

УДК 544.6

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНА НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ: СРАВНЕНИЕ ЧИСЛЕННОГО И АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ ИЗБЫТКЕ ПРОТОНОВ

© 2019 г. А. Е. Антипов<sup>a, b, \*</sup>, М. А. Воротынцева<sup>a, b, c, d, \*\*</sup>, Д. В. Конев<sup>a, c</sup>, Е. М. Антипов<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
А-47, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
ГСП-1, Ленинские горы, 1, Москва, 119992 Россия

<sup>c</sup>Институт проблем химической физики РАН  
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

\*e-mail: 89636941963antipov@gmail.com

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

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 03.12.2018 г.

Статья содержит результаты численного анализа конвективно-диффузионных транспортных уравнений для компонентов электрохимического процесса восстановления бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде по механизму редокс-медиаторного автокатализа (ЕС<sup>''</sup>). Задача решена с учетом различия в величинах их коэффициентов диффузии. Предполагается постоянство концентрации протонов внутри раствора, включая диффузионный слой, благодаря ее достаточно большой величине по сравнению с концентрацией бромат-ионов. Сравнение полученных результатов с предсказаниями приближенного аналитического исследования той же системы [Vorotyntsev M.A., Antipov A.E. *Electrochim. Acta.* 2017. V. 246. P. 1217] подтверждает адекватность разработанного аналитического подхода для расчетов как распределений концентраций компонентов системы (за исключением очень больших толщин диффузионного слоя), так и максимальной плотности тока для широкого интервала значений внешних параметров - состава раствора, скорости реакции конпропорционирования, интенсивности конвекции (частоты вращения электрода), проходящего тока.

**Ключевые слова:** бромат-анион, редокс-пара бром/бромид, конпропорционирование, редокс-медиаторный автокатализ, конвективная диффузия, кинетический слой

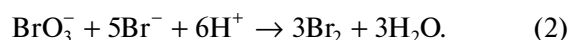
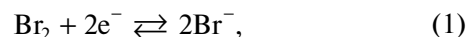
DOI: 10.1134/S0424857019050037

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активный поиск экологически чистых способов получения электроэнергии привлек дополнительное внимание к проблематике электрохимических источников тока. Одним из таких источников является водородно-броматная проточная редокс-батарея [1]. От своих ближайших аналогов – проточных-редокс батарей на основе ванадия, цинка, меди и др. [2, 3] – ее отличают высокие показатели по мощности и плотности энергии [1].

Известно, что бромат-анион, выступающий в такой системе в роли основного окислителя, в исследуемом интересном с практической точки зрения интервале потенциалов не может быть восстановлен на электроде напрямую без значитель-

ного перенапряжения [4, 5]. В работе [6] впервые было показано, что в достаточно кислой среде в присутствии даже очень небольшого количества молекулярного брома (на несколько порядков меньшего, чем объемная концентрация бромат-аниона) благодаря медиаторному автокатализу (ЕС<sup>''</sup> механизму) можно решить эту проблему через каталитический цикл, состоящий из обратной окислительно-восстановительной гетерогенной реакции (1) на электроде и необратимой (в кислых растворах) гомогенной химической стадии – реакции конпропорционирования (2):



Следует отметить, что процесс в целом демонстрирует при оптимальной интенсивности конвекции быструю кинетику за счет автокаталитического эффекта [6], и лимитирующей его стадией в стационарных условиях оказывается диффузионный транспорт бромат-аниона из объема раствора в приэлектродную область, где он расходуется в ходе реакции (2). В результате разрядный ток может достигать величин, сравнимых и даже превышающих величину предельного диффузионного тока по основному окислителю — бромат-аниону. Так, например, при объемной концентрации бромат-аниона в воде порядка нескольких моль/л и сопоставимой концентрации протонов плотность разрядного тока на электроде может достигать нескольких А/см<sup>2</sup> [1, 6]. Не менее многообещающие теоретические оценки можно получить и для плотности энергии (более 500 Вт/кг) такой системы, что обусловлено высокой растворимостью водного раствора бромата и шестизлектронной природой процесса электровосстановления бромат-аниона до бромид-аниона благодаря сочетанию реакций (1) и (2) [7].

Так как этот процесс лежит в основе указанно-го электрохимического механизма, который представляется весьма перспективным для электрохимической энергетики, данной работой авторский коллектив продолжает систематическое изучение закономерностей ионного транспорта в рассматриваемых системах, выполняемое методами численного анализа соответствующих транспортных уравнений [6, 7], со сравнением этих результатов с предсказаниями приближенного аналитического расчета.

В работах [8, 9] используется модель неподвижного слоя Нернста [10, 11] для вращающегося дискового электрода, поверхность которого обладает свойством равноступности, а все профили концентрации реагентов зависят только от нормальной к поверхности электрода координаты  $z$ . Таким образом, учет эффекта конвективно-го переноса компонентов раствора за счет гидродинамического движения раствора около поверхности диска осуществляется путем определения слоя толщины  $z_d$ , внутри которого перенос компонентов происходит только за счет диффузионного транспорта, а вне слоя (при  $z \geq z_d$ ) концентрации компонентов постоянны и равны значениям в объеме раствора. Толщина диффузионного слоя  $z_d$  связана с частотой вращения дискового электрода  $f$  по формуле Левича [12],

$$z_d = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \{(2\pi/60)f [\text{rpm}]\}^{-1/2}. \quad (3)$$

Несмотря на то, что такая модель хорошо описывает основные закономерности для указанной системы на качественном уровне, она является чрезмерно упрощенной и, например, не учитывает того обстоятельства, что в системе с несколь-

кими реагентами в формуле (3) наступает неопределенность в выборе значения коэффициента диффузии  $D$  (если коэффициенты диффузии реагентов различаются). Также модель Нернста не позволяет учесть влияние конвективного переноса на распределения концентраций компонентов во внешней части диффузионного слоя в такой системе.

