

УДК 544.6

СМЕСЬ ФОСФОРНО-ВАНАДИЕВО-МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КАТОДНЫЙ РЕДОКС-МЕДИАТОР ГИБРИДНОГО ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2022 г. Л. З. Абунаева^{а, *}, Е. А. Рубан^б, М. А. Мячина^а, П. А. Локтионов^{а, б}, Д. Э. Вераксо^а,
А. А. Пустовалова^а, М. М. Петров^а, Д. В. Конев^{б, **}, Н. Н. Гаврилова^а, А. Е. Антипов^а

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

^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: abunaeva_lily@mail.ru

**e-mail: dkfrvzh@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 07.04.2022 г.

Водородно-воздушный топливный элемент (ТЭ) — это один из самых перспективных видов химических источников тока с широким кругом применений. Однако для проведения целевой реакции с катодной стороны ТЭ требуется использование дорогостоящих катализаторов платиновой группы, что значительно повышает стоимость установки. Один из способов обойти эти ограничения — это применение молекул редокс-медиаторов, которые могут электрохимически восстанавливаться без значительных перенапряжений на поверхности катодов без каталитических слоев, а потом химически окисляться кислородом в объеме отдельного реактора. В данной работе была синтезирована смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот и оценены перспективы ее использования в качестве редокс-медиатора с катодной стороны водородно-воздушного топливного элемента. Редокс-поведение смеси было систематически исследовано путем анализа циклических вольтамперограмм, полученных при различных рН и скоростях развертки потенциала. Далее смесь была испытана в качестве католита разрядной ячейки гибридного источника тока, сочетающего принципы H_2/O_2 топливного элемента и ванадиевой проточной редокс-батареи. Разрядная мощность такой ячейки при температурах 25 и 50°C составила 30.3 и 34.9 мВт/см² соответственно. Кроме того, была оценена возможность регенерации редокс-медиатора кислородом. Максимальный ток регенерации достигал 0.7 А. Совокупность полученных данных показывает перспективность использования синтезированной смеси в качестве редокс-медиатора гибридного ТЭ.

Ключевые слова: топливный элемент, редокс-медиатор, редокс-регенерируемый катод, полиоксометаллат, проточная редокс-батарея, гибридный источник тока

DOI: 10.31857/S0424857022100036

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксометаллаты (ПОМ) это класс неорганических соединений, представляющих собой полианионы сложной геометрии, включающие в себя атомы переходных металлов [1]. Многообразие структур, а также широкие возможности модификации позволяют подбирать и получать соединения с требуемыми свойствами.

Гидролиз анионов некоторых металлов (например, молибдена, вольфрама, ванадия) в высших степенях окисления приводит к образованию многоядерных анионов (конденсированными ПОМ), называемых изополианионами. Структура соединений представлена тетраэдрами и октаэдрами, расположенными таким образом, что изополиа-

нион теряет способность гидролизироваться. Однако внутри трехмерной структуры остаются пустоты, в которые возможно включение посторонних атомов с образованием гетерополианионов. Соотношение числа ионов металла полианиона и ионов гетерополиатомов, а также их взаимное расположение определяют конкретные виды структур ПОМ. В настоящее время к отдельно выделенным относятся структуры Кеггина $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$, структуры Доусона (производные от структур Кеггина) $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$, структуры Андерсона $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{3-}$, где X — гетероатом, М — включенный атом, называемый аддентом, О — кислород [1, 2]. Соединения перечисленных типов представляют большой интерес из-за их высокой растворимости (в том числе в

органических растворителях), термической стабильности, большой вариативности состава, а также особенностей окислительно-восстановительных свойств.

Особенным вниманием пользуются соединения со структурой Кеггина и их производные в силу их высокой устойчивости, обусловленной особенностями геометрии, защищающей гетероатом от внешнего воздействия. Высокоорганизованная система представляет собой соединение четырех фрагментов $[M_3O_{10}]$, связанных между собой гетероатомом, занимающим центральное положение. В роли гетероатома может выступать порядка 50 элементов [1]. Свойства гетероатома влияют на взаимное расположение фрагментов системы за счет влияния на характеристики связи М–О. Соединения со структурой Кеггина демонстрируют высокую кислотность по Бренстеду, хорошие каталитические и сокаталитические свойства [2]. Благодаря этому возможно их применение в топливных элементах.

Существует множество работ, посвященных изучению ПОМ типа Кеггина в роли модифицирующих добавок для каталитических покрытий катодов ТЭ [3–6]. ПОМ типа Кеггина склонны к необратимой адсорбции на поверхности углеродных материалов и металлов [7]. Поэтому модифицирование электродов на основе углеродных материалов производится различными методами, включающими сложные технологии нанесения наночастиц и создания композитов, что позволяет добиться не только уменьшения загрузки драгоценных металлов, но и увеличения каталитической активности электродных материалов, а следовательно, и удельной мощности топливных элементов. Например, введение $H_5PV_2Mo_{10}O_4$ в катализатор Pt/C с образованием композитного электрода приводит к увеличению удельной мощности топливного элемента в десятки раз [4].

Кроме этого ряд работ посвящен изучению модификации катионообменных мембран [8–12]. Введение гетерополикислот в структуру материала позволяет значительно улучшить его химическую стабильность при рабочих температурах ТЭ, повысить протонную проводимость, а также поддерживать влагосодержание в мембране.

