

УДК 541.6+544.1

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАРЯД-РАЗРЯДНОГО ЦИКЛА ВОДОРОДНО-БРОМНОЙ БАТАРЕИ С КАТОДОМ $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ НА ТИТАНОВОМ ВОЙЛОКЕ В РЕЖИМЕ ПОЛНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕМКОСТИ¹

© 2024 г. Н. В. Романова^{a, *}, Д. В. Конев^{b, c, **}, Д. С. Муратов^d, Е. А. Рубан^{b, c, e},
Д. О. Толстель^{a, b}, М. З. Галин^c, В. В. Кузнецов^{b, e}, М. А. Воротынцев^{b, ***}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

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

^cФедеральный исследовательский центр проблем химической физики

и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^dТуринский университет, Турин, Италия

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

* e-mail: kartashova9natali@gmail.com

** e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

*** e-mail: mivo2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.05.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

Исследован циклический заряд-разрядный процесс единичной ячейки водородно-бромной батареи, катод которой представляет собой запитываемый водным раствором HBr/Br_2 пористый титановый войлок с покрытием на основе оксидов IrO_2 и TiO_2 , анодом служит водородный газодиффузионный электрод с каталитическим слоем Pt/C, а перенос ионов водорода между ними осуществляется перфторированная сульфокатионообменная мембрана GP-IEM 103. Методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии охарактеризованы морфология, а также фазовый и химический состав материала катода. Условие переключения между зарядным и разрядным полуциклами (верхний предел по напряжению) выбрано исходя из минимизации содержания в нем бромид-анионов (как и полибромидов) относительно образующегося молекулярного брома в конце стадии заряда (окисления Br^-) – в отличие от традиционно применяемого частичного преобразования бромида в бром для повышения стабильности последнего в составе полибромидных комплексов. Заряд-разрядные испытания ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи были проведены в гальваностатическом режиме при трех плотностях тока: 25, 50 и 75 mA/cm^2 . Сопоставление величин зарядов и средних напряжений на этапах генерации и запасания электроэнергии показывает, что наибольшая эффективность цикла достигается при плотности тока 50 mA/cm^2 . Такая величина плотности заряд-разрядного тока отвечает и наиболее полному использованию редокс-емкости электролита. Установлено, что стабильность использованного катодного материала в контакте с соединениями брома в кислой среде значительно превосходит таковую для углеродной бумаги, а основной причиной падения емкости батареи от цикла к циклу является абсорбция молекулярного брома материалами, контактирующими с катодом: компонентами мембранны-электродного блока (МЭБ), трубопроводами и деталями насоса, обеспечивающего циркуляцию.

Ключевые слова: водородно-бромная проточная редокс-батарея, редокс-пара Br_2/Br^- , электроокисление бромид-аниона, электровосстановление брома, трибромид-анион

DOI: 10.31857/S0424857024120052, EDN: NNAEEO

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

CHARACTERISTICS OF THE CHARGE-DISCHARGE CYCLE OF A HYDROGEN-BROMINE BATTERY WITH AN $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ CATHODE ON A TITANIUM FELT IN THE FULL CAPACITY UTILIZATION MODE²

© 2024 N. V. Romanova^{a, *}, D. V. Konev^{b, c, **}, D. S. Muratov^d, E. A. Ruban^{b, c, e},
D. O. Tolstel^{a, b}, M.Z. Galin^c, V. V. Kuznetsov^{b, e}, and M. A. Vorotyntsev^{b, ***}

^a*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^b*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia*

^d*University of Turin, Turin, Italy*

^e*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

* e-mail: kartashova9natali@gmail.com

** e-mail: dkfrvzh@yandex.ru

*** e-mail: mivo2010@yandex.ru

Cyclic charge/discharge process of a hydrogen-bromine battery has been studied. Porous titanium felt coated with mixed $\text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$ oxide coverage in contact with aqueous HBr/Br^- solution has been used as positive (“cathode”) electrode. Hydrogen gas diffusion electrode with Pt/C catalytic layer served as negative electrode while the hydrogen ion is transferred between them via perfluorinated sulfocation-exchange membrane GP-IEM 103. Morphology, phase, and chemical composition of the cathode material have been characterized using scanning electron microscopy with X-ray spectral microanalysis, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Condition for switching between the charging and discharging stages within each cycle (based on upper limit for voltage) has been chosen to minimize the amount of bromide and polybromide anions relative to molecular bromine formed at the end of the charging stage (oxidation of Br^-), instead of the traditionally used approach which includes only partial conversion of bromide to bromine in order to increase the stability of the latter in the form of polybromide complexes. Charge-discharge tests of the hydrogen-bromine battery are carried out in the galvanostatic mode at three current densities: 25, 50 and 75 mA/cm^2 . Comparison of the charge and average voltage values in the course of the electrical energy generation (discharge stage) and storage (charge stage) shows that the highest efficiency of the cycle is achieved at the current density of 50 mA/cm^2 . This value of the charge/discharge current density also corresponds to the maximal use of the redox capacity of the electrolyte. It has been found that the stability of the mixed-oxide cathode material used in contact with bromine compounds in acidic environment exceeds significantly that of the carbon paper. The main reason of the decrease of the battery capacity from cycle to cycle is the molecular bromine absorption by elements of the system in contact with the catholyte: components of the membrane-electrode assembly (MEA), pipelines and elements of the pump that ensures circulation.

