

УДК 544.6

О РОЛИ ДИОКСИДА ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ХЛОРАТОВ ПРИ НИЗКИХ рН¹

© 2022 г. Д. В. Конев^{a, b, *}, О. А. Гончарова^{a, b}, Ю. В. Толмачев^{c, d}, М. А. Воротынцева^{a, **}

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

^bИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^dУниверситет Массачусеттса, Амхерст, МА, США

*e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

**e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 11.04.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 29.04.2022 г.

Для изучения закономерностей электровосстановления хлоратов в сильноокислых водных растворах проведен электролиз 12.5 мМ раствора хлората натрия в 8 М серной кислоте при потенциостатическом режиме предельного катодного тока. Проводились периодические измерения оптического спектра раствора, в котором доминирующий вклад давал диоксид хлора ClO₂. Установлено, что изменение во времени как проходящего тока, так и концентрации диоксида хлора происходит по одному и тому же закону, отвечающему автокаталитическому редокс-медиаторному механизму процесса. Показано, что в интервале времени, когда ток проходит через острый максимум, типичный для такого механизма, концентрация диоксида составляет значительную часть полной концентрации атомов хлора в системе, т.е. этот компонент играет ключевую роль в ходе процесса электровосстановления хлората. Обнаружено практически полное преобразование исходного хлората в хлорид.

Ключевые слова: проточные редокс-батареи, многоэлектронные окислители, восстановление хлората, редокс-медиаторный режим, автокатализ

DOI: 10.31857/S0424857022110081

ВВЕДЕНИЕ

Процессы электровосстановления анионов были одним из многочисленных интересов профессора Петрия [1–8]. В последние несколько лет началась разработка практических источников тока, основанных на электровосстановлении анионов, в частности проточных батарей. В отличие от традиционных первичных химических источников тока с твердыми электроактивными материалами проточные батареи дают возможность независимым образом варьировать мощность и емкость энергоустановки, а также осуществлять быстрый механический перезаряд энергозапаса путем замены раствора реагента в его резервуаре. Известным недостатком проточных батарей является кроссовер электроактивных компонентов между растворами в камерах положительного и отрицательного электродов, приводящий к постепенному изменению составов этих растворов

и к саморазряду. В связи с этим особый интерес для использования в проточных батареях представляют окислители, которые являются анионами в заряженной форме, так как интенсивность их кроссовера на анод может быть значительно понижена при использовании химически устойчивых катион-обменных мембран типа Нафiona [9].

В качестве отрицательно-заряженных окислителей для проточных батарей рассматривались перманганат [10–12], хромат [13–15], феррицианид [16–18] и другие [19, 20] анионные комплексы металлов. В большинстве случаев восстановителем для вышеперечисленных систем служит металл (например, цинк или литий) или водород, которые имеют, как правило, гораздо более высокую удельную емкость в расчете на 1 л или 1 кг вещества. Следовательно, плотность хранимой энергии в таких системах будет в значительной степени определяться полуреакцией положительного электрода, а именно растворимостью компонентов реагирующей на нем редокс-пары и количеством переносимых электронов при перехо-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

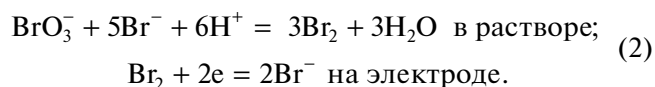
де от окисленной формы к восстановленной. Для мобильных и транспортных приложений этот параметр (удельная энергия) критически важен, поэтому поиск эффективных пар окислитель—продукт окисления для положительного электрода не теряет актуальности [21–24].

По этим причинам среди всех изучавшихся и, видимо, потенциально применимых водных многоэлектронных окислителей занимают лидирующие позиции растворы галогенатов легких щелочных и щелочноземельных металлов [9]. Так, раствор бромата лития предельной концентрации (около 9 М при 20°C [9]) при полной конверсии в бромид по реакции



способен обеспечить редокс-емкость катодного полуэлемента около 780 А-ч/кг раствора [9] или 1400 А-ч/л раствора [25], что существенно выше, чем удельный заряд чистого LiFePO_4 , который составляет 158 А-ч/кг.

Критическое препятствие для применения броматов в источниках тока — отсутствие их электроактивности на поверхности электрода в нужном интервале потенциалов — удалось преодолеть за счет эффективного *редокс-медиаторного автокатализа* с участием бром/бромидной редокс-пары [9, 25, 26]:

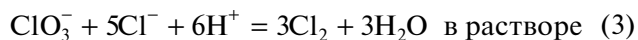


Развитие теоретических представлений об этом механизме восстановления броматов в кислых средах [26–29], подтвержденных позднее экспериментальными исследованиями этого процесса на вращающемся дисковом электроде [30] и на микроэлектродах [31], открыло путь к применению этой реакции в качестве катодной в комбинациях с водородным газодиффузионным [32, 33] и ион-металлическим цинковым анодом [34] в ячейках новых гибридных источников тока с высокой плотностью хранимой энергии.

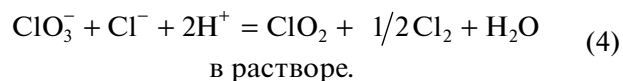
Аналогичная система на основе соединений хлора с участием солей хлорноватой кислоты — хлоратов — выглядит еще более перспективной для использования в катодных полуреакциях генераторов тока по сравнению с броматной, поскольку соответствующие реагенты и продукты имеют еще более высокую растворимость и редокс/потенциал [9], а также гораздо более доступны и дешевы. Так как хлорат-анион — аналогично бромат-аниону — не реагирует в нужном интервале потенциалов даже на электродах, модифицированных каталитически активными веществами, основная надежда возлагается на редокс-медиаторный механизм его восстановления на основе подходящей редокс-пары Ox/Red , спо-

собной подвергаться быстрым переходам между ее Red и Ox компонентами даже на электродах из дешевых (например, углеродных) материалов без их специальной дорогостоящей модификации и обладающей достаточно высоким стандартным потенциалом.

В качестве очевидного кандидата выступает аналог пары Br_2/Br^- , на которой основан процесс восстановления бромат-иона (2), т.е. пара Cl_2/Cl^- . Однако анализ литературных данных по кинетике восстановления хлорат-аниона показывает, что хлорат-анион ClO_3^- является гораздо менее химически активным окислителем, чем бромат-анион BrO_3^- . В частности, химическая стадия медиаторного цикла на основе редокс-пары Br_2/Br^- (2) проходит в кислых водных растворах с очень большой скоростью уже при концентрации протонов порядка 1 М [35], тогда как константа скорости аналогичной реакции для соединений хлора:



меньше по величине на несколько десятичных порядков [35]. Из-за этого при тех же рН раствора восстановление хлората практически не происходит, и для ускорения процесса приходится существенно увеличивать концентрацию кислоты и, следовательно, активность протонов [35–40]. В частности, экспериментальные исследования кинетики реакции между хлорат- и хлорид-анионами [35–37, 40] проводились в основном при концентрациях сильной кислоты (серной или хлорной) не ниже 3 М. В результате было установлено, что этот процесс, который проходит через цепочку элементарных стадий, может проходить как по аналогии со сценарием (2) с образованием хлора в качестве основного стабильного продукта реакции (3) [35], так и по альтернативному механизму с образованием *смеси* продуктов — молекулярного хлора и диоксида хлора [36, 37, 40]:



Методом радиоактивных изотопов было доказано [36], что основная часть атомов хлора прореагировавшего хлората переходит в результате реакции в диоксид хлора, а атомы хлора хлорида — в молекулярный хлор. С этой особенностью процесса связана его стехиометрия — отношение 2 : 1 между концентрациями диоксида хлора и молекулярного хлора.