Наконец благодаря структуре ПОМ, обеспечивающей высокую скорость редокс-реакций, их можно применять в качестве жидких химически-регенерируемых медиаторов кислородной реакции в водородно-воздушном топливном элементе [13]. В отличие от примеров выше, где ПОМ используются как сокаталлизаторы непосредственно на поверхности электрода, здесь они в жидкой фазе обеспечивают преобразование прямой каталитической реакции восстановления кислорода на катоде в опосредованную: на поверхности катода происходит гетерогенная реак-

ция восстановления ПОМ, а в объеме раствора – гомогенная реакция обратного окисления ПОМ кислородом. Такой подход позволяет отказаться от дорогостоящего катализатора, значительно снижая стоимость установки и разрывая зависимость ее характеристик от состояния каталитического слоя. По этим причинам подход считается перспективным, несмотря на сопутствующие осложнения в конструкции топливного элемента и фактическое преобразование его в гибридный источник тока, сочетающий в своей конструкции принципы топливного элемента и проточной редокс-батареи [14].

Существует ряд требований к потенциальному редокс-медиатору: высокая растворимость, стабильность в широком диапазоне pH, химическая стабильность различных редокс-форм, большая скорость реакции регенерации, а также доступность. Формулирование четких требований к составу соединения затруднены их большим разнообразием и малым числом исследований в данном направлении.

Известно об исследовании ванадий-замещенных фосфорно-молибденовых гетерополикислот состава $H_{3+n+2m}PmO_{12-n-m}V_n^V V_m^{IV} O_{40}$, $1 \leq n \leq 4$ и $0 \leq m \leq 4$ (ФМ-ПОМ). В работе [15] было изучено электрохимическое поведение коммерческих $H_3PmO_{12}O_{40}$, $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$, $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ при разных температурах и показано, что наибольшие перспективы в качестве католита гибридного топливного элемента проявляет $H_6PV_3Mo_9O_{40}$. В работе [16] была синтезирована смесь, содержащая $H_3PV_3Mo_9O_{40}$, $H_7PV_4Mo_8O_{40}$ и свободный V^{+5} , которая была испытана в качестве католита редокс-медиаторного H_2/O_2 топливного элемента при температуре 80°C. Была охарактеризована скорость процесса регенерации, а также изучено влияние средней степени окисления ванадия в составе ПОМ на мощностные характеристики ТЭ.

Данная работа посвящена систематическому исследованию свойств редокс-медиатора гибридного топливного элемента на основе ФМ-ПОМ, которым ранее не было уделено должное внимание. Проведена серия синтезов, полученные соединения охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при различных pH, что позволяет оценить обратимость протекающих редокс-реакций. Также представлены результаты испытаний в опытном топливном элементе гибридного типа с жидким катодным и газовым анодным контурами при повышенной и комнатной температурах, оценен ток регенерации и удельная мощность. Дополнительные исследования, проведенные при комнатной температуре, позволяют более реалистично оценить возможность использования редокс-медиаторов на основе ПОМ в гибридных устройствах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез католита

Синтез 0.3 М ФМ-ПОМ проводился в соответствии с патентом [17]. В трехгорлую колбу 250 мл, оборудованную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, поочередно при перемешивании загружалась ортофосфорная кислота (H_3PO_4 , “ч.”, Химмед, массовая концентрация 85%), пентаоксид ванадия (V_2O_5 , 99.6%, Sigma-Aldrich) и тридистиллированная вода. В полученную суспензию одной навеской вводилась молибденовая пудра (Mo, “ч.”, Химмед), затем смесь нагревалась до кипения (100°C) и выдерживалась в течение часа до приобретения темно-синего цвета. Затем система охлаждалась до 80°C и при поддержании данной температуры через герметично подсоединенную трубку в течение 8 ч осуществлялся барботаж газообразным кислородом при перемешивании. Барботаж проводили до перехода соединения в полностью окисленную форму, который диагностировали по изменению цвета до насыщенного оранжево-желтого. После завершения барботажа и остывания продукт отфильтровывался на стеклянном фильтре и разбавлялся в мерной колбе до заданной концентрации путем доведения до метки тридистиллированной водой. Контроль концентрации проводился путем сравнения измеренной плотности с калибровочной кривой из литературных источников [16]. Плотность полученного образца составила 1.365 г/см^3 при 20°C . В соответствии с исходной методикой концентрации 0.3 М соответствует плотность раствора 1.369 г/см^3 при 20°C . В результате синтеза получен продукт состава $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$, содержащий примесь свободных VO_2^+ -ионов, не включенных в состав ПОМ.

Исследование

физико-химических свойств католита

Исследование электрохимических свойств методом ЦВА проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре (25°C) в экранированной от внешних электромагнитных полей клетке Фарадея. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод (диск, диаметр 3 мм), вспомогательный электрод выполнен из платины, электрод сравнения Ag/AgCl (3.5 М KCl). Измерение проводилось в инертной среде с использованием линии Шленка в нескольких фоновых электролитах: серной кислоте (0.1 М, приготовление из серной кислоты, H_2SO_4 , “х. ч.”, СигмаТек, массовая концентрация 95%), ортофосфорной кислоте (0.1 М), универсальной буферной смеси (рН 1.81–4.35) [18]. Концентрация ПОМ во всех измерения составила

1 ммоль/л, диапазон напряжений 0.2–0.8 В, скорости развертки от 25 до 1000 мВ/с.