Недавно впервые была разработана аналитическая теория для конвективно-диффузионного транспорта в ходе броматного процесса, причем для различающихся величин коэффициентов диффузии для различных реагентов системы [13]. Та же система уравнений конвективно-диффузионного транспорта, учитывающих как электрохимический процесс (1), протекающий на поверхности электрода, так и реакцию конпропорционирования (2), была решена численными методами при условии одинаковых коэффициентов диффузии для различных компонентов [14]. В данной работе представлены результаты численного анализа указанной системы уравнений при произвольных значениях величин коэффициентов диффузии для компонентов. Полученные результаты сравниваются с предсказаниями приближенного исследования [13] для этой системы, имея в виду, что их согласие означает правильность обоих подходов.

## ОПИСАНИЕ СИСТЕМЫ

На вращающемся дисковом электроде происходит процесс электровосстановления бромата  $\text{BrO}_3^-$  (реагент А концентрации  $A$ ) с участием бромид-аниона  $\text{Br}^-$  (реагент В концентрации  $B$ ) до молекулярного брома  $\text{Br}_2$  (реагент С концентрации  $C$ ) в кислой среде посредством автокаталитического цикла (1)–(2) (механизм ЕС<sup>''</sup>) благодаря присутствию молекулярного брома  $\text{Br}_2$ . В объеме раствора концентрация бромат-аниона  $A^\circ$  на несколько порядков превышает (следовую) концентрацию брома  $C^\circ$  ( $A^\circ \gg C^\circ$ ); бромид-анион  $\text{Br}^-$  (реагент В), образующийся на поверхности электрода по реакции (1), в объеме раствора отсутствует из-за реакции (2).

В общем случае транспорт реагентов в системе обусловлен совокупностью диффузионного, конвекционного и миграционного вкладов. Рассматривая, как и ранее [6, 8, 13, 14], случай, когда протоны в виде ионов гидроксония находятся в избытке по сравнению со всеми другими компонентами ( $H^\circ \gg A^\circ$ ), можно показать [14], что изменением локальной концентрации протонов можно пренебречь и считать ее постоянной. В этом случае протоны играют роль фонового электролита (совместно с неактивными ионными компонентами в объеме раствора), что позволяет

пренебречь миграционным членом в транспортных уравнениях.

Комбинация реакций (1)–(2) представляет собой каталитический цикл, основанный на редокс-паре бромид/бром, благодаря которому бромат А участвует в реакции электровосстановления, несмотря на его неэлектроактивность на электроде в исследуемом интервале потенциалов. Известно, что реакция конпропорционирования (2) состоит из последовательных элементарных стадий и ее скорость  $V$  имеет первый порядок по бромат- и бромид-анионам [15–18]:

$$V \equiv -dA/dt = kAB, \quad (4)$$

где  $k$  зависит от pH среды.

Таким образом, учитывая конвективный и диффузионный транспорт в системе, запишем систему уравнений для пространственных профилей концентрации бромат-аниона  $A(z)$ , бромид-аниона  $B(z)$  и брома  $C(z)$ :

$$D_A d^2 A(z)/dz^2 = v_z(z) dA(z)/dz + V(z), \quad (5)$$

$$D_B d^2 B(z)/dz^2 = v_z(z) dB(z)/dz + V(z), \quad (6)$$

$$D_C d^2 C(z)/dz^2 = v_z(z) dC(z)/dz - 3V(z), \quad (7)$$

где  $D_A$ ,  $D_B$  и  $D_C$  – коэффициенты диффузии, соответственно, А, В- и С-реагентов, а нормальная компонента скорости перемешивания раствора определяется согласно формуле Левича [12], как  $v_z(z) \cong -\alpha z^2$ ,  $\alpha \cong 0.51\{(2\pi/60)f[\text{rpm}]\}^{-1.5}/\nu^{0.5}$ , где  $f$  и  $\nu$  определены согласно (3).

На бесконечном удалении от поверхности электрода профили концентраций стремятся к величинам концентраций в объеме раствора:

$$\begin{aligned} A(z) &\rightarrow A^\circ, \quad B(z) \rightarrow 0, \\ C(z) &\rightarrow C^\circ, \quad A^\circ \gg C^\circ \quad z \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (8)$$

На поверхности электрода балансовые соотношения между потоками реагентов и величиной плотности катодного тока  $j$  принимают вид:

$$\begin{aligned} dA/dz = 0, \quad D_B dB/dz = -j/F, \quad D_C dC/dz = j/2F, \\ j \geq 0 \quad \text{для } z = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея.

### ПРОЦЕДУРА ОБЕЗРАЗМЕРИВАНИЯ

Процедура обезразмеривания повторяет работу [14], поэтому представлена здесь кратко. Характерной длиной вдоль  $z$  направления является толщина кинетического слоя  $z_k$ , которая, по определению, представляет собой расстояние, на которое бромид-анионы В при режиме слабых токов успевают за счет диффузии отойти от поверхности электрода, прежде чем большинство из

них вступит в гомогенную реакцию (2) с броматом А.

$$z_k = (D_B/5kA^\circ)^{0.5}. \quad (10)$$

Обезразмеривая пространственную координату  $z$  на указанную характерную длину  $z_k$ , получим

$$x = z/z_k. \quad (11)$$

В соответствии с выводами работы [19] следует определить индивидуальные толщины диффузионного слоя  $z_{di}$  для каждого из реагентов в соответствии с формулой (3) и соответствующие безразмерные величины  $x_{dki}$ , равные отношениям толщин диффузионного и кинетического слоев для  $i$ -го реагента:

$$x_{dKA} = z_{dA}/z_k, \quad x_{dKB} = z_{dB}/z_k, \quad x_{dKC} = z_{dC}/z_k. \quad (12)$$

Последние в соответствии с формулой (3) связаны между собой отношениями коэффициентов диффузии реагентов:

$$\begin{aligned} z_{dA} : z_{dB} : z_{dC} = x_{dKA} : x_{dKB} : x_{dKC} = \\ = D_A^{1/3} : D_B^{1/3} : D_C^{1/3}. \end{aligned} \quad (13)$$

Профили концентраций обезразмерены аналогично работе [8]

$$\begin{aligned} a(x) = A(z)/A^\circ, \quad b(x) = B(z)/B^\circ, \\ c(x) = D_C C(z)/D_B B^\circ, \quad B^\circ \equiv jz_k/FD_B. \end{aligned} \quad (14)$$

Безразмерная плотность катодного тока равна

$$J = j/J_A^{\text{lim}}, \quad J_{CA} = J_C^{\text{lim}}/J_A^{\text{lim}}, \quad J_{CA} \ll 1, \quad (15)$$

где  $J_A^{\text{lim}}$  и  $J_C^{\text{lim}}$  – предельные диффузионные токи для бромат-аниона А и брома С, равные  $J_C^{\text{lim}} = 2FD_C C^\circ/z_{dC}$ ,  $J_A^{\text{lim}} = 5FD_A A^\circ/z_{dA}$ .

