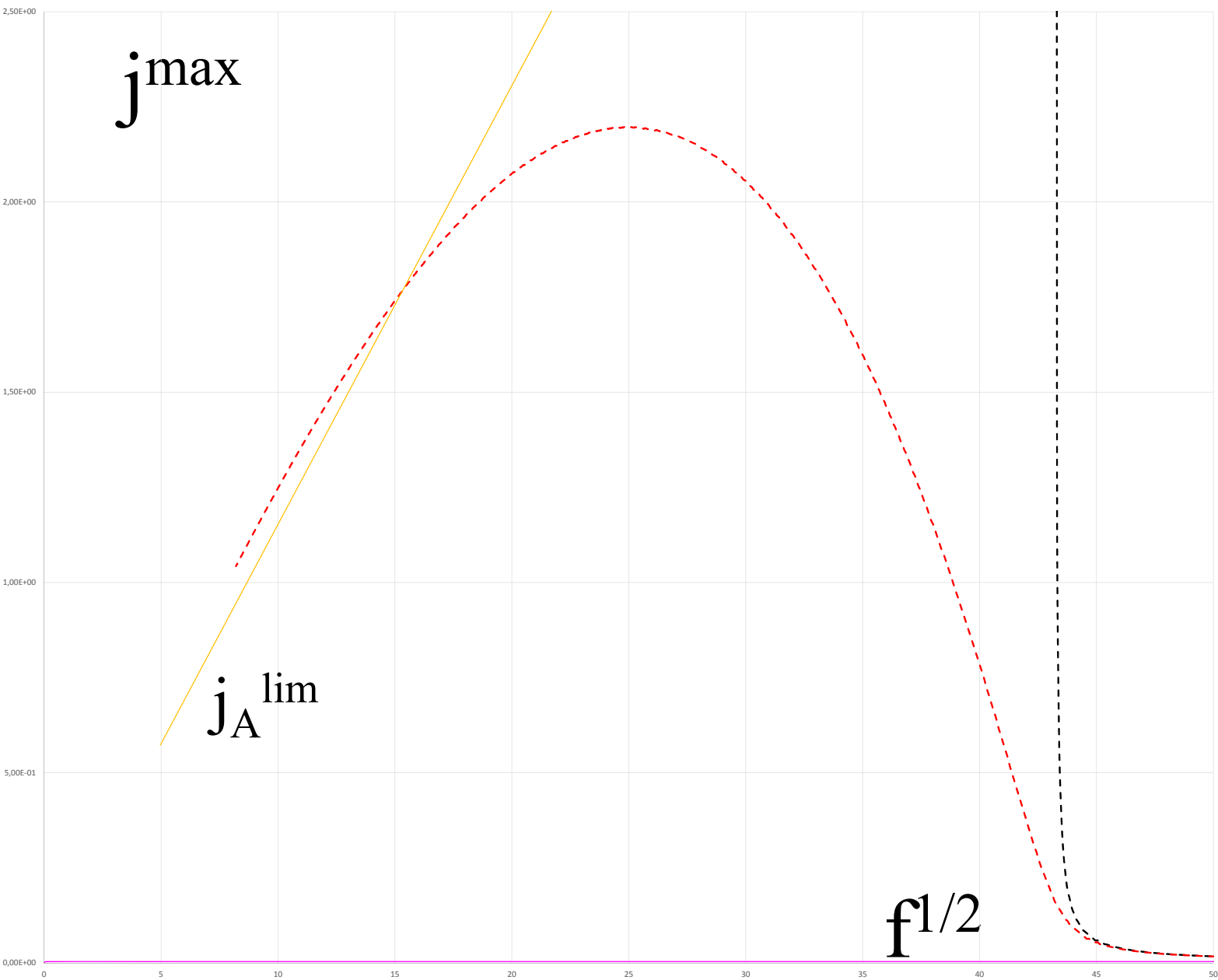
# $\text{BrO}_3^-$ + примесное количество $\text{Br}_2$