Испытания гибридного топливного элемента

Мембранно-электродный блок для испытания синтезированного католита включал мембрану Nafion 211 с активной площадью 4 см^2 . Катодная сторона представлена электродом из 3 листов углеродной бумаги Sigracet 39AA (активная площадь 4 см^2) и токосъемной пластины из графита (3 мм). Анодная сторона представлена комбинированным электродом, включающим 1 лист бумаги Freudenberg H24C8 с нанесенным катализатором Pt/C (1 мг Pt/см^2) и 2 листа Sigracet 39AA, и токосъемными пластинами из уплотненной графитовой фольги (1 мм). В ячейке реализовано проточное поле типа серпантин. Принцип изготовления и сборки аналогичен методике, представленной в [19].

Электровосстановление раствора ПОМ проводилось в гальваностатическом режиме. На катод подавался раствор, предварительно нагретый до 80°C (скорость подачи 100 мл/мин). На анод непрерывно подавался увлажненный водород (5 л/ч). В процессе нагревания регистрировались величины напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки.

Регенерация осуществлялась химически за счет воздействия газообразного кислорода. Для этого проводилось электровосстановление католита при 25°C , при 0.4 В вплоть до снижения тока до стационарного значения, после которого раствор нагревался до 80°C и барботировался газообразным кислородом при непрерывной циркуляции через катодный полуэлемент. Параллельно производилась непрерывная регистрация НРЦ ячейки.

Поляризационные кривые регистрировались при помощи линейной развертки напряжения от НРЦ до 5 мВ со скоростью развертки 20 мВ/с при непрерывной подаче электроактивных сред.

Во всех экспериментах использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N FRA (Metrohm, Нидерланды).

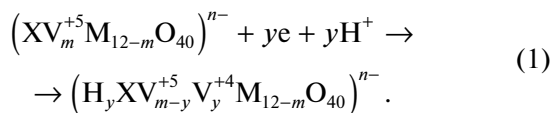
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ЦВА

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы для синтезированного ФМ-ПОМ, полученные при различных значениях рН в интервале от 0.7 до 4.35.

Большинство полученных зависимостей (кривые 1, 2, 6, 5) имеют схожий вид. Так, на кривой 1 наблюдается пара хорошо разрешенных редокс-пиков: пик восстановления расположен в области 340 мВ, а пик окисления — 450 мВ. Формальный

потенциал данной пары редокс-пиков $E_{1/2} = 395$ мВ отн. Ag/AgCl-электрода сравнения, что в пересчете на шкалу стандартного водородного электрода (СВЭ) дает $E_{1/2} = 600$ мВ. Эта пара пиков соответствует редокс-превращению V^{+4}/V^{+5} атомов ванадия в составе молекул ФМ-ПОМ, протекающего в соответствии с уравнением:



Формальный потенциал этой пары значительно смещен относительно стандартного потенциала редокс-пары V^{+4}/V^{+5} из-за пониженного pH исследуемого раствора (для кривой 1 – это 1.81), а также того факта, что электроактивные атомы ванадия включены в сложную структуру молекулы ПОМ. Аналогичное смещение наблюдалось, например, и для 0.1 М $H_6PV_3Mo_9O_{40}$ [15]. Также необходимо отметить, что величина пика восстановления для кривой 1 примерно в два раза превышает пик окисления. Это может свидетельствовать о том, что исследуемая реакция протекает по механизму, сочетающему электрохимическую и химическую стадии (ЕС-механизм), т.е. молекула ПОМ, содержащая окисленную форму ванадия V^{+5} вступает не только в фарадеевскую реакцию восстановления, но и в постороннюю реакцию окисления.

Как видно из рис. 1, с повышением pH ЦВА зависимости претерпевают изменения: редокс-пики смещаются в катодную область. При этом зависимость формального потенциала редокс-перехода ФМ-ПОМ от величины pH в исследованном диапазоне носит линейный характер, и с уменьшением pH на единицу величина $E_{1/2}$ в среднем уменьшается на 44 мВ, что хорошо сочетается с уравнением (1), в соответствии с которым в каждую редокс-реакцию вовлечено одновременно x электронов и x протонов H^+ .

Наконец, с увеличением pH наблюдается не только смещение редокс-пиков, но с преодолением определенного предела по значениям – еще и изменение характера зависимости. Так, на кривой 3 (pH 3.29) уже не разрешается пик восстановления и практически неразличим пик окисления, а на кривой 4 (pH 4.35) уже полностью отсутствуют какие-либо редокс-пики. Это может объясняться не только смещением положения пиков с изменением pH, но еще и химической деградацией молекул ФМ-ПОМ или же потерей ими редокс-свойств.