Величина  $J$  ограничена сверху безразмерной величиной  $J^{\text{max}} = j^{\text{max}}/J_A^{\text{lim}}$ , которая отвечает максимальной плотности катодного тока  $j^{\text{max}}$ . Ранее было показано [6, 7], что величина тока, протекающего в системе, зависит от концентрации брома в приэлектродной области, а ситуация, когда на поверхности электрода (при  $z = x = 0$ ) гетерогенная реакция (1) протекает настолько интенсивно, что локальная концентрация брома на электроде  $c(0)$  становится равной нулю, отвечает максимальной плотности тока  $J = J^{\text{max}}$  (и  $j = j^{\text{max}}$ , соответственно) [6].

Поскольку реагент А не восстанавливается напрямую на электроде в указанном интервале потенциалов, то и толщина диффузионного слоя  $z_{dA}$  для бромат-аниона, равно как и величина  $J_A^{\text{lim}}$ , определены здесь *формально* из соображений наглядности, как это будет показано ниже при обсуждении полученных результатов.

Уравнения (5–6) с граничными условиями (8), (9) можно переписать в безразмерном виде [13]:

$$d^2a(x)/dx^2 = -(\alpha^\circ/x_{\text{dkA}}^3)x^2 da(x)/dx + (J/x_{\text{dkA}})a(x)b(x), \quad (16)$$

$$d^2b(x)/dx^2 = -(\alpha^\circ/x_{\text{dkB}}^3)x^2 db(x)/dx + a(x)b(x), \quad (17)$$

$$d^2c(x)/dx^2 = -(\alpha^\circ/x_{\text{dkC}}^3)x^2 dc(x)/dx - 0.6a(x)b(x), \quad (18)$$

где  $\alpha^\circ = 2.13$ ,

$$a(x) \rightarrow 1, b(x) \rightarrow 0, \quad (19)$$

$$c(x) \rightarrow c^\circ = FD_C c^\circ / j_{z_k} = x_{\text{dkC}} J_{\text{CA}} / 2J \text{ для } x \rightarrow \infty,$$

$$da/dx = 0, db/dx = -1, dc/dx = 1/2 \text{ для } x = 0. \quad (20)$$

В результате получим систему дифференциальных уравнений с граничными условиями для пространственных профилей концентрации основных реагентов, содержащую следующие безразмерные параметры: набор отношений толщин диффузионного и кинетического слоев для каждого из компонентов  $x_{\text{dkA}}$ ,  $x_{\text{dkB}}$  и  $x_{\text{dkC}}$ ; отношение  $J_{\text{CA}}$  для предельных диффузионных токов по бром-у и бромат-аниону ( $J_{\text{CA}} \ll 1$  при условии низкой концентрации брома по сравнению с концентрацией бромат-аниона в объеме раствора); величину безразмерной плотности тока  $J$ , выступающую в качестве дополнительного параметра для гальваностатического режима.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Настоящее исследование ставит целью получить решение поставленной выше задачи конвективно-диффузионного транспорта численными методами и сравнить результаты численных расчетов с полученными ранее в работе [13] асимптотическими решениями для основных характеристик системы – пространственных профилей концентрации основных реагентов и зависимости максимальной плотности тока  $J^{\text{max}}$  от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев для брома  $C$ ,  $x_{\text{dkC}}$ .

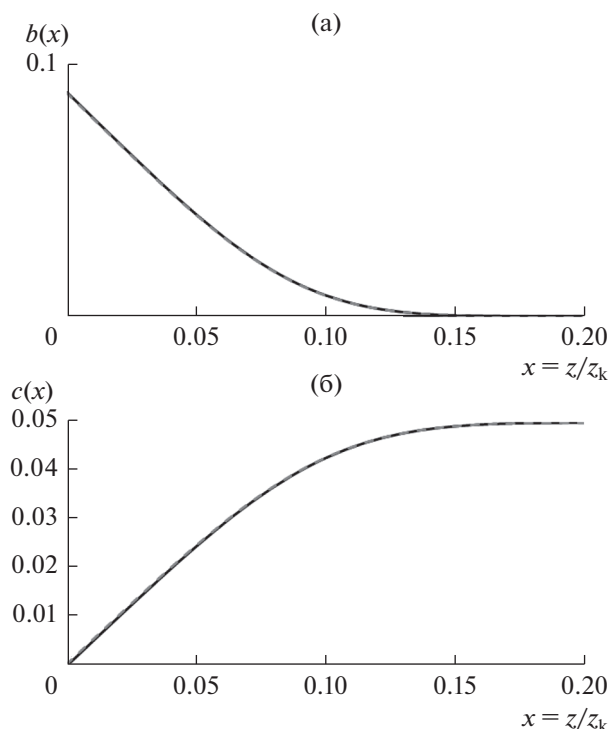
В работе [13] были получены формулы для основных характеристик системы в рамках двух асимптотических приближений: для режимов “слабого тока” и “тонкого кинетического слоя”.

Первый из режимов предполагает, что для достаточно слабого катодного тока можно пренебречь изменением концентрации бромат-аниона  $A$  в приэлектродной области, т.е. считать, что концентрация  $A$  приближенно постоянна во всех точках и равна объемному значению, т.е.  $a(x) \approx 1$ . При подстановке указанного значения  $a(x) = 1$  в

уравнения (16) система упрощается, и возможно записать асимптотические формулы для пространственных профилей концентрации основных реагентов, выражения (14а), (14с), (15а) в [13], а также сделать вывод, что для  $x_{\text{dkC}} < 1$  и для  $x_{\text{dkC}} \sim 1$  в таком приближении максимальная плотность тока  $J^{\text{max}} \sim J_{\text{CA}}$ , а для  $1 < x_{\text{dkC}} < 6$  величина  $J^{\text{max}}$  зависит от параметра  $x_{\text{dkC}}$ , но остается малой ( $J^{\text{max}} \ll 1$ ).