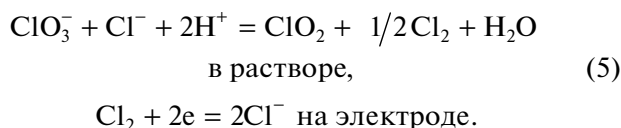
Следует отметить, что указанные исследования реакций между хлоратом и хлоридом проводились в объеме раствора, т.е. в отсутствие электрода, который также может вносить изменения в механизм процесса, особенно при пропускании тока, тогда как именно такая ситуация должна

быть реализована в ходе восстановления хлората внутри разрядного устройства источника тока.

В условиях прохождения процесса по схеме (3) можно ожидать, что механизм хлоратного процесса будет представлять аналог броматного – цикл (2) из химической и электрохимической стадий, поскольку реакция восстановления молекулярного хлора проходит даже на немодифицированных электродах из углеродных материалов [41, 42]. Напротив, при выполнении реакционной схемы (4) глобальный механизм процесса может стать совершенно другим, поскольку имеются данные о том, что ClO_2 тоже может быть *электрохимически активным*, по крайней мере при концентрациях кислоты на уровне несколько М [43–49].

Следует подчеркнуть, что наличие или отсутствие электроактивности диоксида хлора играет принципиально важную роль при прохождении глобального процесса по реакционной схеме (4).

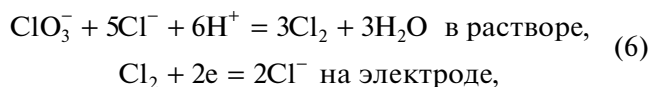
Если ClO_2 , полученный в результате химической стадии процесса (4), не восстанавливается на электроде в условиях эксперимента, то будет реализовываться схема (5):



Следует подчеркнуть, что в отличие от броматного процесса (2) и его аналога для хлоратного процесса на основе стадии (3), который относятся к *автокаталитическим* медиаторным циклам (ЕС" механизм [26]), схема (5) представляет пример редокс-медиаторного катализа, т.е. ЕС' механизма, при котором концентрация каталитической редокс-пары Cl_2/Cl^- будет оставаться *постоянной*, поскольку основной реагент – хлорат-анион – будет превращаться в *инертный продукт* – в ClO_2 , который будет накапливаться по мере прохождения глобального процесса (5), возможно, с его последующим превращением за счет дальнейших химических стадий.

Напротив, наличие у ClO_2 способности *восстанавливаться на электроде* запускало бы совершенно другой электрохимический механизм – *редокс-медиаторного автокатализа*, т.е. ЕС" механизм [25–29], при котором количество каталитически активного компонента системы ClO_2 *растет во времени* за счет превращения в него основного реагента – в данном случае хлората.

Альтернативный вариант – цикл (6) из реакций (3) внутри раствора и электровосстановления хлора на электроде (5):



также относится к тому же ЕС" механизму – *редокс-медиаторному автокатализу*, но на основе *другой медиаторной редокс-пары*.

К настоящему времени процесс восстановления хлоратов с участием электрохимических стадий практически не изучен – в отличие от многочисленных исследований этого процесса по чисто химическому механизму. В то же время изучение подобного комбинированного механизма представляет необходимый предварительный этап для создания источников тока на основе хлоратной реакции. Ввиду электрохимической инертности хлорат-аниона в нужном для источников тока интервале потенциалов его использование для этой цели требует наличия достаточно быстро функционирующего редокс-медиаторного цикла, например, на основе схемы (5) или схемы (6). В качестве первого шага необходимо выяснить, возможно ли восстановление хлорат-аниона *в условиях электролиза*, т.е. при пропускании предельного катодного тока через его раствор, и до какой степени окисления атомов хлора будет проходить этот процесс.

Цель работы заключается в экспериментальном изучении возможности электрохимического восстановления хлорат-аниона в серноокислом электролите и определения глубины этого процесса, а также установлении роли интермедиатов (соединений хлора в более низких степенях окисления) в этом процессе. Для ее достижения проведен восстановительный электролиз хлората натрия в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами в условиях спектрофотометрического мониторинга состава электролита.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальная установка

Реакция электровосстановления хлората проводилась в электрохимической ячейке авторской конструкции [50] на основе кварцевой спектрофотометрической кюветы (Hellma) с поперечным квадратным сечением (1 см^2) с объемом камеры рабочего электрода 4.0 мл, из которых 2.5 мл были заполнены раствором. В качестве рабочего электрода служила платиновая сетка с площадью 2 см, имевшая размер ячейки $\sim 0.4 \text{ мм}$ и набранная из проволоки 0.1 мм. Вспомогательном электродом служила платиновая фольга, погруженная в 8 М раствор серной кислоты, который был отделен от рабочего раствора двойной перегородкой из спеченного стекла.

Хлоридсеребряный электрод сравнения в контакте с насыщенным раствором KCl (потенциал по отношению к с.в.э.: +198 мВ) был отделен от основного раствора двойной перегородкой (double frit), где промежуточное отделение между перегородками было заполнено 8 М серной кисло-

той. Все значения потенциалов ниже даны против с.в.э. Использовался также дополнительный индикаторный электрод: платиновая проволока с диаметром 1 мм и длиной 4 см, погруженная в раствор камеры рабочего электрода, который функционировал в режиме разомкнутой цепи.

Подготовка

Рабочая камера была заполнена 8 М раствором серной кислоты. Была снята фоновая ЦВА на индикаторном электроде со скоростью развертки 0.5 В/с. После этого в рабочий раствор было добавлено 7.8 мкл 4 М раствора NaClO_3 для достижения в камере 12.5 мМ концентрации хлората. Была измерена многократная ЦВА с теми же параметрами, которая показала наличие новой волны восстановления в области потенциалов ниже +0.6 В с.в.э.

В соответствии с целью проведения электролиза раствора был выбран потенциал +0.25 В с.в.э. для восстановления хлората в потенциостатическом режиме, так как при этом потенциале ток восстановления хлората отвечает его диффузионному пределу, тогда как вклад в ток за счет параллельного процесса выделения водорода является допустимо малым.

Электролиз раствора хлората и измерение спектров

Электролиз проводили в периодическом режиме, чередуя интервалы времени длиной в 300 с, когда на рабочем электроде поддерживался потенциал 0.25 В с.в.э., с интервалами “релаксации системы” продолжительностью в 120 с, в течение которых цепь рабочего электрода замыкали и регистрировали эволюцию его потенциала. Цикл потенциостатирования/релаксации повторяли много раз до практического исчезновения катодного тока. В течение всего времени измерения в растворе работала мешалка для снижения диффузионного сопротивления электрохимической стадии процесса.