Также важно отметить, что для всех исследованных значений pH расстояние между редокс-пиками превышает 100 мВ (наименьшая величина наблюдается для линии 1 – 110 мВ). Это говорит о том, что в исследованном диапазоне pH

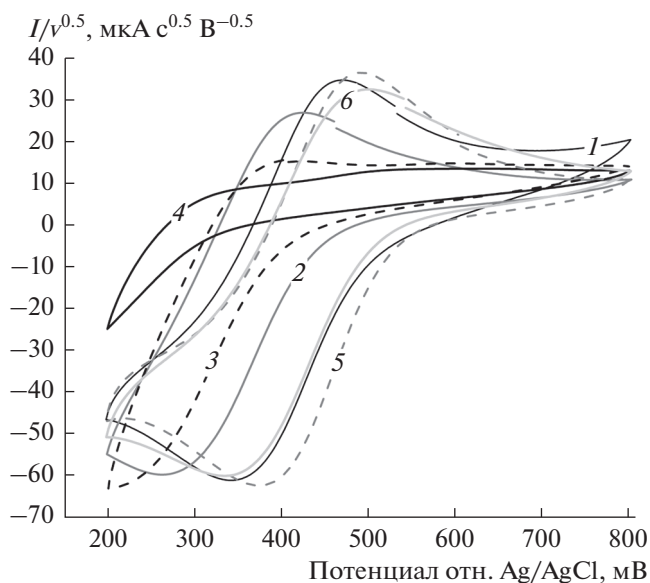


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ФМ-ПОМ в универсальной буферной смеси с pH 1.81 (1), pH 2.56 (2), pH 2.39 (3), pH 4.35 (4), 0.1 М H_3PO_4 (5), 0.1 М H_2SO_4 (6). Скорость развертки 50 мВ/с. Номер цикла в каждом измерении – 2.

ФМ-ПОМ не показывает обратимого редокс-отклика. Для того чтобы более подробно изучить редокс-поведение синтезированного соединения и оценить перспективы его использования в качестве редокс-медиатора, была проведена серия измерений ЦВА при различных скоростях сканирования в интервале значений от 25 до 100 мВ/с. Результаты измерений для pH 0.7, 1.89, 2.36 приведены на рис 2.

Видно, что на качественном уровне кривые претерпевают аналогичные изменения с увеличением скорости сканирования v в независимости от величины pH. При возрастании v увеличивается расстояние между редокс-пиками, что обусловлено прежде всего заметным смещением пика восстановления в катодную область, а также уже менее заметным смещением пика окисления в анодную сторону. При этом форма редокс-пиков остается практически неизменной за исключением того, что с увеличением скорости развертки постепенно уменьшается величина силы тока, отнормированная на $v^{0.5}$.

На рис. 3 приведены данные о положении редокс-пиков в зависимости от логарифма скорости развертки $\lg v$, полученные при обработке кривых с рис. 2. Характер зависимости потенциала пика восстановления от $\lg v$ практически не меняется с повышением pH (см., точки со сплошным заполнением на рис. 3). При малых скоростях развертки (25, 50 и 100 мВ/с) зависимость $E_{red}(\lg v)$ носит линейный характер с угловым коэффициентом около 25–40 мВ/декаду, что соот-

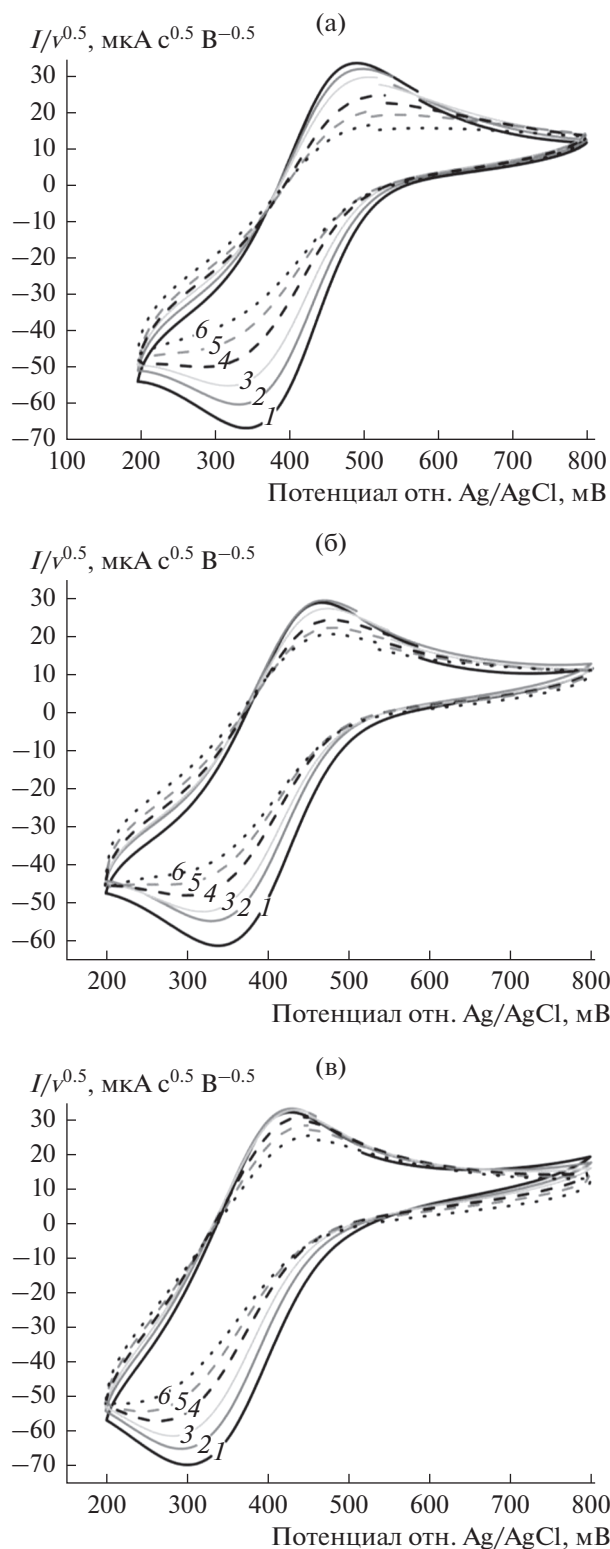


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ФМ-ПОМ в универсальной буферной смеси с рН 0.7 (а) 1.89 (б) 2.36 (в) при скоростях развертки 25 (1), (2), 100 (3), 250 (4), 500 (5), 1000 мВ/с (6). Номер цикла в каждом измерении – 2.