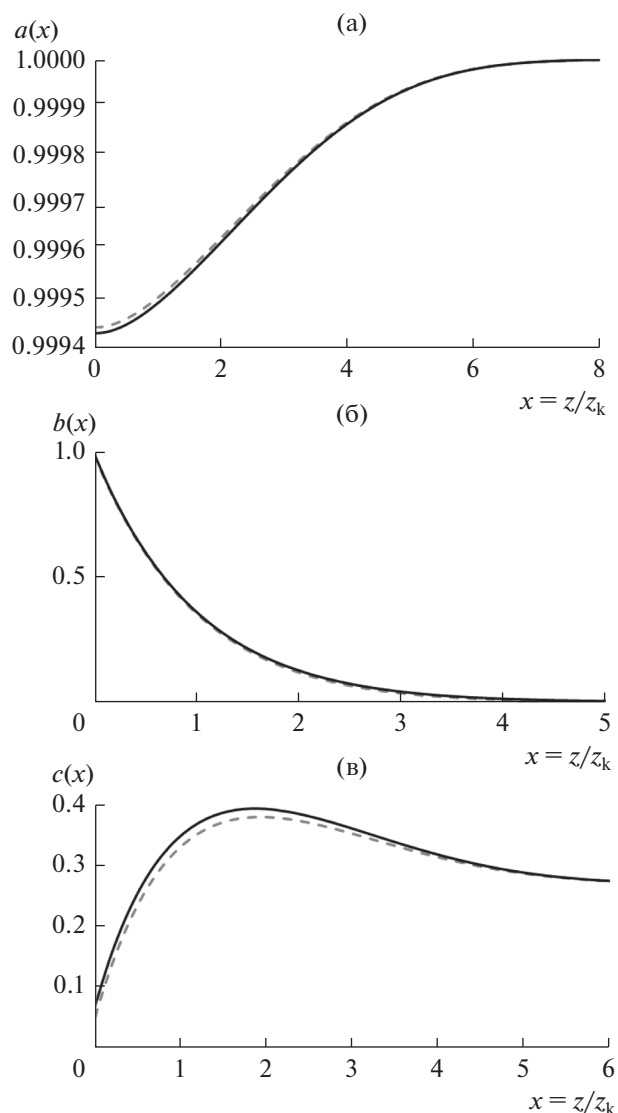
В случае, когда толщина кинетического слоя значительно превышает толщины диффузионных слоев для всех реагентов, т.е., если выполняется условие  $x_{\text{dkA}}$ ,  $x_{\text{dkB}}$ ,  $x_{\text{dkC}} \ll 1$ , асимптотические выражения для профилей концентрации  $a(x)$ ,  $b(x)$ ,  $c(x)$  принимают еще более простой вид (16с) из [13]. Сравнение численных результатов для  $a(x)$  свидетельствует о малости потребления бромат-аниона в приэлектродной области, и, следовательно, малой величине отклонения пространственного профиля концентрации бромат-аниона  $a(x)$  от соответствующего объемного значения, равного 1 ( $1 - a(0) \ll 1$ ), что отлично согласуется с аналитическими приближениями. Сравнение результатов для профилей  $b(x)$  и  $c(x)$  с выводами, полученными на основе формулы (16с) из [13] для  $x_{\text{dkC}} = 0.1$ , также показывает хорошую сходимость (рис. 1). Такое совпадение ожидаемо: максимальная величина тока  $J = J^{\text{max}} \cong J_{\text{CA}}$ , т.е. очень мала, что свидетельствует о чрезвычайно малом потреблении реагента  $A$  в ходе гомогенной реакции (2).

Концентрация брома  $C$  при приближении к поверхности электрода демонстрирует квазилинейный спад, тогда как концентрация бромид-аниона  $B$ , наоборот, квазилинейный рост на масштабах толщины диффузионного слоя  $x_{\text{dkC}}$  или  $x_{\text{dkB}}$ . Такое поведение близко к зависимости, выведенной Левичем [12] для окислительно-восстановительного процесса на поверхности электрода за счет редокс-пары бром/бромид, т.е. отвечает ситуации, когда бромат-анион  $A$  практически не участвует химических превращениях в ходе реакции (2) в приэлектродной области из-за очень малой концентрации бромида  $B$ , образовавшегося из брома  $C$ . Нулевая концентрация брома на поверхности электрода показывает, что в данном случае величину катодного тока лимитирует диффузионный перенос брома из объема раствора, а величина этого тока (в безразмерных единицах), которая соответствует максимальной катодной плотности тока в системе  $J = J^{\text{max}}$ , равна предельной диффузионной плотности тока брома, т.е.  $J_{\text{CA}}$ . Из-за усиления влияния конвекции при удалении от поверхности электрода наблюдается отклонение от линейной зависимости на расстояниях, сопоставимых с толщиной диффузионного слоя как для реагента  $B$ , так и для  $C$ .



**Рис. 1.** Безразмерные пространственные профили концентрации для бромид-аниона  $b(x)$  и брома  $c(x)$  для  $x_{dkC} = 0.1$ . Параметры  $x_{dkB} = 0.09$ ,  $x_{dkA} = 0.11$  рассчитаны по формуле (13), где  $D_A = 1.48 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $D_B = 2.08 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  [20],  $D_C = 1.18 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  [21]. Сплошные кривые рассчитаны аналитически в рамках приближения “слабого тока” для достаточно толстого кинетического слоя согласно (16с) из [13], штриховые кривые – результат численного решения системы уравнений (16), (17), (18). Расчеты проведены для максимального тока  $J^{\max} = J_{CA} = 10^{-4}$ .