Ожидаемый суммарный заряд электролиза при условии полного превращения хлората (степень окисления атомов хлора: +5) в хлорид (степень окисления: -1) можно оценить как $Q_{\text{tot}} = 6FVc_{\text{tot}} = 18.1$ Кл, где F – число Фарадея, $V = 2.5$ мл, $c_{\text{tot}} = 12.5$ мМ.

Спектроскопические свойства молекулярного хлора и диоксида хлора

В ходе всего измерения производилась регистрация спектров оптического поглощения раствора в интервале от 220 до 600 нм.

Молекулярный хлор Cl_2 в водном растворе обладает полосой поглощения с максимумом около 325 нм (экстинкция: $70 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), внутри которой поглощение убывает примерно вдвое при 355 нм [40]. Полоса поглощения диоксида хлора ClO_2 существенно перекрывается с полосой поглощения хлора, имея максимум при 358 нм, где экстинкция составляет около $1250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [40].

Из-за большого различия в интенсивностях поглощения при наложении полос Cl_2 и ClO_2 с сопоставимыми концентрациями выделение вклада хлора в суммарный спектр в области 320–360 нм представляет практически неразрешимую задачу из-за близости максимумов их полос. Напротив, на длине волны максимума поглощения ClO_2 (358 нм) вклад хлора составляет всего несколько процентов от полного поглощения (при их сопоставимых концентрациях). Более того, это различие вкладов становится еще больше при увеличении длины волны, так что вкладом хлора можно пренебречь при $\lambda > 400$ нм.

С другой стороны, интенсивность поглощения ClO_2 при 358 нм настолько велика, что в стандартной кювете с длиной оптического пути в 1 см его величина уже при концентрациях порядка 1 мМ приближается к постоянному пределу, определяемому возможностями спектрофотометра, т.е. перестает характеризовать концентрацию этого вещества. Для обхода этой проблемы для нахождения концентраций ClO_2 в растворе при более высоких концентрациях использовали данные для поглощения при длинах волн более 400 нм, а именно при 410, 420 и 430 нм.

Для нахождения величин экстинкций для этих длин волн было доказано, что во всей серии измеренных нами спектров раствора изменение во времени поглощений *на этих длинах волн* (в отличие от области длин волн менее 320 нм) обусловлено только вкладом диоксида хлора, что позволило найти отношения экстинкций ClO_2 при 410, 420 и 430 нм к его известной экстинкции при 358 нм, что дало $\epsilon(410 \text{ нм}) = 455 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon(420 \text{ нм}) = 323 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon(430 \text{ нм}) = 203 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

При каждой длине волны (358, 410, 420 и 430 нм) данные для поглощения $A(\lambda_i)$ в каждый момент времени (за вычетом фонового поглощения при нулевой концентрации ClO_2) были разделены на длину оптического пути и на соответствующую экстинкцию диоксида хлора. Полученные таким образом концентрации ClO_2 из данных для разных длин волн очень хорошо согласуются между собой (см. ниже), за исключением моментов времени, где поглощение при длинах волн 358 и/или 410 нм выходит за пределы возможностей спектрофотометра (порядка 1 и более) или где поглощение при 430 нм становится слишком слабым.

Обработка данных для тока электролиза

Состояние раствора во время электролиза характеризовалось изменением величины суммарного редокс-заряда атомов хлора [51] $Q = FV^{\text{sol}} \sum x_i c_i$, где проводится суммирование по всем соединениям хлора i в системе, c_i — их концентрации в каждый момент времени, x_i — суммарная степень окисления атомов хлора в этом компоненте [51], в частности +5 для ClO_3^- , +4 для ClO_2 и -1 для Cl^- .

Вносимому в раствор кислоты хлорату (концентрация $c_{\text{tot}} = 12.5$ мМ, степень окисления атомов хлора: +5) отвечает исходное значение Q , равное $Q_{\text{ini}} = 5FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = 15.1$ Кл. Однако из спектра поглощения раствора, измеренного после добавления в него хлората, но до начала пропуска тока, видно наличие в нем поглощения, зависимость которого от длины волны соответствует спектру ClO_2 при его концентрации 0.205 мМ. Это означает, что уже во время смешения растворов концентрированной кислоты и хлората происходит его частичное разложение с образованием диоксида хлора на уровне 1.6% от суммарного количества добавленного хлората. Это изменение состава раствора означает небольшое снижение суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе Q до значения $Q'_{\text{ini}} = FV^{\text{sol}} [5c(\text{ClO}_3^-) + 4c(\text{ClO}_2)] = FV^{\text{sol}} [5c_{\text{tot}} - c(\text{ClO}_2)] = 15.0$ Кл. Соответственно, немного снижается и средняя степень окисления атомов хлора [51] $x = Q/(FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}})$ до значения $x'_{\text{ini}} = 4.98$.

В дальнейшем во время каждого пропуска тока происходит уменьшение суммарного редокс-заряда Q на величину ΔQ_n , равную интегралу от тока, пропущенного за время этого интервала n , и, соответственно, средней степени окисления атомов хлора в растворе x . К концу процесса электролиза, когда основная часть атомов хлора существует в виде хлорид-аниона (для которого $x_i = -1$), редокс-заряд системы Q приближается к своему конечному значению $Q_{\text{fin}} = -FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = -3.0$ Кл, а полный заряд электролиза — к величине $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{ini}} - Q_{\text{fin}} = 18.1$ Кл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические аспекты

Рассмотрим константы равновесия химических реакций (3) и (4) внутри раствора.

Этот термодинамический параметр для глобальной реакции (3) можно выразить через величины стандартных электродных потенциалов $E_{10}^{\circ} = 1.449$ В и $E_2^{\circ} = 1.396$ В равновесий (A10) для

пары $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ и (A2) для пары Cl_2/Cl^- из табл. 2 работы [51]:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e &\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}, \\ 6A^0(E - E_{10}^{\circ}) &= \lg\{\text{ClO}_3^-\} - \lg\{\text{Cl}^-\} - 6\text{pH}; \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 + 2e &\rightleftharpoons 2\text{Cl}^-, \\ 2A^0(E - E_2^{\circ}) &= \lg\{\text{Cl}_2\} - 2\lg\{\text{Cl}^-\}, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

где $A^0 = 16.92 \text{ В}^{-1}$;

что дает для логарифма константы равновесия химической реакции (3):

$$\begin{aligned} \lg K_3 &= 3\lg\{\text{Cl}_2\} - \lg\{\text{ClO}_3^-\} - 5\lg\{\text{Cl}^-\} + 6\text{pH} = \\ &= 6A^0(E_{10}^{\circ} - E_2^{\circ}) = 5.38. \end{aligned}$$

Здесь и ниже обозначение \lg относится к десятичному логарифму, а обозначение $\{X\}$ — к активности компонента X .