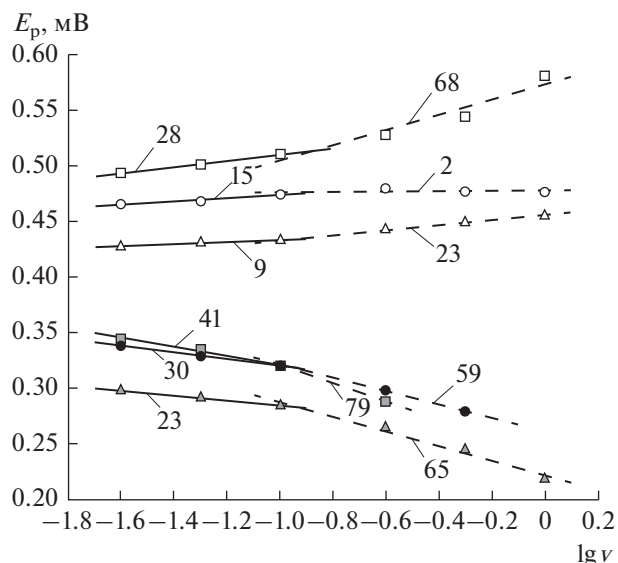


Рис. 3. Зависимость потенциалов пиков окисления и восстановления от логарифма скорости развертки. Значения рН обозначены: квадрат – 0.7; круг – 1.89; треугольник – 2.36. Закрашенные фигуры соответствуют пикам восстановления, численно обозначена величина наклона.

ответствует механизму реакции EC_{irr} , где E – электрохимическая стадия реакции, C_{irr} – необратимая химическая стадия реакции. Это сочетается с упомянутой выше асимметрией в интенсивности редокс-пиков (см. рис. 1). При увеличении скорости развертки линейный вид зависимости $E_{red}(lgv)$ сохраняется, но угловой коэффициент постепенно увеличивается до величины около 60–80 мВ/декаду, что в свою очередь уже говорит о переходе от EC_{irr} -механизма к E_{irr} -механизму, т.е. проявляется собственная необратимость реакции окисления/восстановления ФМ-ПОМ, которая выше предсказывалась на основании большого расстояния между редокс-пиками на ЦВА-зависимостях. Аналогичное поведение наблюдается и для зависимости $E_{ox}(lgv)$ при рН 0.7. С повышением же рН ее характер несколько меняется – все так же сохраняется линейный вид зависимости, но ее угловой коэффициент значительно уменьшается, а также не наблюдается столь заметного перехода между режимами EC_{irr} и E_{irr} с повышением скорости развертки. Причины такого поведения требуют дополнительных исследований.

Таким образом, по результатам систематического изучения электрохимических свойств ФМ-ПОМ с помощью метода ЦВА при варьировании рН и скорости развертки было показано, что редокс-поведение синтезированного материала определяется парой V^{+4}/V^{+5} . Однако, наблюдаются существенные отличия от случая истин-

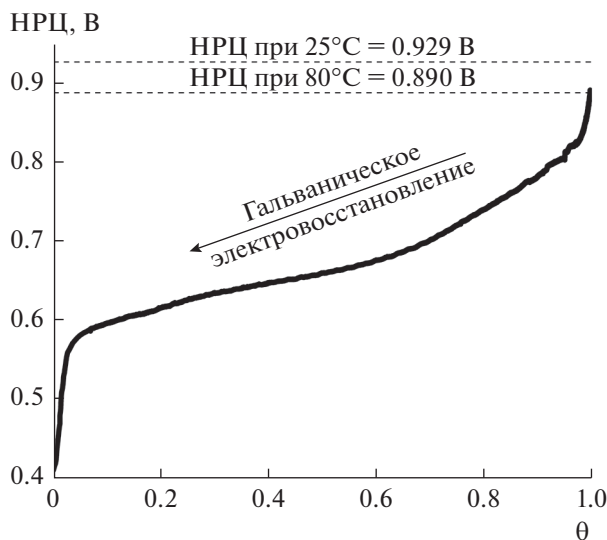


Рис. 4. Зависимость НРЦ ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, от величины θ , полученная на основании результатов гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при плотности тока 12.5 mA/cm^2 и температуре католита 80°C .

ных растворов ванадийсодержащих солей. Во-первых, электрохимическое поведение сильно зависит от pH — так, при повышении pH формальный потенциал ФМ-ПОМ смещается в катодную область. Во-вторых, есть свидетельства, что форма ФМ-ПОМ, имеющая в составе V^{+4} , вступает в постороннюю химическую реакцию. Наконец, в-третьих, протекание редокс-реакций с электроактивными атомами ванадия, заключенными внутри объёмных молекул ФМ-ПОМ, связано с кинетическими ограничениями. Эти аспекты необходимо учитывать при использовании ФМ-ПОМ в качестве редокс-медиатора с катодной стороны H_2/O_2 топливного элемента.