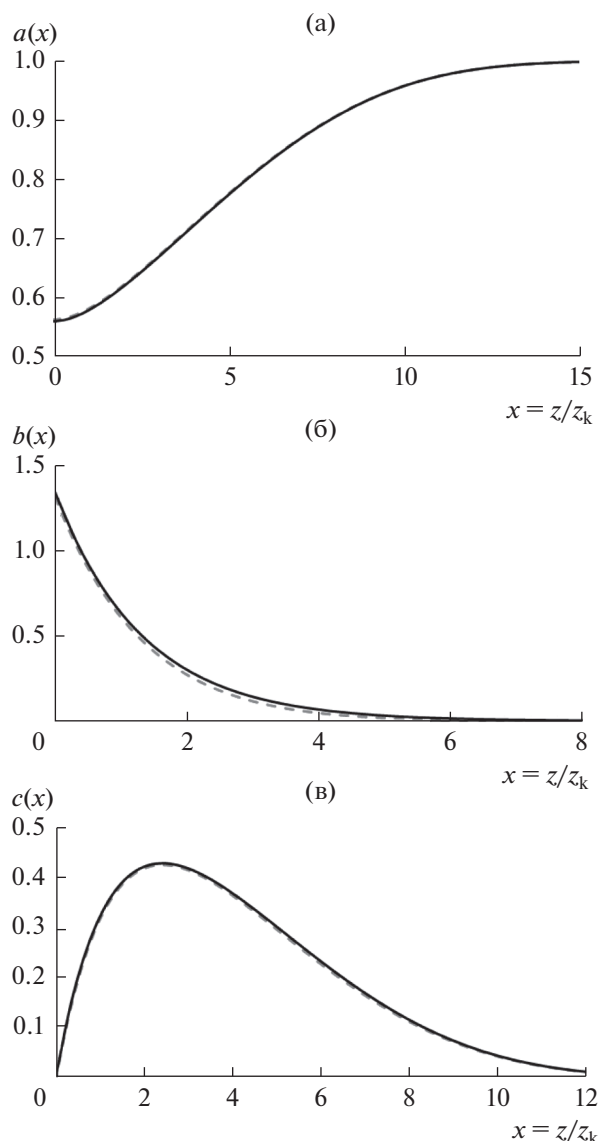
При увеличении толщины диффузионного слоя по сравнению с толщиной кинетического (увеличении параметра  $x_{dkC}$ ) растет и величина максимального тока  $J^{\max}$ , так как все большее количество бромид-анионов В успевает прореагировать с бромат-анионами А по реакции (2) в ходе диффузионного транспорта в приэлектродной области, что приводит к увеличению потребления А и, как следствие, отклонению профиля  $a(x)$  от 1, т.е. его объемного значения при приближении к поверхности электрода (рис. 2а). Тем не менее, даже для случая, когда толщина диффузионного слоя в несколько раз превышает толщину кинетического ( $x_{dkC} = 4$ ), формула (14с) предсказывает, что условие  $c(0) = 0$ , отвечающее максимальному току  $J^{\max}$ , достигается уже при слабом токе  $J = J^{\max} = 9 J_{CA}$ , т.е. ток в системе можно еще считать слабым и использовать формулы для “режима слабого тока”. Из согласия численных и аналитических кривых, представленных на рис. 2,



**Рис. 2.** Безразмерные пространственные профили концентрации для бромат-аниона  $a(x)$ , бромид-аниона  $b(x)$  и брома  $c(x)$  при  $x_{dkC} = 4.0$ . Сплошные кривые рассчитаны в рамках приближения “слабого тока” для достаточно тонкого кинетического слоя согласно формулам (17а), (18б) из [13], штриховые кривые – результат численного решения системы уравнений (16), (17), (18). Расчеты проведены для тока  $J = 7 \times 10^{-4}$ ,  $J_{CA} = 10^{-4}$ .

можно сделать вывод, что приближение слабых токов [13] с хорошей точностью (отклонение между численными и аналитическими результатами не превышает 5%) воспроизводит численное решение даже для случая, когда  $J$  превышает  $J_{CA}$  практически на порядок (рис. 2 отвечает случаю  $J = 7 J_{CA}$ ).

Для  $x_{dkC} \gg 1$  в работе [13] методом срачивания асимптотических приближений получены асимптотические формулы (21f) и (21h) для случая



**Рис. 3.** Безразмерные пространственные профили концентрации для бромат-аниона  $a(x)$ , бромид-аниона  $b(x)$  и брома  $c(x)$  при  $x_{dkc} = 8.0$ . Сплошные кривые рассчитаны аналитически в рамках приближения “тонкого кинетического слоя” согласно (21f) и (21h) из [13], штриховые кривые – результат численного решения системы уравнений (16), (17), (18). Расчеты проведены для максимального тока  $J^{\max} = 0.5$ ,  $J_{CA} = 10^{-4}$ .

“тонкого кинетического слоя”, в рамках которого концентрацию бромат-аниона внутри кинетического слоя можно считать постоянной и равной  $a(0)$ . При значениях параметра  $x_{dkc}$ , меньших его критического значения, равного 6, толщина кинетического слоя в безразмерных единицах  $x_{kj}$  практически равна ее значению для слабых токов, т.е. 1, что сводит общие формулы (21f), (21h) к формулам (17a), (18b). Соответствующие резуль-

таты для профилей концентраций уже были показаны на рис. 2.

На рис. 3 представлено сравнение пространственных профилей концентрации  $a(x)$ ,  $b(x)$  и  $c(x)$  для А, В- и С-реагентов, соответственно, построенных аналитически по формулам (21f) и (21h) с результатами численного моделирования для значения параметра  $x_{dkc}$ , равного 8 (т.е., превышающего критическое значение 6) для случая максимального тока  $J^{\max} = 0.5$ . Потребление бромат-аниона в приэлектродной области в ходе реакции (2) становится в этом случае большим и приводит к значительному градиенту концентрации профиля  $a(x)$  в приэлектродной области (рис. 3а).