Отсюда следует соотношение для равновесных активностей хлорсодержащих компонентов раствора для глобальной реакции (3), где величина параметра K_3^{H} очень сильно зависит от pH раствора:

$$\begin{aligned} \lg K_3^{\text{H}} &= 3\lg\{\text{Cl}_2\} - \lg\{\text{ClO}_3^-\} - 5\lg\{\text{Cl}^-\} = \\ &= \lg K_3 - 6\text{pH} = 5.38 - 6\text{pH}. \end{aligned} \quad (7)$$

При сопоставимых концентрациях ClO_3^- и Cl^- на уровне 1 М величина K_3^{H} много меньше единицы для $\text{pH} \geq 2$. Это означает, что равновесие реакции (3) смещено влево, т.е. равновесная концентрация Cl_2 будет гораздо ниже концентраций реагентов. Напротив, при концентрации сильной кислоты выше 1 М, т.е. при $\text{pH} < 0$ этот параметр становится очень большим по величине: K_3^{H} много больше единицы, так что после установления равновесия меньшая из концентраций компонентов ClO_3^- и Cl^- сильно уменьшается по сравнению с ее начальным значением за счет превращения в Cl_2 .

Аналогичный анализ реакции (4) с использованием условий равновесия (A10), (A2) (см. выше) и (A8) для редокс-пар $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$, Cl_2/Cl^- и ClO_2/Cl^- [51], в частности:

$$\begin{aligned} \text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5e &\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}, \\ 5A^0(E - E_8^{\circ}) &= \lg\{\text{ClO}_2\} - \lg\{\text{Cl}^-\} - 4\text{pH}, \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

$$E_8^{\circ} = 1.496 \text{ В}$$

дает соотношения для константы равновесия химической реакции (4):

$$\begin{aligned} \lg K_4 &= \lg \{ \text{ClO}_2 \} + 1/2 \lg \{ \text{Cl}_2 \} - \lg \{ \text{ClO}_3^- \} - \\ &\quad - \lg \{ \text{Cl}^- \} + 2\text{pH} = \\ &= A^0 (6E_{10}^\circ - 5E_8^\circ - E_2^\circ) = -3.08. \\ \lg K_4^H &= \lg \{ \text{ClO}_2 \} + 1/2 \lg \{ \text{Cl}_2 \} - \\ &\quad - \lg \{ \text{ClO}_3^- \} - \lg \{ \text{Cl}^- \} = \\ &= \lg K_4 - 2\text{pH} = -3.08 - 2\text{pH}. \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, в данном случае граница между малыми (K_4^H много меньше единицы) и (K_4^H много больше единицы) большими значениями параметра K_4^H находится при $\text{pH} = -1.54$, так что равновесие реакции (4) сильно смещено вправо (при сопоставимых концентрациях ClO_3^- и Cl^-) только при еще более отрицательных значениях pH , т.е. в очень кислых растворах. Этот вывод модифицируется в случае большого различия в концентрациях реагентов. Если, например, для начальных активностей реагентов выполняется соотношение: $\{ \text{ClO}_3^- \}^0 \gg \{ \text{Cl}^- \}^0$, а продукты реакции отсутствуют, то после установления равновесия условие на величину pH для перехода основной части исходного количества хлорида Cl^- в хлор Cl_2 примет вид: $\text{pH} < -1.54 + 1/2 \lg [2 \{ \text{ClO}_3^- \}^0 / \{ \text{Cl}^- \}^0]$, т.е. заметно смещается при большом различии концентраций реагентов по сравнению с условием $\text{pH} < -1.54$ при одинаковых концентрациях. Тем не менее при реальных величинах отношения концентраций реагентов эта граница все равно остается в области отрицательных значений pH раствора.

Таким образом, и первый, и особенно второй из ожидаемых механизмов восстановления хлоратов требуют высокой концентрации сильной кислоты для своего необратимого прохождения.

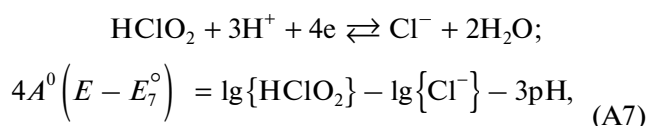
Обсудим также термодинамику электровосстановления диоксида хлора в кислых средах:



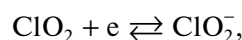
поскольку именно эта реакция определяет в случае прохождения химической стадии (4), к какому из механизмов — EC' или EC'' — будет относиться глобальный процесс. В качестве продукта восстановления указана недиссоциированная форма кислоты, поскольку pH подходящих растворов заведомо намного ниже ее pK_a , равного 1.72 [52].

Использование соотношений (A8) (см. выше) и (A7) или (B8.1) и (A6) из табл. 2 ссылки [51] и ве-

личин стандартных потенциалов в этих соотношениях [53]:

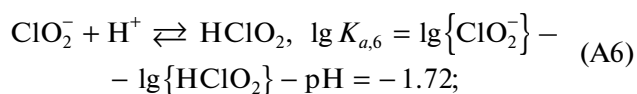


$$E_7^\circ = 1.584 \text{ В};$$



$$A^0 (E - E_{8.1}^\circ) = \lg \{ \text{ClO}_2 \} - \lg \{ \text{ClO}_2^- \}, \quad (B8.1)$$

$$E_{8.1}^\circ = 1.041 \text{ В};$$



дает для равновесного потенциала реакции (9):

$$A(E - E^\circ) = \lg \{ \text{ClO}_2 \} - \lg \{ \text{HClO}_2 \} - \text{pH}, \quad (10)$$

где $E^\circ = 5E_8^\circ - 4E_7^\circ = E_{8.1}^\circ - A^{-1} \lg K_{a,6} = 1.14 \text{ В с.в.э.}$. Полезно сравнить стандартные потенциалы этой реакции (9) и редокс-пары Cl_2/Cl^- , равный 1.396 В с.в.э. [53] Это означает, что переходы между компонентами второй пары (например, восстановление Cl_2) происходят при более высоких потенциалах, чем у первой (восстановление ClO_2) — конечно, если оба перехода проходят без значительных перенапряжений. При этом следует учитывать, что стандартный потенциал реакции (9) смещается с pH .

О механизме процесса электровосстановления хлората

На рис. 1 показаны величины проходящего катодного тока I_n в конце каждого из 23 интервалов электролиза, т.е. непосредственно перед прерыванием тока (на рис. 1а в линейном масштабе, на рис. 1б — в логарифмическом), а на оси X отложены номера соответствующих моментов измерения тока n . Форма кривой позволяет однозначно сделать выбор между редокс-медиаторным катализом (EC' механизм) и автокатализом (EC'' механизм).