Результаты испытаний гибридного топливного элемента

Электровосстановление раствора ПОМ проводилось в гальваностатическом режиме при токе $I = 12.5 \text{ mA/cm}^2$. Первоначально была получена эталонная зависимость НРЦ ячейки МЭБ с ФМ-ПОМ от величины θ (рис. 4) — оценочной средней степени окисления ФМ-ПОМ (см. уравнение (2)); величина θ , равная 0, соответствует полностью восстановленному ПОМ, в котором ванадий имеет степень окисления +4, а 1 — полностью окисленному ФМ-ПОМ).

Данная зависимость была получена на основании напряжения ячейки МЭБ (с учетом омического перенапряжения) в процессе гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при

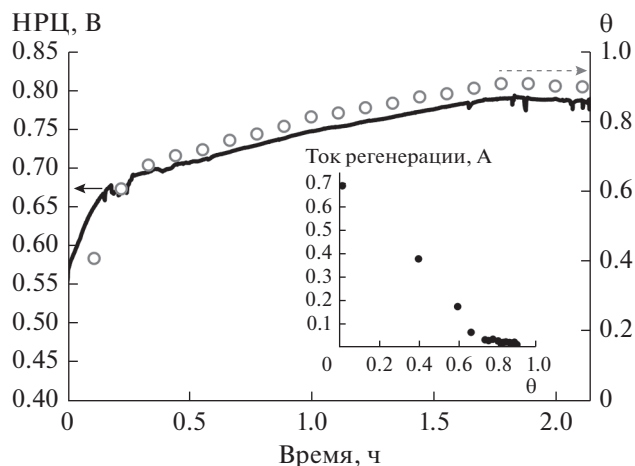


Рис. 5. Зависимость НРЦ ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, и оцененной величины θ ФМ-ПОМ от времени эксперимента, полученные в процессе химической регенерации ФМ-ПОМ газообразным кислородом при температуре 80°C ; на врезке изображена зависимость оцененного тока регенерации от величины θ .

температуре католита 80°C . Форма полученной зависимости НРЦ от θ диктуется уравнением Нернста. При нагреве ФМ-ПОМ с 25 до 80°C НРЦ ячейки МЭБ снижается с 929 до 890 мВ. Вероятнее всего, это связано в том, что часть свободных, т.е. изначально присутствующих в смеси и не включенных в состав фосфорно-ванадиево-молибденовых ПОМ, VO_2^+ -ионов выпадает в осадок [20]. По величине общего полученного заряда при электровосстановлении 0.3 M раствора ФМ-ПОМ содержание ванадия составило 0.54 M или 1.8 атомов V на молекулу ФМ-ПОМ. Сравнение величин полученного заряда и формы поляризационных кривых гальваностатического электровосстановления ФМ-ПОМ при 25 и 80°C позволило оценить концентрацию свободных (не связанных с ФМ-ПОМ) VO_2^+ -ионов, которая составила 11 mM .

$$\theta = Q/Q_{\text{tot}}, \quad (2)$$

Q — величина общего полученного заряда, Кл; Q_{tot} — полученный при гальваностатическом восстановлении заряд, Кл.

Также были проведены испытания по химической регенерации полностью восстановленного ФМ-ПОМ кислородом при температуре католита 80°C . На рис. 5 приведена зависимость НРЦ ячейки ТЭ, в положительном полуэлементе которой непрерывно циркулировал ФМ-ПОМ-католит, который химически окисляли кислородом при температуре до 80°C .

Для оценки величины θ по НРЦ ячейки МЭБ с ФМ-ПОМ в процессе химической регенерации

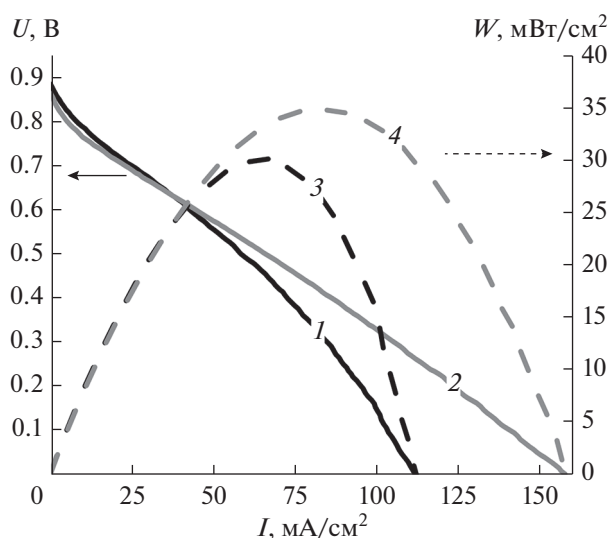


Рис. 6. Вольт-амперные (кривые 1 и 2) и ватт-амперные (3 и 4) характеристики ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, измеренные линейной разверткой потенциала от НРЦ до 5 мВ при скорости развертки 20 мВ/с; температура католита 25°C (кривые 1 и 3) и 50°C (кривые 2 и 4).