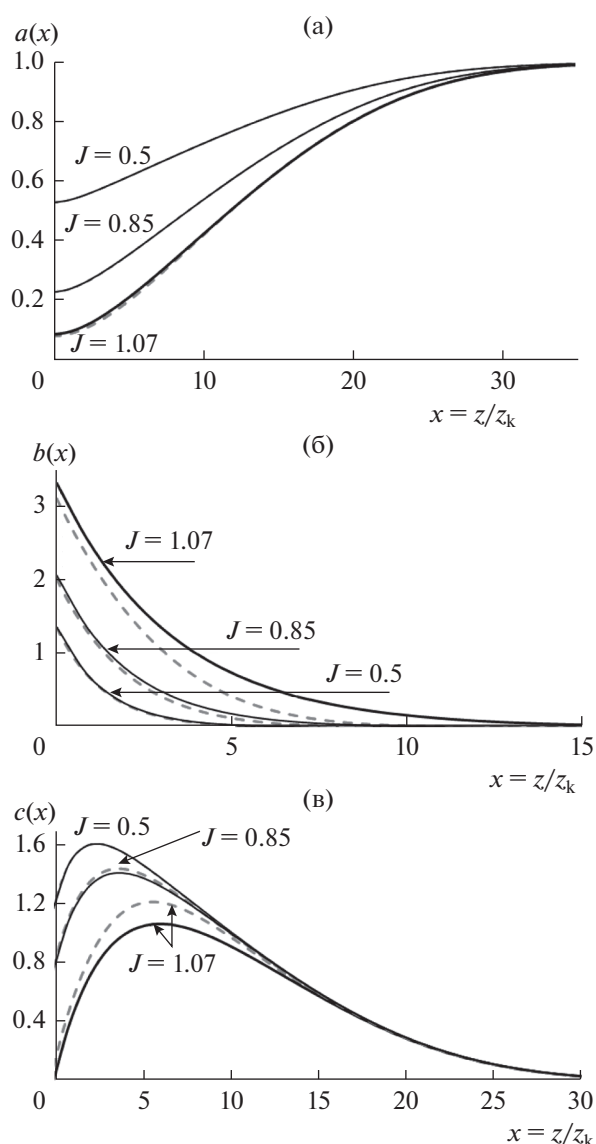
В результате реализации автокаталитического цикла (1)–(2) происходит интенсивное (сопоставимое с величиной  $a(0)$ ) накопление компонентов редокс-пары в приэлектродной области, о чем свидетельствует немонотонное поведение профиля концентрации  $c(x)$  для брома С с максимумом в приэлектродной области (рис. 3в): при утонении кинетического слоя ( $x_{dkc} > 6$ ) бром С, образованный в результате реакции (2) **в основном** диффундирует обратно к электроду, а лишь **небольшая** его **часть** (около 1/6) уходит в объем раствора. Концентрационный профиль  $b(x)$  для бромида В демонстрирует близкий к экспоненциальному рост при приближении к поверхности электрода (рис. 3б), но в отличие от случая  $x_{dkc} < 6$ , величина  $b(0)$  становится больше 1, что также является следствием сопоставимого с величиной  $a(0)$  накопления компонентов редокс пары.

Из согласия аналитических и численных результатов можно сделать вывод, что предложенный аналитический подход адекватно описывает указанные выше особенности поведения профилей концентраций основных реагентов и хорошо воспроизводит численные результаты, когда толщина диффузионного слоя становится гораздо больше толщины кинетического слоя, в частности когда их отношение  $x_{dkc}$  превышает его критическое значение, равное 6. Заметим, что в этом случае максимальный ток  $J^{\max}$  становится сопоставимым с предельным диффузионным током бромат-иона  $j_A^{\lim}$ , т.е. в безразмерных величинах  $J^{\max}$  порядка 1, а толщины диффузионных слоев для компонентов  $z_{di}$  начинают зависеть от величины проходящего тока  $J$ . Как видно из рис. 3, даже при максимальной плотности тока это изменение распределения концентраций адекватно описывается приближенными аналитическими формулами для “режима тонкого кинетического слоя”.

Однако при еще более высоких значениях  $x_{dkc}$ , когда безразмерный максимальный ток приближается к своей верхней границе (равной 1.2), ана-

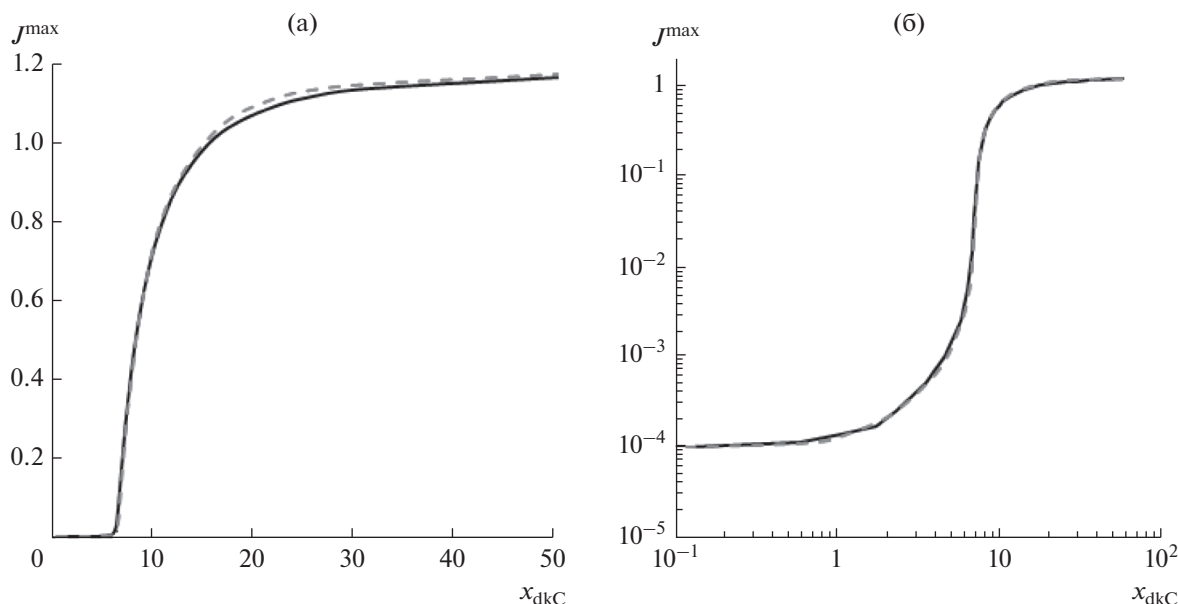
литические предсказания, основанные на приближении тонкого кинетического слоя", показывают отклонение от численных результатов при прохождении очень сильного тока, близкого к максимальному (рис. 4). Причиной отклонения является нарушение условия постоянства профиля концентрации  $a(x) = a(0)$  для бромат-аниона А внутри тонкого кинетического слоя, которое наблюдается с увеличением параметра  $x_{dkc}$ . Для  $x_{dkc} \gg 6$  максимальная плотность катодного тока  $J^{max}$  приближается к 1.2, что отвечает большой величине размерной максимальной плотности тока  $j^{max} \cong 1.2 j_A^{lim}$ . Потребление бромат-аниона А в приэлектродной области в ходе реакции (2) настолько увеличивается, что концентрация А вблизи электрода  $a(0)$  падает до столь малой величины, что даже небольшое (по сравнению с 1) ее изменение внутри тонкого кинетического слоя становится сначала сопоставимым с абсолютным значением  $a(0)$ , а при дальнейшем увеличении  $x_{dkc}$  — много большим, чем  $a(0)$ . При этом аналитические выражения для профилей концентраций, выведенные в "приближении тонкого кинетического слоя", начинают все более отличаться от корректных (полученных численным интегрированием, см. ниже), поскольку величина  $a(x)$  существенно изменяется по сравнению с  $a(0)$  внутри кинетического слоя — несмотря на малую толщину этого слоя по сравнению с диффузионным. В таком случае система может быть описана аналитическими формулами, выведенными в рамках приближения "сильных токов" [22], когда реакция (2) из-за отсутствия бромат-аниона А вблизи поверхности электрода прекращается, и образуется тонкая реакционная зона, отодвинутая от поверхности электрода, внутри которой локализована гомогенная реакция пропорционирования (2).