В случае медиаторного катализа после периода релаксации с выходом концентраций компонентов редокс-пары на квазистационарные значения величина тока как функция номера цикла n должна была бы стабилизироваться на уровне, определяемом концентрацией каталитической редокс-пары Ox/Red в объеме раствора, а последующее уменьшение этого стабилизированного тока происходило бы за счет постепенного уменьшения объемной концентрации основного реагента (хлората) и соответствующего изменения концентраций компонентов редокс-пары. Напротив,

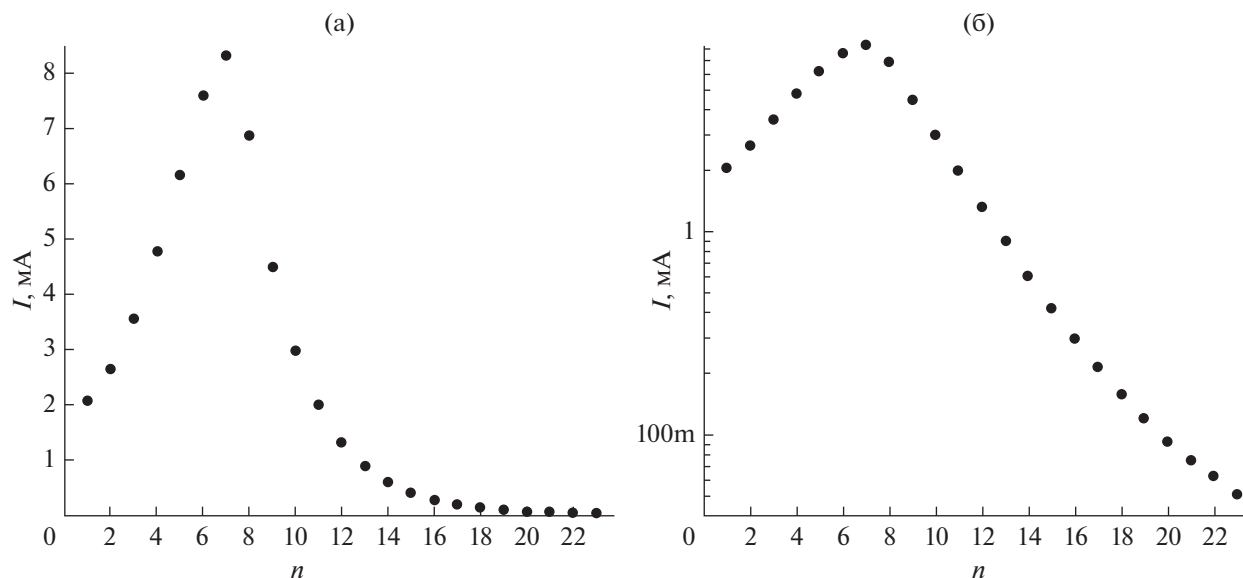


Рис. 1. Зависимость проходящего тока восстановительного электролиза хлората I_n (в конце каждого n -го периода его пропускания) от номера периода поляризации n в линейных (а) и в полулогарифмических (б) координатах.

при автокаталитическом механизме количество медиаторной редокс-пары должно *нарастать во времени* за счет прохождения процесса преобразования основного компонента, что приводит к (примерно) экспоненциальному росту скорости основного процесса. После накопления достаточно большой концентрации каталитических компонентов скорость реакции становится настолько большой, что начинается резкий спад концентрации основного реагента — хлората, сопровождающийся и быстрым уменьшением скорости процесса восстановления из-за истощения реагента.

Как видно из рис. 1, зависимость скорости реакции от времени соответствует очевидным образом автокаталитическому механизму. В частности, в полулогарифмических координатах (рис. 1б) виден интервал экспоненциального роста тока в начальной части процесса (первые 4 точки на графике).

На рис. 2а показаны величины поглощения раствора в оптическом диапазоне длин волн света во время как интервалов времени пропускания тока, так и во время периодов бестоковой релаксации на 4 длинах волн, которое, очевидно, обусловлено в основном диоксидом хлора (как это следует из формы измеренных спектров раствора) из-за больших величин его экстинкции. Величины поглощения A для максимума его полосы при 358 нм (черная кривая) приведены только для начального и конечного интервалов времени, когда они не выходят за пределы возможности их регистрации спектрофотометром.

Как можно видеть, на всех длинах волн зависимость поглощения от времени является одной и той же: малые величины в начале процесса (включая момент до начала электролиза) с последующим прохождением узкого экстремума поглощения и с резким спадом до очень малых значений после максимума.

На рис. 2б данные рис. 2а пересчитаны с использованием коэффициентов экстинкции ClO_2 для соответствующих длин волн. Полученные из них величины концентраций (при расчете для разных длин волн) для одного и того же момента времени хорошо согласуются, что свидетельствует о надежности их нахождения.

Сравнение зависимостей от времени для тока (рис. 1а) и для концентрации ClO_2 (рис. 2б) обнаруживает их явное сходство. Обе имеют форму кривой с узким пиком, максимум которого находится при одном и том же моменте времени ($n = 7$), оба склона которого имеют экспоненциальную форму со сходными величинами экспоненциальных факторов. Так как процесс восстановительного электролиза проводился при достаточно низком потенциале (намного более отрицательном, чем стандартный потенциал пары $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$, см. выше), то можно предполагать, что проходящий ток — по крайней мере в окрестности максимума кривой на рис. 1а — обусловлен в основном протеканием реакции восстановления ClO_2 по уравнению (9).

Автокаталитический характер этой электрохимической реакции в растворах хлората и высокой концентрацией кислоты известен из литературных данных [45, 49], поскольку в этих условиях

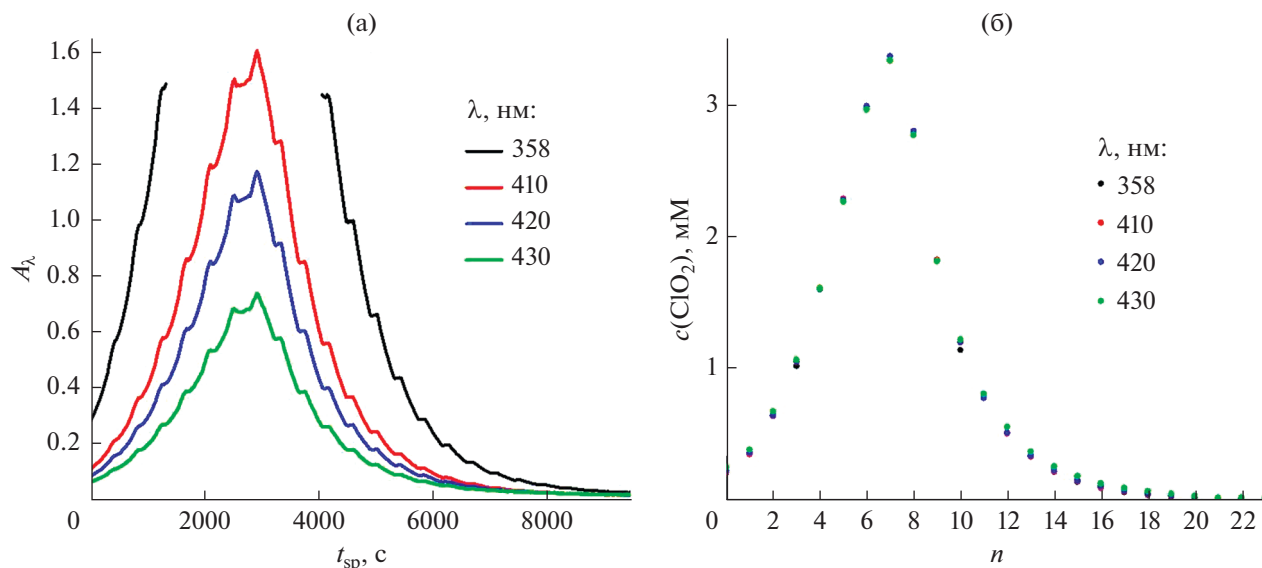


Рис. 2. (а) Поглощение раствора электролита (начальный состав: 12.5 мМ $\text{NaClO}_3 + 8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) при различных длинах волн (указаны на рисунке) во время электролиза в зависимости от времени после его начала t_{sp} (включая как периоды пропускания тока, так и нулевого тока); (б) зависимость концентрации диоксида хлора в конце каждого n -го периода пропускания тока от номера периода поляризации n (как на рис. 1).