(рис. 5) была использована зависимость, представленная на рис. 4. На полученной зависимости θ от времени видно 3 характерных участка: 1) резкое увеличение НРЦ при $t < 0.25$ ч – в начальный момент времени концентрация восстановленной формы ФМ-ПОМ максимальна, что соответствует наибольшей скорости химической реакции окисления ФМ кислородом; 2) при $t = 0.25$ –1.8 ч концентрация реагентов химической реакции постепенно снижается, как следствие скорость окисления ПОМ снижается; 3) после 1.8 ч химическая реакция практически прекращается. В результате после окисления ФМ-ПОМ при непрерывной подаче кислорода в течение 1.8 ч при 80°C удалось достичь величины $\theta \approx 0.9$, т.е. полного обратного окисления атомов V^{+4} в составе ПОМ до V^{+5} достичь не получится.

Полученные выше данные были использованы для оценки зависимости величины тока регенерации (см. уравнение (3)) от θ (см. врезку на рис. 5). Так как ток регенерации показывает фактически, какой разрядный ток можно поддерживать в системе, так чтобы химическая реакция обеспечивала неизменность степени окисления ПОМ, в совокупности с данными о разрядных характеристиках гибридного ТЭ описанная выше зависимость может быть использована для выбора режима функционирования ТЭ, который обеспечит заданную мощность разряда. В нашей работе максимальный ток регенерации составил 0.7 А, в то время как в работе [16] величина тока регенерации ПОМ состава 0.3 М $H_3PV_3Mo_9O_{40}$

достигала 12 А. Величина тока регенерации определяется параметрами конкретного реактора регенерации (например, его объемом). Нормировка тока может быть полезна для анализа характеристик в пределах исследования одной системы, однако прямое сравнение полученных характеристик с литературными данными нецелесообразно в силу различия реакторов. Стоит лишь отметить, что ток регенерации, полученный в данной работе, в дальнейшем можно повысить за счет оптимизации конструкции реактора регенерации.

$$I_R = q_{\text{tot}} \frac{d\theta}{dt}. \quad (3)$$

На рис. 6 приведены поляризационные кривые ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего ФМ-ПОМ при $\theta \approx 1$.

Перед измерением кривой 1 была измерена серия линейных разверток потенциала до тех пор, пока последняя и предыдущая поляризационные кривые не совпадут. Существенное отличие первых измеренных поляризационных кривых с кривой 1 связано с наличием свободных VO_2^+ -ионов – в результате НРЦ ячейки при 25°C снизилась с 929 до 889 мВ. На обеих вольт-амперных кривых заметен участок активационных потерь – при плотности тока < 10 mA/cm^2 . На поляризационной кривой для 25°C уже при плотности тока > 50 mA/cm^2 , несмотря на высокую скорость циркуляции электролита (100 мл/мин), наблюдается участок диффузионного контроля разрядных характеристик. Этот эффект можно связать с тем, что католит на основе ФМ-ПОМ представляет собой коллоидную систему; для сравнения, в случае полностью ванадиевой ПРБ при скорости циркуляции электролитов более 50 мл/мин такого эффекта не наблюдается при плотностях тока порядка единиц A/cm^2 [19]. При увеличении температуры до 50°C собственное сопротивление ячейки МЭБ снизилось, что привело к уменьшению угла наклона линейного участка поляризационной кривой. Также повышение температуры привело к уменьшению диффузионных потерь, что видно из характерного изменения вида поляризационных кривых при больших плотностях тока (для 50°C зависимость имеет почти линейный вид, в то время как при температуре 25°C наблюдается явное отклонение от линейного вида). Такое поведение может объясняться уменьшением вязкости католита. В результате максимальная удельная мощность при 25 и 50°C составила 30.3 мВт/см² (при 65 mA/cm^2) и 34.9 мВт/см² (при 85 mA/cm^2), что сопоставимо по величине с характеристиками, полученными в работе [15].

Максимальная величина тока регенерации ФМ-ПОМ кислородом составила 0.7 А. Для повышения тока регенерации и, следовательно, плотности тока разряда гибридного ТЭ необходи-

мо провести работы по оптимизации реактора регенерации.

Максимальная удельная мощность при 25 и 50°C составила 30.3 и 34.9 мВт/см² соответственно. Достижение большей производительности гибридного ТЭ требует выбора компромиссного значения плотности тока разряда, поскольку увеличение плотности тока разряда приводит к снижению величины θ и, следовательно, снижению удельной мощности ТЭ.

Вероятнее всего, высокая вязкость католита при комнатной температуре служит основным источником потерь удельной мощности гибридного ТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была синтезирована смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот состава $H_{3+n}PMo_{12-n}V_nO_{40}$ со средним значением $n = 1.8$ и проведена серия измерений для оценки перспектив использования данного состава (ФМ ПОМ) в качестве редокс-медиатора, функционирующего с катодной стороны гибридного H_2/O_2 топливного элемента.

На основании анализа циклических вольтамперограмм, полученных при различных значениях pH и скоростях развертки потенциала, было показано что электрохимическое поведение ФМ ПОМ определяется редокс-парой V^{+4}/V^{+5} , а механизм редокс-реакции меняется с EC_{irr} при малых скоростях развертки на E_{irr} при больших скоростях развертки. Также было показано, что редокс-поведение ФМ ПОМ значительно зависит от величины pH: формальный потенциал реакции смещается в катодную сторону с повышением pH, что может негативно влиять на работоспособность редокс-медиатора.