Численные расчеты подтверждают нарушение условия постоянства профиля концентрации  $a(x) = a(0)$  для достаточно больших  $x_{dkc}$  (например,  $x_{dkc} = 20$ ), что приводит к росту расхождения между численными и аналитическими расчетами для пространственных профилей концентраций основных реагентов с увеличением величины плотности тока  $J$  (рис. 4). Так, при фиксированном значении  $x_{dkc} = 20$  для предельного тока  $J = J^{max} = 1.07$  величина  $a(0)$  достаточно мала — не превышает 0.1, тогда как максимальное отклонение аналитических предсказаний распределений концентраций от численных результатов составляет около 7%. В то же время для значения плотности тока  $J$  меньшего, чем максимальное, например,  $J = 0.8 J^{max} = 0.85$ , которой соответствует величина  $a(0) \approx 0.2$ , относительное отклонение аналитических профилей концентрации по сравнению с численными результатами уже не превышает 2% (рис. 4).



**Рис. 4.** Безразмерные пространственные профили концентрации для бромат-аниона  $a(x)$ , бромид-аниона  $b(x)$  и брома  $c(x)$  при  $x_{dkc} = 20.0$ . Сплошные кривые рассчитаны аналитически в рамках приближения "тонкого кинетического слоя" согласно (21f) и (21h) из [13], штриховые кривые — результат численного решения системы уравнений (16), (17), (18). Расчеты проведены для фиксированной величины  $J_{CA} = 10^{-4}$  и различных величин плотности тока  $J$ : максимальной плотности тока  $J = J^{max} = 1.07$ ;  $J \approx 0.8 J^{max} = 0.85$ ;  $J \approx 0.5 J^{max} = 0.5$ .

Численные результаты для зависимости безразмерной максимальной плотности катодного тока  $J^{max}$  от параметра  $x_{dkc}$ , т.е. отношения толщин диффузионного и кинетического слоев для брома С представлены на рис. 5. Соответствующая аналитическая кривая на рис. 5 построена



**Рис. 5.** Зависимость безразмерной максимальной плотности катодного тока  $J^{\max}$  от параметра  $x_{dkC}$ , т.е. от отношения толщин диффузионного и кинетического слоев для брома при  $J_{CA} = 10^{-4}$ . Сплошные кривые рассчитаны аналитически для  $x_{dkC} < 1$  по формуле (16e) из [13] и формуле (21) данной работы,  $1 < x_{dkC} < 3$  в рамках приближения “слабого тока”, формула (19) из [13], и  $x_{dkC} > 3$  в рамках приближения “тонкого кинетического слоя”, формулы (21j) и (21k) из [13]; штриховые кривые – результат численного решения системы уравнений (16), (17), (18).

интерполяцией выведенных в работе [13] приближений:

- для  $x_{dkC} < 0.5$  использована формула (16e) из [13],

- для  $0.5 < x_{dkC} < 1$  величину  $J^{\max}$  можно получить, подставляя условие  $c(0) = 0$  в (15a) из [13]

$$J^{\max} = J_{CA}^* (1 - 1.2I_2(0, x_{dkC})/x_{dkC})^{-1}, \quad (21)$$

- для  $1 < x_{dkC} < 3$  использована формула (19) из [13], основанная на приближении “слабого тока”,

- для  $x_{dkC} > 3$  – формулы (21j) и (21k) из [13], выведенные в приближении “тонкого кинетического слоя”.

Совпадение численных и аналитических результатов на рис. 5 позволяет рассматривать предложенные в [13] аналитические подходы для оценки максимальной плотности тока в системе не только на качественном, но и количественном уровне, не прибегая к численным расчетам. Отметим, что аналитическое выражение для максимального тока, выведенное в “приближении тонкого кинетического слоя”, очень хорошо (отклонение не превышает 2%) воспроизводит данные численного интегрирования в области даже очень больших значений параметра  $x_{dkC}$ , когда наблюдается уже значительное расхождение для профилей концентраций (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены численные решения для задачи конвективно-диффузионного транспорта реагентов при электровосстановлении бромат-аниона на равнодоступной поверхности вращающегося дискового электрода в стационарных условиях в случае избытка протонов. Полученные численными методами профили концентраций основных реагентов (бромат-аниона А, бромид-аниона В и брома С) хорошо согласуются с аналитическими формулами для того же набора уравнений конвективно-диффузионного транспорта, выведенными ранее в работе [13], в рамках областей применимости соответствующих аналитических приближений, перекрывающих основные области изменения задаваемых параметров системы (кроме очень больших значений параметра  $x_{dkC}$ ). Такое согласие результатов позволяет использовать предложенный в [13] аналитический подход для оценки основных характеристик системы не только на качественном, но и количественном уровне, не прибегая к численным расчетам. В частности, продемонстрировано прекрасное совпадение аналитических предсказаний и результатов численного анализа для величины максимальной катодной плотности тока  $J^{\max}$  в зависимости от ключевого параметра системы – отношения толщин диффузионного и кинетического слоев для брома С (параметра  $x_{dkC}$ ). Разработанный в рамках данной работы алгоритм численного расчета может быть



использован для численного анализа более сложных электрохимических систем, подобных представленной в работе.