протекает достаточно быстро реакция конпропорционирования (11):



которая образует редокс-медиаторный цикл с электродным процессом (9), приводящий (в присутствии избытка хлорат-анионов) к экспоненциальному росту концентраций ClO_2 и HClO_2 .

На рис. 3а показана зависимость изменения суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе Q от времени для тех же моментов перед прерываниями тока. До начала пропускания тока величина Q равна заряду исходного раствора (с учетом степени окисления +5 атомов хлора в ионах хлората) – с точностью до очень малой потери заряда за счет химического разложения ClO_3^- (см. раздел “Обработка данных для тока электролиза”): $Q = Q_{\text{ini}} = 15.0$ Кл. Начало пропускания тока (рис. 1) приводит к прохождению реакций (9) и (11), т.е. индуцируется автокаталитический цикл, так что скорость расходования редокс-заряда экспоненциально возрастает параллельно с возрастанием концентрации диоксида хлора. Далее начинается спад тока из-за постепенного уменьшения концентрации хлорат-аниона и, соответственно, скорости реакции (11). На более поздней стадии редокс-заряд Q становится отрицательным и приближается асимптотически к предельной величине $Q_{\text{fin}} = -FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}} = -3.0$ Кл, отвечающей переходу всех атомов хлора в состояние Cl^- . На второй вертикальной оси отложены значения средней степени окисления $x = Q/(FV^{\text{sol}}c_{\text{tot}})$, кото-

рая соответствует среднему редокс-заряду на один атом хлора, так что она изменяется от начального значения, близкого +5, до конечного значения –1 (рис. 3а).

Важнейшим выводом из данных рис. 3а является возможность практически полного преобразования хлората в хлорид на основе этого автокаталитического цикла.

На рис. 3б показана концентрация диоксида хлора $c(\text{ClO}_2)$, нормированная на исходную концентрацию хлората ($c_{\text{tot}} = 12.5$ мМ), в зависимости от средней степени окисления атомов хлора x для тех же моментов времени в конце каждого (n -го) интервала пропускания тока на основе данных рис. 2б и 3а. Как можно видеть, в этих координатах поведение становится близким к двум прямым линиям, выходящим из начальной и конечной (нулевая концентрация при $x = -1$) точек и пересекающимся недалеко от точки, где $c(\text{ClO}_2) = 1/3c_{\text{tot}}$, $x = +2$. Видно также, что концентрация диоксида хлора достигает в ходе процесса очень больших величин – почти 30% исходной концентрации хлората.

Таким образом, не вызывает сомнений то, что данный компонент системы – ClO_2 – играет *ключевую* роль в ходе процесса восстановления хлората в сильноокислых растворах посредством автокаталитического механизма.

Полученный результат ставит под сомнение значительное участие в процессе альтернативного редокс-медиаторного цикла (6) – несмотря на его термодинамические преимущества, в частно-

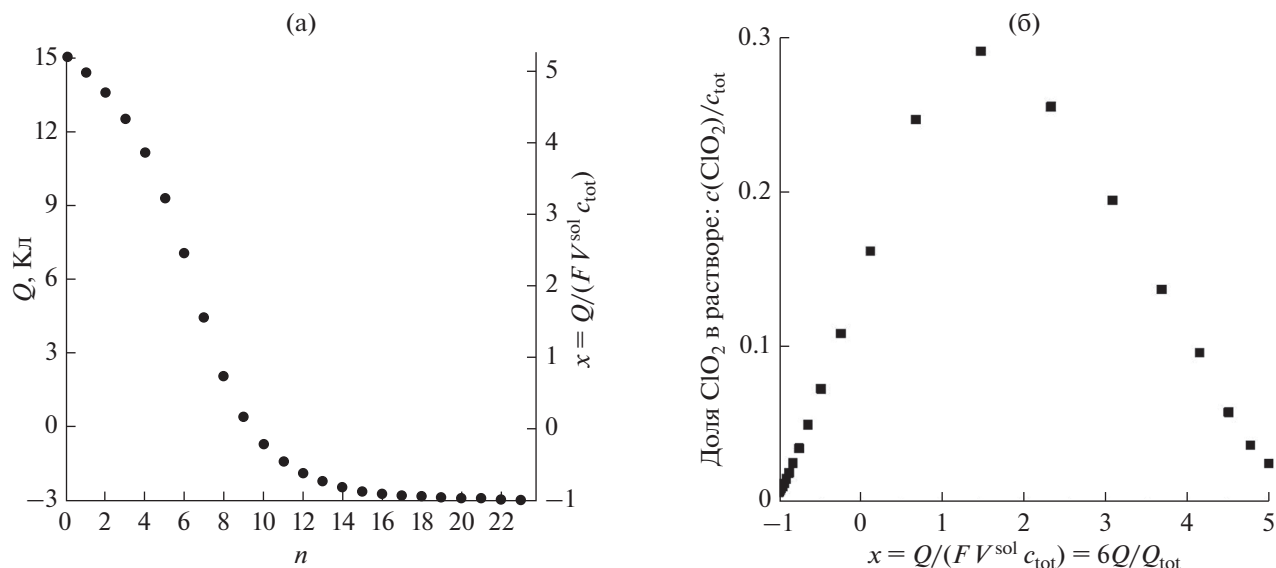


Рис. 3. (а) Зависимость суммарного редокс-заряда атомов хлора в растворе Q и средней степени окисления атомов хлора в системе x от номера периода поляризации n (как на рис. 1); $Q = Q_{\text{ini}} = 15.0$ Кл для $n = 0$; при последующих значениях n редокс-заряд уменьшается на интегралы от тока, прошедшего во время соответствующих интервалов времени; (б) зависимость концентрации диоксида хлора, нормированной на исходную концентрацию хлората: $c(\text{ClO}_2)/c_{\text{tot}}$ ($c_{\text{tot}} = 12.5$ мМ), от средней степени окисления атомов хлора $x = Q/(F V^{\text{sol}} c_{\text{tot}}) = 6Q/Q_{\text{tot}}$ на основе данных на рис. 2б и 3а.

сти по сравнению со схемой (5), поскольку в противном случае трудно объяснить столь явную роль диоксида хлора.