Далее ФМ-ПОМ был испытан в гибридной разрядной ячейке, сочетающей в своей конструкции принципы ванадиевой проточной редокс-батареи и H_2/O_2 топливного элемента. Показано, что удельная разрядная мощность такого элемента достигает 30.3 и 34.9 мВт/см² при температуре 25 и 50°C соответственно. Также получена зависимость величины тока регенерации, характеризующего скорость химической реакции окисления ФМ ПОМ кислородом, от оценочной средней степени окисления ФМ-ПОМ. Показано, что максимальный ток регенерации наблюдается для полностью восстановленного ФМ-ПОМ и составляет 0.7 А (при регенерации редокс-медиатора в той же самой разрядной ячейке).

Совокупность полученных данных указывает на то, что синтезированный ФМ ПОМ может быть применен в качестве редокс-медиатора гибридного топливного элемента. Однако, кон-

струкция данного устройства требует доработки и оптимизации с учетом установленных закономерностей: прежде всего необходимо учитывать ограничения по pH, оптимизировать реактор регенерации, а также выбрать оптимальную степень окисления ФМ-ПОМ, величина которой определяет баланс между током регенерации и величиной разрядного тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Соглашения № 075-15-2021-458 о предоставлении Гранта Президента РФ (внутренний номер МД-3844.2021.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope, M.T., Molybdenum Oxygen Chemistry: Oxides, Oxo Complexes, and Polyoxoanions, *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, vol. 39, p. 181.
2. Khan, M.I. and Zubieta, J., Oxovanadium and Oxomolybdenum Clusters and Solids Incorporating Oxygen-Donor Ligands, *Progr. Inorg. Chem.*, 1995, vol. 43, p. 1.
3. Dehghani Sanij, F., Balakrishnan, P., Su, H., Kho-tseng, L., and Xu, Q., Fabrication of polyoxometalate-modified palladium–nickel/reduced graphene oxide alloy catalysts for enhanced oxygen reduction reaction activity, *RSC Adv*, 2021, vol. 11, p. 39118.
4. Cui, Z., Xing, W., Liu, C., Tian, D., and Zhang, H., Synthesis and characterization of $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ deposited Pt/C nanocatalysts for methanol electrooxidation, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1619.
5. Renzi, M., et al., Activation of bimetallic PtFe nanoparticles with zeolite-type cesium salts of vanadium-substituted polyoxometallates toward electroreduction of oxygen at low Pt loadings for fuel cells, *J. Solid State Electrochem.*, 2021, vol. 26, p. 3.
6. Feng, L., Lv, Q., Sun, X., Yao, S., Liu, C., and Xing, W., Enhanced activity of molybdovanadophosphoric acid modified Pt electrode for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, vol. 664, p. 14.
7. Izumi, Y. and Urabe, K., Catalysis of heteropoly acids entrapped in activated carbon, *Chem. Lett.*, 1981, vol. 10, no. 5, p. 663.
8. Zhang, B., Cao, Y., Li, Z., Wu, H., Yin, Y., Cao, L., He, X., and Jiang, Z., Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 240, p. 186.
9. Amirinejad, M., Madaeni, S.S., Lee, K.S., Ko, U., Rafiee, E., and Lee, J.S., Sulfonated poly(arylene ether)/heteropolyacids nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 62, p. 227.

10. Tang, H., Pan, M., Lu, S., Lu, J., and Jiang, S.P., One-step synthesized HPW/meso-silica inorganic proton exchange membranes for fuel cells, *Chem. Commun. (Camb)*, 2010, vol. 46, p. 4351.
11. Malers, J.L., Sweikart, M.-A., Horan, J.L., Turner, J.A., and Herring, A.M., Studies of heteropoly acid/polyvinylidenedifluoride–hexafluoropropylene composite membranes and implication for the use of heteropoly acids as the proton conducting component in a fuel cell membrane, *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, p. 83.
12. Qian, W., Shang, Y., Wang, S., Xie, X., and Mao, Z., Phosphoric acid doped composite membranes from poly (2,5-benzimidazole) (ABPBI) and $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}/CeO_2$ for the high temperature PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, vol. 38, p. 11053.
13. Yang, L., et al., The Intrinsic Charge Carrier Behaviors and Applications of Polyoxometalate Clusters Based Materials, *Adv. Mater.*, 2021, vol. 33, p. 1.
14. 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. *Успехи химии*. 2021. Т. 90(6). С. 677. [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Loktionov, 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, no. 6, p. 677.]
15. Matsui, T., Morikawa, E., Nakada, S., Okanishi, T., Muroyama, H., Hirao, Y., Takahashi, T., and Eguchi, K., Polymer Electrolyte Fuel Cells Employing Heteropolyacids as Redox Mediators for Oxygen Reduction Reactions: Pt-Free Cathode Systems, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 18119.
16. Gunn, N.L.O., Ward, D.B., Menelaou, C., Herbert, M.A., and Davies, T.J., Investigation of a chemically regenerative redox cathode polymer electrolyte fuel cell using a phosphomolybdovanadate polyoxoanion catholyte, *J. Power Sources*, 2017, vol. 348, p. 107.
17. Martin, N. and Herbert, M., Synthesis of polyoxometalates, patent WO 2015/097459, 2014.
18. Лурье, Ю.Ю., *Справочник по аналитической химии*, М.: Химия, 1974. 456 с.
19. Pichugov, R.D., et al., Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries, *Chempluschem*, 2020, vol. 85, p. 1919.
20. Skyllas-Kazacos, M., Cao, L., Kazacos, M., Kausar, N., and Mousa, A., Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review, *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, p. 1521.