$$j^{\max} = 2F D_C C^0 / z_d(f) \quad \text{при } z_k \gg z_d ,$$

**Быстрый рост  $j^{\max}(f)$  при  $z_k < z_d < 6z_k$ ,**

# $\text{BrO}_3^-$ + примесное количество $\text{Br}_2$



Быстрый рост  $j^{\text{max}}$  ( $f$ ) при  $z_k < z_d < 6z_k$ ,

Абсолютный максимум при  $z_d \sim 6z_k$

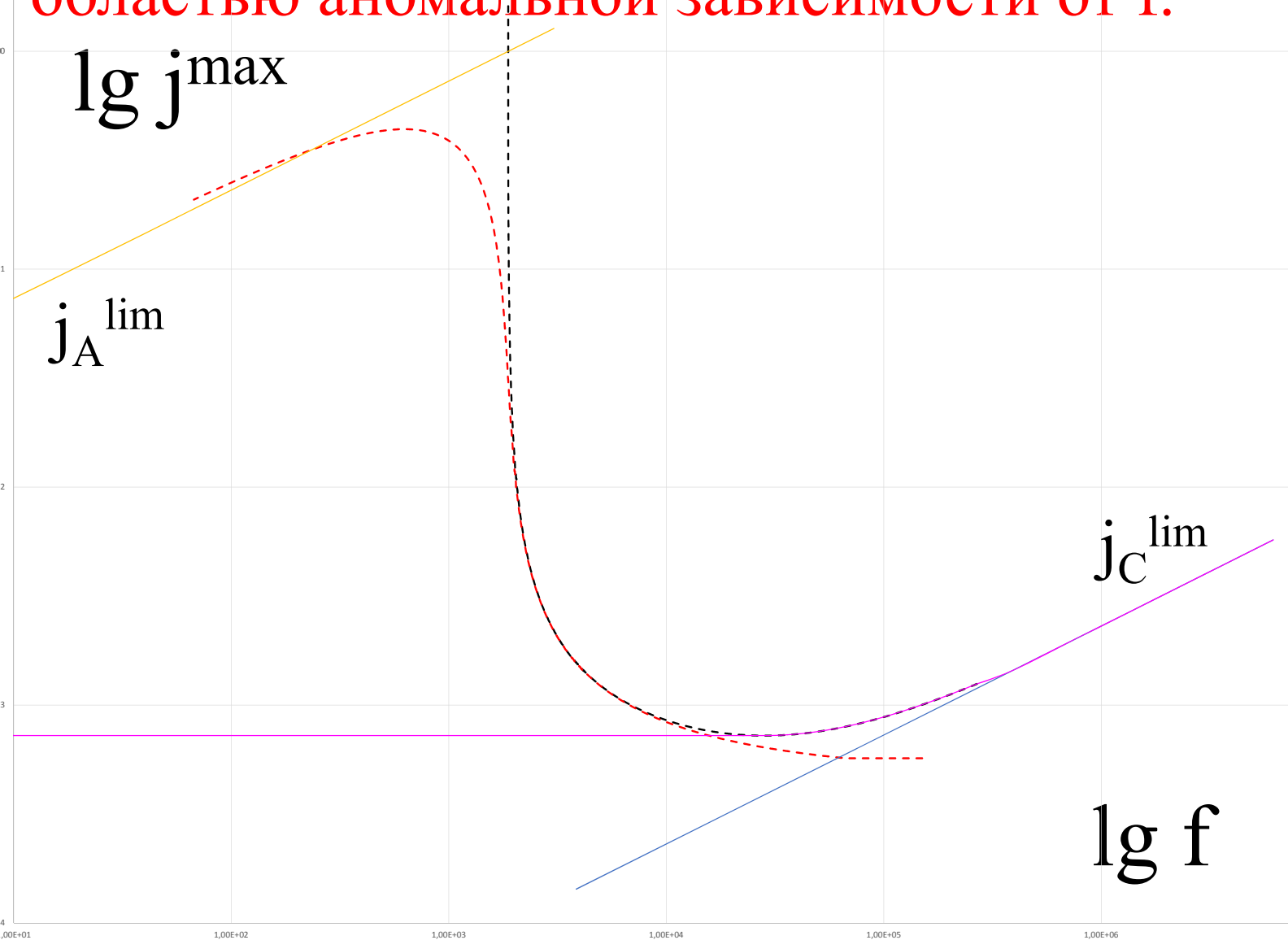
При еще больших  $z_d$ : приближение  $j^{\text{max}}$  к

$$1.2 j_A^{\text{lim}} = 6F D_A A^0 / z_d(f) \quad \text{при } 6 z_k \ll z_d$$

**$\text{BrO}_3^- +$  примесное количество  $\text{Br}_2$**

**Сложная зависимость  $j^{\max}(f)$ :**

две «нормальные» области предел. тока, разделенные минимумом, максимумом и областью аномальной зависимости от  $f$ .