ВЫВОДЫ

Благодаря теоретическому анализу и экспериментальным данным установлено:

- процесс электровосстановления хлорат-анионов в сильноокислых водных растворах протекает по *автокаталитическому* редокс-медиаторному (ЕС") механизму;

- ключевую роль в медиаторном цикле играет *диоксид хлора* ClO_2 , по-видимому, в качестве компонента редокс-пары $\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$;

- благодаря этому автокаталитическому механизму возможно практическое полное превращение хлората в хлорид за сравнительно короткое время.

Полученные результаты принципиально важны для оценки перспектив электровосстановления хлоратов в качестве катодной реакции в проточных генераторах тока, поскольку свидетельствуют о возможности глубокого преобразования хлората в хлорид с достаточно высокой скоростью, благодаря возникновению автокаталитического цикла с участием электронов, проходящих через внешнюю цепь. Установлено, что в случае хлоратов такой цикл реализуется на основе диоксида хлора. т.е. соединения хлора в степени окисления +4 – в отличие от броматов, где пере-

нос электрона осуществляется благодаря паре бром/бромид.

В настоящее время проводится детальное экспериментальное исследование электролиза хлорат-аниона с целью определения схемы проходящих реакций и их кинетических параметров, результаты которого будут представлены в следующих публикациях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы глубоко признательны А.Д. Давыдову и А.Д. Модестову за важные замечания по содержанию статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-63-46041).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrii, O A. and Safonova, T.Y., Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 331, nos. 1–2, p. 897.

2. Safonova, T.Y. and Petrii, O.A., Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, vol. 448, no. 2, p. 211.
3. Сафонова, Т.Я., Петрий, О.А. Влияние ионов олова на электровосстановление нитрат-ионов на платинированном платиновом электроде. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1264. [Safonova, T.Y. and Petrii, O.A., Effect of tin ions on the electroreduction of nitrate anions on platinized platinum electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1137.]
4. Петрий, О.А., Акбаева, Ю.А., Сафонова, Т.Я., Кондрашева, В.С., Колосов, Е.Н., Цирлина, Г.А., Грязнов, В.М. Интенсификация процесса восстановления нитрат-анионов на палладиевом мембранном электроде. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 253. [Petrii, O.A., Akbaeva, Y.A., Safonova, T.Y., Kondrasheva, V.S., Kolosov, E.N., Tsirlina, G.A., and Gryaznov, V.M., Intensification of the nitrate anion reduction on a membrane palladium electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 220.]
5. Назмутдинов, Р.Р., Глухов, Д.В., Цирлина, Г.А., Петрий, О.А. Безактивационное восстановление гексацианоферрат-аниона на ртутном электроде. *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 105. [Nazmutdinov, R.R., Glukhov, D.V., Tsirlina, G.A., and Petrii, O.A., Activationless Reduction of the Hexacyanoferrate Anion on a Mercury Electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, p. 97.]
6. Ботухова, Г.Н., Борзенко, М.И., Петрий, О.А. Влияние ионов аммония на электровосстановление анионов на ртутном электроде. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 465. [Botukhova, G.N., Borzenko, M.I., and Petrii, O.A., Effect of ammonium ions on the electroreduction of anions at a mercury electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, p. 414.]
7. Никифорова, Т.Г., Петрий, О.А. Влияние адатомов Cd и Pb на кинетику восстановления пероксодисульфат-ионов на платинированном платиновом электроде в кислых растворах. *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 137. [Nikiforova, T.G. and Petrii, O.A., Effect of cadmium and lead adatoms on the reduction kinetics of peroxodisulfate anions at platinized platinum in acid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, p. 118.]
8. Ботухова, Г.Н., Петрий, О.А. Электровосстановление пероксодисульфат-анионов на вращающемся дисковом платиновом электроде в режиме циклической вольтамперометрии. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 1276. [Botukhova, G.N. and Petrii, O.A., Electroreduction of peroxodisulfate anion at platinum rotating disc electrode in the cyclic voltammetry mode, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 1145.]
9. 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, no. 9, p. 2711.
10. Yang, Z., Gerhardt, M.R., Fortin, M., Shovlin, C., Weber, A.Z., Perry, M.L., and Saraidaridis, J.D., Polysulfide-permanganate flow battery using abundant active materials, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 7, p. 070516.
11. Liu, C., Liu, H., and Liu, L., Potassium permanganate as an oxidant for a microfluidic direct formate fuel cell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, vol. 14, p. 4557.
12. Licht, S., A novel aqueous aluminum|permanganate fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 1999, vol. 1, p. 33.
13. Kim, C., Lee, C.R., Song, Y.E., Heo, J., Choi, S.M., Lim, D.H., and Kim, J.R., Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 328, p. 703.
14. Shimin, Z., Sulin, C., Debi, Z., Wei, Q., Yu, H., and Xiang, C., Pilot study of an aqueous zinc-bichromate battery, *Energy & fuels*, 2009, vol. 23, no. 3, p. 1668.
15. Hsu, L., Masuda, S.A., Nealon, K.H., and Pirbazari, M., Evaluation of microbial fuel cell Shewanella biocathodes for treatment of chromate contamination, *Rsc Advances*, 2012, vol. 2, p. 5844.
16. Luo, J., Hu, B., Debruler, C., Bi, Y., Zhao, Y., Yuan, B., Hu, M., Wu, W., and Liu, T.L., Unprecedented capacity and stability of ammonium ferrocyanide catholyte in pH neutral aqueous redox flow batteries, *Joule*, 2019, vol. 3, no. 1, p. 149.
17. Long, Y., Xu, Z., Wang, G., Xu, H., Yang, M., Ding, M., Yuan, D., Yan, C., Sun, Q., Liu, M., and Jia, C., A neutral polysulfide/ferricyanide redox flow battery, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 10, p. 103157. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103157>
18. Shin, M., Oh, S., Jeong, H., Noh, C., Chung, Y., Han, J.W., and Kwon, Y., Aqueous redox flow battery using iron 2,2-bis(hydroxymethyl)-2,2',2'-nitriilotriethanol complex and ferrocyanide as newly developed redox couple, *Int. J. Energy Res.*, 2022, vol. 46, p. 8175. <https://doi.org/10.1002/er.7718>
19. Modiba, P., Matoetoe, M., and Crouch, A.M., Kinetics study of transition metal complexes (Ce-DTPA, Cr-DTPA and V-DTPA) for redox flow battery applications, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 94, p. 336.
20. Teramoto, K., Nishide, T., and Ikeda, Y., Studies on metal complexes as active materials in redox-flow battery using ionic liquids as electrolyte: Cyclic voltammetry of betainium bis(trifluoromethylsulfonyle)imide solution dissolving Na[Fe^{III}(edta)(H₂O)] as an anode active material, *Electrochem.*, 2015, vol. 83, no. 9, p. 730.
21. Hou, S., Chen, L., Fan, X., Fan, X., Ji, X., Wang, B., Cui, C., Chen, J., Yang, C., Wang, W., Li, C., and Wang, C., High-energy and low-cost membrane-free chlorine flow battery, *Nature Commun.*, 2022, vol. 13, p. 1281. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28880-x>
22. Ovsyannikov, N.A., Romadina, E.I., Akhmetov, N.O., Gvozdk, N.A., Akkuratov, A.V., Pogosova, M.A., and Stevenson, K.J., All-organic non-aqueous redox flow batteries with advanced composite polymer-ceramic Li-conductive membrane, *J. Energy Storage*, 2022, vol. 46, p. 103810. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103810>
23. 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 электро-энергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. 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: importance in modern electrical energy industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 677.] <https://doi.org/10.1070/RCR4987>
24. Fang, X., Li, Z., Zhao, Y., Yue, D., Zhang, L., and Wei, X., Multielectron organic redoxmers for energy-dense redox flow batteries, *ACS Materials Lett.*, 2022, vol. 4, p. 277. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00668>
 25. 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 and Appl. Chem.*, 2017, vol. 89, no. 10, p. 1429.
 26. 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. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.099>
 27. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction in acidic solution inside rectangular channel under flow-through porous electrode conditions, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 323, p. 134799. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134799>
 28. Vorotyntsev, M.A. and Konev, D.V., Halate electroreduction via autocatalytic mechanism for rotating disk electrode configuration evolution of concentrations and current after large-amplitude potential step, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 391, p. 138914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138914>
 29. Vorotyntsev, M.A., Volgin, V.M., and Davydov, A.D., Halate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theoretical study of the steady-state convective-migration-diffusion transport for comparable concentrations of halate ions and protons, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 409, p. 139961. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139961>
 30. 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.
 31. 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, *Electrochem. Comm.*, 2018, vol. 86, p. 76. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.11.006>
 32. 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.
 33. 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, no. 11, p. 3075.
 34. Modestov, A.D., Andreev, V.N., Antipov, A.E., and Petrov, M.M., Novel aqueous zinc–halogenate flow batteries as an offspring of zinc–air fuel cells for use in oxygen-deficient environment, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, p. 2100233.
 35. Skrabal, A. and Schreiner, H., Die Reduktionsgeschwindigkeit der Chlorsäure und Bromsäure, *Monatshfte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1934, Bd. 65(1), S. 213. <https://doi.org/10.1007/bf01522061>
 36. Taube, H. and Dodgen, H., Applications of radioactive chlorine to the study of the mechanisms of reactions involving changes in the oxidation state of chlorine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 71, no. 10, p. 3330. <https://doi.org/10.1021/ja01178a016>
 37. Lenzi, F. and Rapson, W.H., Effets ioniques spécifiques sur le taux de formation du ClO₂ par la réaction chlorure–chlorate, *Canad. J. Chem.*, 1968, vol. 46, no. 6, p. 979. <https://doi.org/10.1139/v68-160>
 38. Schmitz, G., Kinetics and mechanism of the iodate–iodide reaction and other related reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, vol. 1, no. 8, p. 1909. <https://doi.org/10.1039/a809291e>
 39. Vogt, H., Balej, J., Bennett, J.E., Wintzer, P., Sheikh, S.A., Gallone, P., Vasudevan, S., and Pelin, K., *Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ullmann F., Ed, Berlin: Wiley Online Library, 2010, p. 622. https://doi.org/10.1002/14356007.a06_483.pub2
 40. Sant'Anna, R.T.P., Santos, C.M.P., Silva, G.P., Ferreira, R.J.R., Oliveira, A.P., Côrtes, C.E.S., and Faria, R.B., Kinetics and mechanism of chlorate-chloride reaction, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2012, vol. 23, no. 8, p. 1543. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000017>
 41. Kabir, H., Ma, P.Y., Renn, N., Nicholas, N.W., and Cheng, I.F., Electrochemical determination of free chlorine on pseudo-graphite electrode, *Talanta*, 2019, vol. 205, p. 120101. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.101>
 42. Lowe, E.R., Banks, C.E., and Compton, R.G., Gas sensing using edge-plane pyrolytic-graphite electrodes: electrochemical reduction of chlorine, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, p. 1169. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3223-3>
 43. Raspi, G. and Pergola, F., Voltammetric behaviour of chlorites and chlorine dioxide on a platinumized-platinum microelectrode with periodical renewal of the diffusion layer and its analytical applications, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1969, vol. 20, no. 3, p. 419. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(69\)80171-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(69)80171-3)
 44. Pergola, F., Guidelli, R., and Raspi, G., Potentiostatic study of heterogeneous chemical reactions. ClO₂–ClO₂–Cl-system on platinumized platinum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, vol. 92, no. 9, p. 2645. <https://doi.org/10.1021/ja00712a010>