Сравнение решений уравнений конвективно-диффузионного транспорта и их приближенных вариантов (модели “неподвижного слоя Нернста” [6, 8] и “Обобщенной модели слоя Нернста” [19]) было дано в работе [13], где было продемонстрировано, что при существенном различии коэффициентов диффузии компонентов (в частности, уже при различии в 2 раза) невозможно выбрать единую толщину “неподвижного слоя Нернста”  $z_d$  так, чтобы полученные таким образом профили всех концентраций воспроизводили бы результаты конвективно-диффузионной теории хотя бы внутри кинетического слоя. Напротив, “Обобщенная модель слоя Нернста”, позволяющая выбирать индивидуальную толщину диффузионного слоя  $z_{di}$  для каждого компонента  $i$  (по формуле Левича), хорошо воспроизводит как профили всех концентраций во внутренней части диффузионного слоя. По очевидной причине обе модели не могут воспроизвести плавного вывода концентраций на их значения в объеме раствора.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0150 от 26.09.2017 г. (УИС RFMEFI57417X0150).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolmachev, Y.V., Piatkivskiy, 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, p. 2711.
2. Толмачев, Ю.В., Воротынцев, М.А. Топливные элементы с химически регенерируемыми редокс-катодами. *Электрохимия*. 2014. Т. 50, С. 451. [Tolmachev, Yu. V. and Vorotyntsev, M. A., Fuel Cells with Chemically Regenerative Redox Cathodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 50, p. 403–411.]
3. Tanaka, Y., *Chapter in Ion exchange membranes. Fundamentals and applications*. (Second Edition), Elsevier B.V., 2015.
4. Трушкина, О.А., Федорович, Н.В., Ботухова, Г.Н. Скрытые предельные токи при восстановлении анионов второй группы. *Электрохимия*. 1995. Т. 32. С. 832. [Trushkina, O.A., Fedorovich, N.V., and Botuchova G.N., Hidden limiting currents for electroreduction of the second group anions, *Russ. J. Electrochem.*, 1995, vol. 32, p. 857.]
5. Skunik, M. and Kulesza, P.J., Phosphomolybdate-modified multi-walled carbon nanotubes as effective mediating systems for electrocatalytic reduction of bromate, *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 631, p. 153.
6. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Y.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.
7. 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, doi 10.1515/pac-2017-0306
8. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А. Электровосстановление бромат-аниона на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное исследование процессов ионного транспорта и реакции конпропорционирования. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 1039. [Antipov, A.E. and Vorotyntsev, M.A., Bromate anion electroreduction on inactive RDE under steady-state conditions. Numerical study of ion transport processes and comproportionation reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 925.]
9. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А., Толмачев, Ю.В., и др. Электровосстановление бромат-аниона в кислых растворах на неактивном ВДЭ в стационарных условиях. Численное моделирование процесса в условиях избытка бромат-аниона по сравнению с протонами. *Доклады Академии наук*. 2016. Т. 468. С. 37. [Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Tolmachev, Y.V., et al., Electroreduction of bromate anion in acidic solutions at the inactive rotating disc electrode under steady-state conditions: Numerical modeling of the process with bromate anions being in excess compared to protons, *Doklady Physical Chemistry*, 2016, vol. 468, p. 141.]
10. Nernst, W., Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, *Z. Phys. Chem.*, 1904, vol. 47, p. 52.
11. Nernst, W. and Merriam, E.S., Zur Theorie des Reststroms, *Z. Phys. Chem.*, 1905, vol. 53, p. 235.
12. Левич, В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
13. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theory of steady-state convective-diffusion transport, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 246, p. 1217.
14. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А. Восстановление бромат-аниона на ВДЭ в стационарных условиях при избытке протонов: численное решение уравнений конвективной диффузии при одинаковых коэффициентах диффузии компонентов. *Электрохимия*. 2017. Т. 54. С. 72. [Antipov, A.E. and Vorotyntsev, M.A., Bromate anion electroreduction on RDE under steady state conditions in excess of protons: numerical solution of the convection-diffusion equations with equal diffusion coefficients of components, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 54, p. 62.]
15. Cortes, C.E.S. and Faria, R.B., Revisiting the kinetics and mechanism of bromate-bromide reaction, *J. Brazilian Chem. Soc.*, 2001, vol. 12, p. 775.

16. Cortes, C.E.S. and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of bromate-bromide reaction catalyzed by acetate, *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, p. 1395.
17. Schmitz, G., Kinetics of the bromate-bromide reaction at high bromide concentrations, *Intern. J. Chem. Kinet.*, 2007, vol. 39, p. 1721.
18. Pugh, W., The stability of bromic acid and its use for the determination of bromide in bromates and in chlorides, *Trans. R. Soc. S. Afr.*, 1932, vol. 20, p. 327.
19. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Reduction of bromate anion via autocatalytic redox-mediation by  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  redox couple. Theory for stationary 1D regime. Effect of different Nernst layer thicknesses for reactants, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 779, p. 146.
20. Bruno, T.J. and Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition, ed. W.M. Haynes, CRC Press, Boca Raton, FL, 2015.
21. Cussler, E.L., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, second ed. Cambridge University Press, New York, 1997.
22. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А. Максимальная плотность тока при восстановлении бромат-аниона на вращающемся дисковом электроде: асимптотическое поведение при больших толщинах диффузионного слоя. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 214. [Antipov, A.E. and Vorotyntsev, M.A., Maximum current density for bromate anion electroreduction on RDE: asymptotic behavior for large diffusion layer thicknesses, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, In press.]