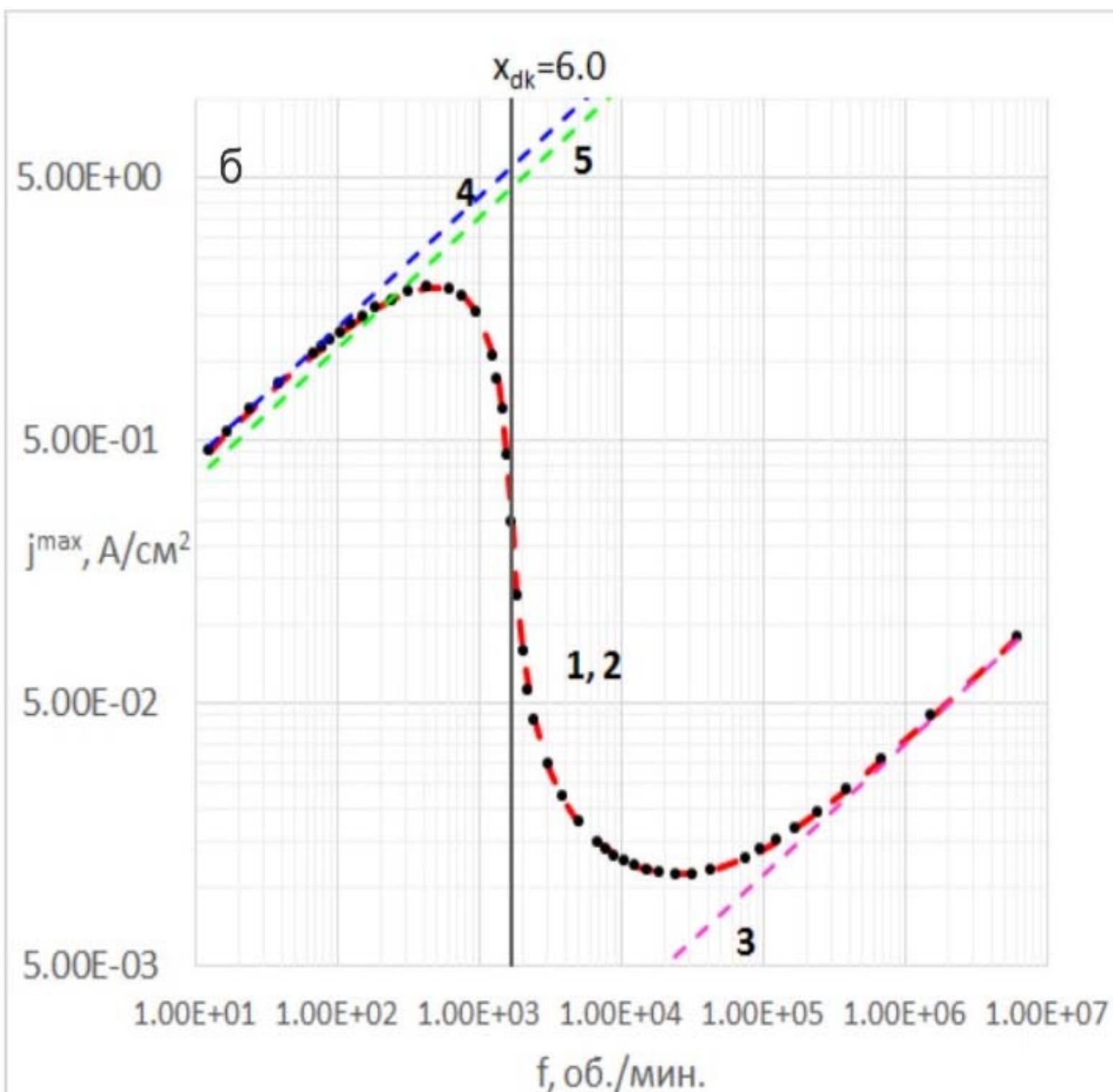


**ЭЛЕКТРОХИМ. АВТОКАТАЛИЗ!**

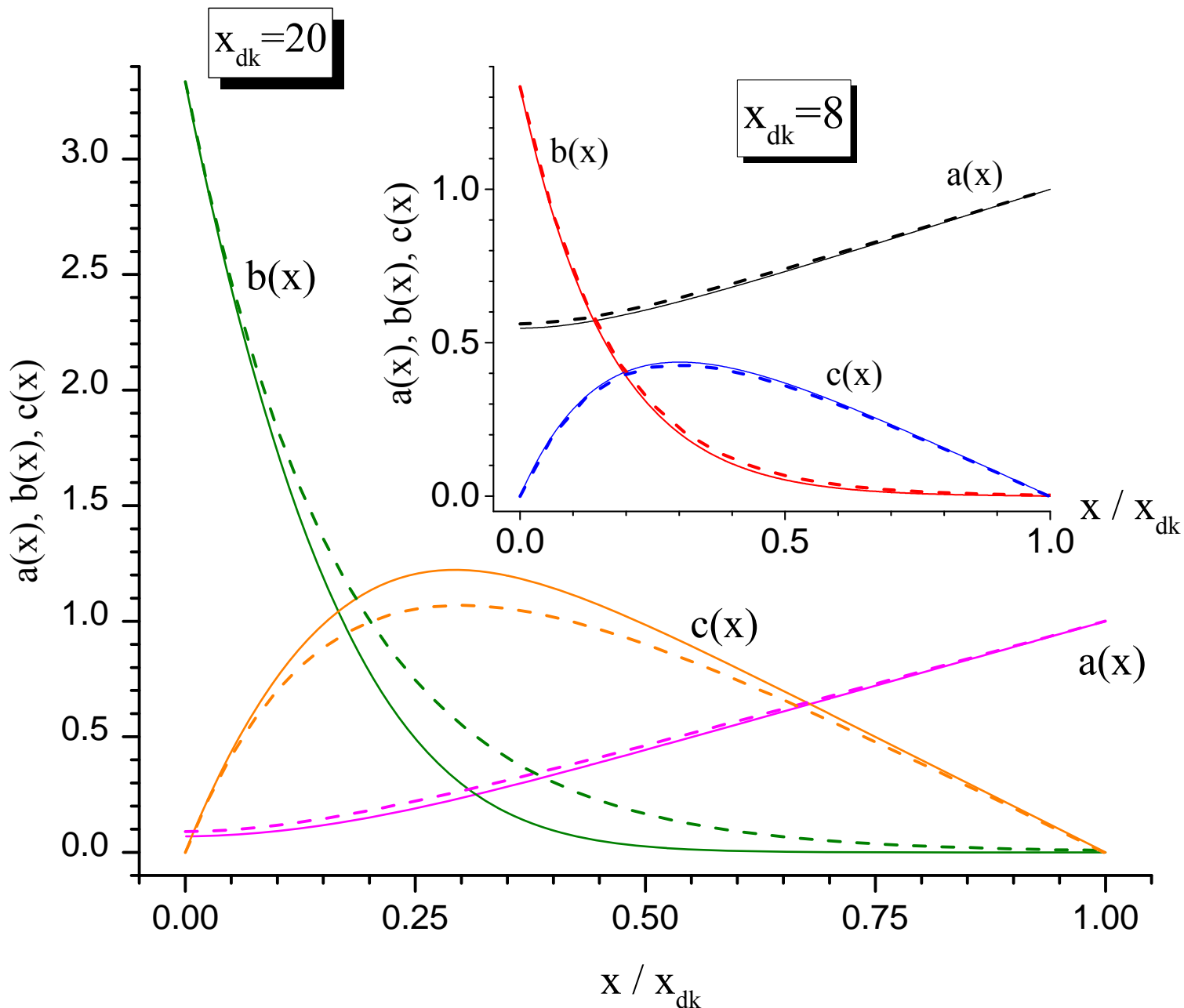
**Новый эл-химич. механизм: ЕС''**

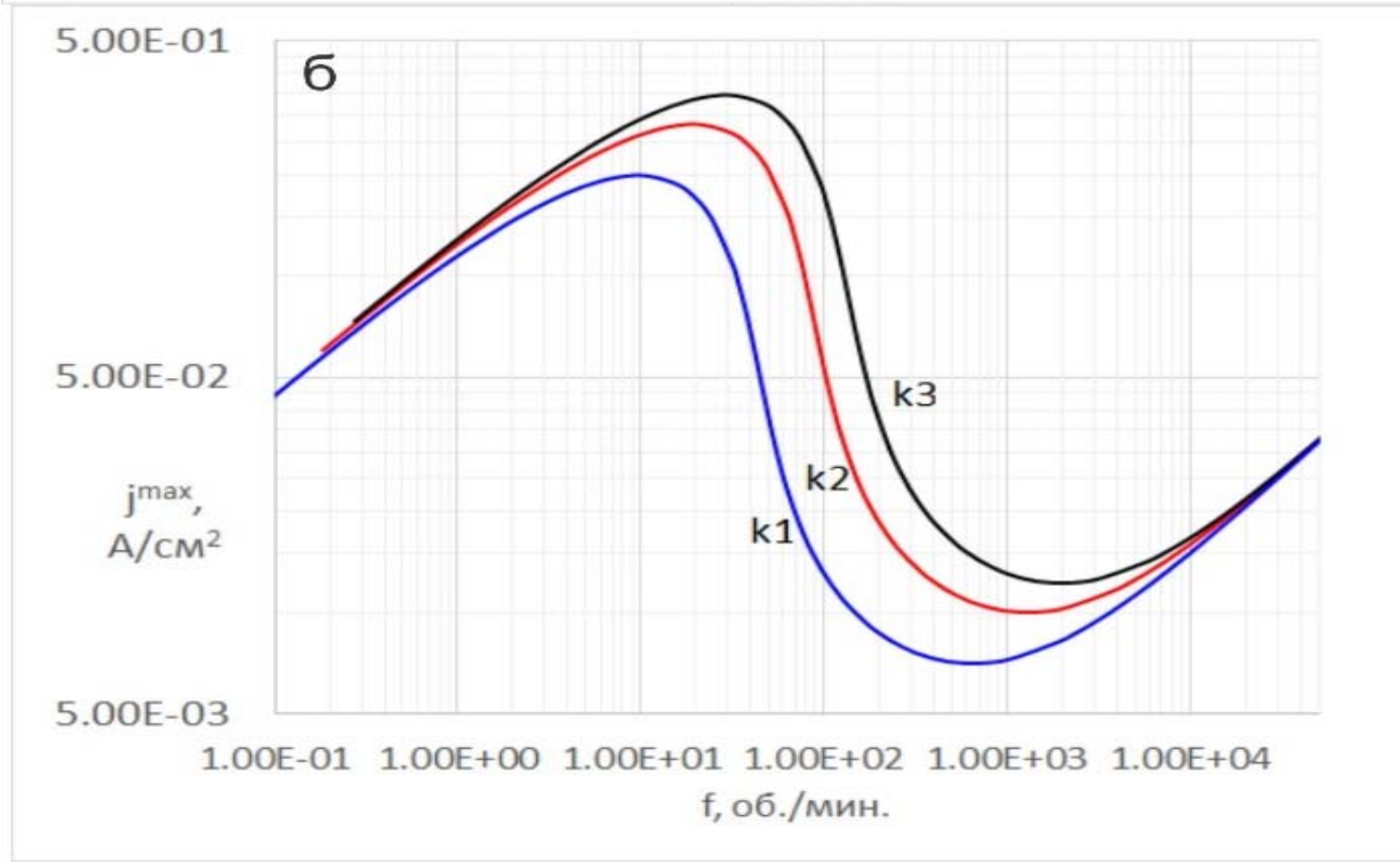
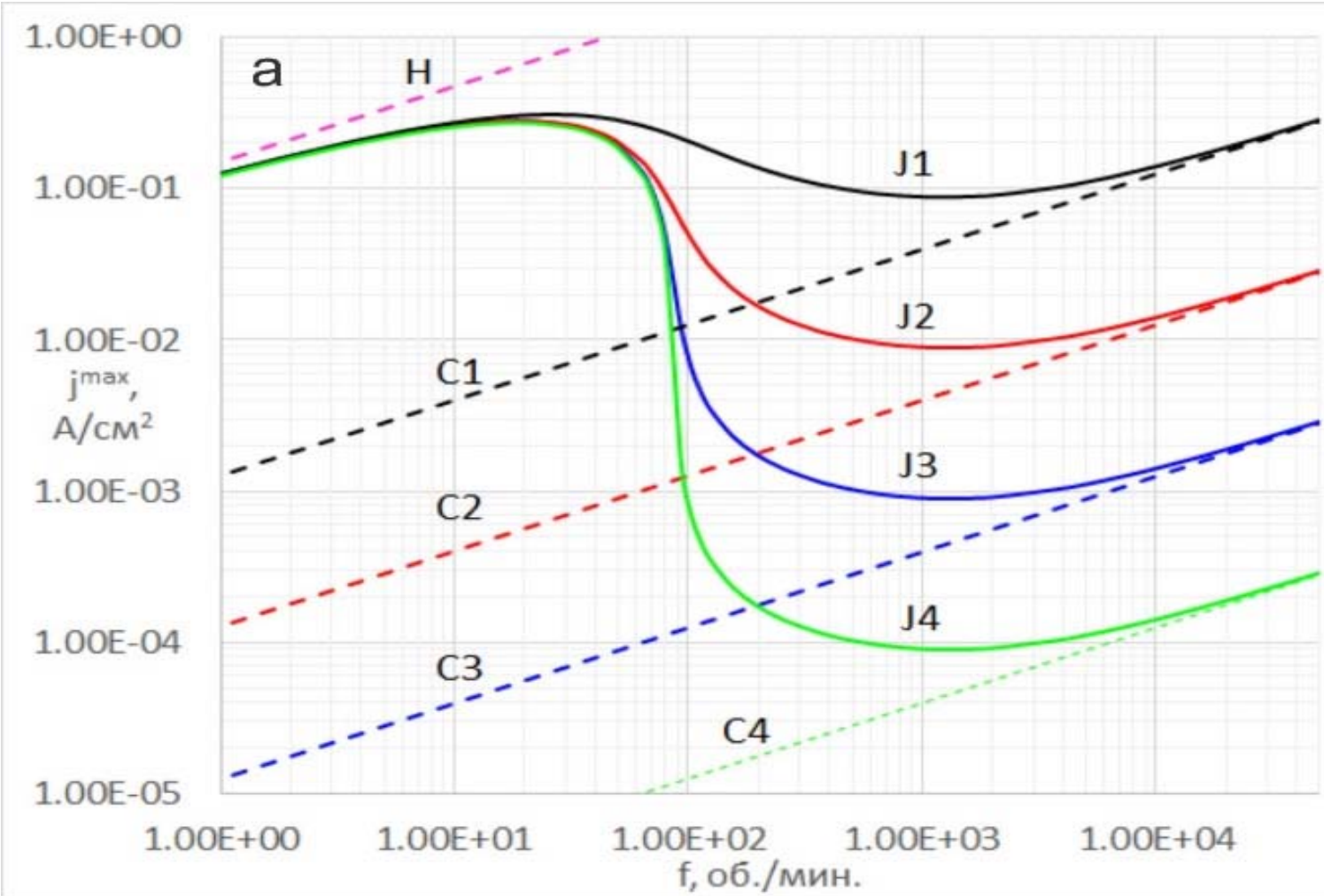
Electrochim. Acta, 2015, vol. 173C, 779-795

Зависимость максимальной плотности тока  $j^{\max}$  в размерных координатах от скорости вращения  $f$  (об./мин.) вращающегося дискового электрода в стационарных условиях. Результаты численных и аналитических расчетов



Профили безразмерных концентраций:  $a(x) = A(z)/A^\circ$ ,  $b(x) = V(z)/V_0$  и  $c(x) = C(z)/C_0$  как функции  $x/x_{dk} = z/z_d$  для  $x_{dk} = 20$  (основной график) и  $x_{dk} = 8$  (вставка) при  $j = j^{\max}$ , рассчитанные численно (сплошные кривые) [8] и аналитически (пунктирные кривые)







# 0.5 M NaBrO<sub>3</sub> + x M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