45. Lipsztajn, M., Electrolytic protection of chlorine dioxide, Patent 4,767,510 (USA). 1988.
46. Sinkaset, N., Nishimura, A.M., Pihl, J.A., and Trogler, W.C., Slow heterogeneous charge transfer kinetics for the $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}_2$ redox couple at platinum, gold, and carbon electrodes. Evidence for nonadiabatic electron transfer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, vol. 103, no. 49, p. 10461.
<https://doi.org/10.1021/jp992693f>
47. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R., Zavala-Araiza, D., and Paramo-Garcia, U., Electrochemical Paired Convergent Production of ClO , *ECS Trans.*, 2009, vol. 20, no. 1, p. 91.
<https://doi.org/10.1149/1.3268376>
48. Gomez-Gonzalez, A., Ibanez, J.G., Vasquez-Medrano, R.C., Paramo-Garcia, U., and Zavala-Araiza, D., Cathodic Production of ClO_2 from NaClO_3 , *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 7, p. E113.
<https://doi.org/10.1149/1.3121588>
49. Tian, M., Li, Y.Y., Sun, H.C., Yang, L.J., and Li, Z.L., Preparation of Chlorine Dioxide by Electrocatalytic Reduction of Sodium Chlorate, *Advanced Mater. Res.*, 2013, vols. 781–784, p. 342.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.781-784.342>
50. Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Воротынцев, М.А., Локтионов, П.А., Глазков, А.Т., Пичугов, Р.Д., Петров, М.М. Ячейка для спектрофотометрии электролитов в процессе электрохимических исследований, Патент 190893 (РФ). 2018. [Konev, D.V., Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Loktionov, P.A., Glazkov, A.T., Pichugov, R.D., and Petrov, M.M., Cell for spectrophotometry of electrolytes to study electrochemical processes, Patent 190893 (Russia). 2018.]
51. Задер, П.А., Конев, Д.В., Гун, Дж., Лев, О., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при электролизе кислого водного раствора хлорида. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. № 10. в печати. [Zader, P.A., Konev, D.V., Gun, J., Lev, O., and Vorotyntsev, M.A., Theoretical analysis of changes in the composition of the system in the course of electrolysis of bromide solution: pH dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, in press.]
52. Stanbury, D.M. and Figlar, J.N., Vanishingly slow kinetics of the ClO_2/Cl^- reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions, *Coordinat. Chem. Rev.*, 1999, vol. 187, no. 1, p. 223.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00092-2)
53. Mussini, T. and Longhi, P., *Bromine, in Standard potentials in aqueous solutions*, Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J., Eds., N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78.