Keywords: hydrogen-bromine flow redox battery, Br_2/Br^- redox couple, bromide anion electrooxidation, bromine electroreduction, tribromide anion

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день актуальной задачей для современной энергетики является поиск и исследование новых материалов и процессов, лежащих в основе химических источников тока (ХИТ) нового поколения. Многочисленные лаборатории занимаются разработкой литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1, 2], топливных элементов, работающих на газовом и жидкокомплексном топливах [3, 4], твердотельных источников тока [5], а также совершенно новых концепций ХИТ. Одним из перспективных направлений разработки элек-

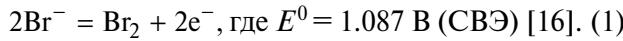
трохимических накопителей энергии являются проточные редокс-батареи (ПРБ), которые приобретают все большую популярность для стационарного хранения энергии [6, 7], поскольку они обладают одним из лучших сочетаний эффективности и стоимости благодаря своей модульной конструкции, обеспечивающей независимое масштабирование энергоемкости и мощности [8, 9]. По этой причине ПРБ наиболее перспективны в качестве экономически эффективной технологии для мегаваттных систем запасания электроэнергии [10, 11].

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

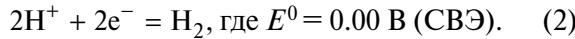
Мировые тенденции по декарбонизации промотируют использование водорода как энергоснабжающего элемента. В связи с этим создание гибридных химических источников тока с использованием водорода в качестве топлива является перспективным направлением для нужд современной энергетики. В частности, комбинируя принципы топливного элемента с газообразным восстановителем – водородом и жидкостного проточного катода, как в ПРБ, можно получить перспективный гибридный ХИТ, например водородно-бромную ПРБ [12–14]. На ее отрицательном электроде используют углеродную бумагу с нанесенным слоем Pt/C-катализатора, на котором в процессе разряда протекает процесс окисления газообразного водорода, тогда как на положительный электрод, в качестве которого чаще всего также используют углеродную бумагу, подается смешанный раствор молекулярного брома и бромистоводородной кислоты.

При заряде и при разряде этой системы протекают реакции (1) и (2), соответственно, слева направо или справа налево [8, 15]:

На положительном электроде:



На отрицательном электроде (в кислой среде):



Суммарная реакция: $2\text{HBr} = \text{Br}_2 + \text{H}_2$. (3)

В частности, если эти процессы реализованы в варианте *перезаряжаемого водородно-бромного топливного элемента*, где в разрядное устройство подаются в газообразной форме потоки водорода и брома на стадии разряда и поток HBr на стадии заряда, *теоретическая* плотность энергии на единицу массы реагентов составляет 353 Вт·ч/кг [17], что в десятки раз превосходит удельную энергоемкость другого перезаряжаемого ХИТ проточного типа – полностью ванадиевых ПРБ (10–50 Вт·ч/кг).

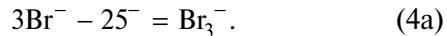
Однако такая оценка неприменима для водородно-бромных ПРБ (как и для цинк-бромных ХИТ), в которых католит представляет собой смешанный раствор бромида и молекулярного брома. Растворимость Br₂ в воде невелика (порядка 0.2 М [18], что эквивалентно низкой плотности энергии – порядка 10 Вт·ч/кг), тогда как концентрация бромидов щелочных металлов (тем более HBr) в разряженном католите может быть выше на 1–2 порядка, поэтому процесс заряда бромных ПРБ обычно останавливают на стадии неполного окисления Br⁻. Тогда при его остаточной концентрации выше 1 М подавляющая доля образовав-

шегося Br₂ находится в составе полибромидных комплексов:

$\text{Br}_2 + \text{Br}^- = \text{Br}_3^-$ (константа равновесия, выраженная через концентрации: $K = [\text{Br}_3^-] / ([\text{Br}_2][\text{Br}^-])$), имеет размерность M⁻¹ и равна 16 [18, 19]),

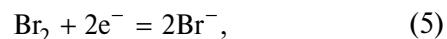


Это препятствует нежелательному образованию брома в виде фазы жидкого брома в конце этапа заряжения. Таким образом, редокс-процесс в католите описывается (упрощенной) схемой (4а) вместо уравнения реакции (1):

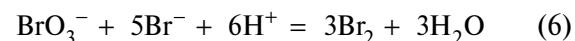


При достаточно большой концентрации бромида (например, в виде HBr) можно достигнуть высокой теоретической плотности энергии [17].

Другим многообещающим бромсодержащим соединением для использования в ПРБ являются соли галогеноксокислот – прежде всего, броматы, раствор которых можно использовать в качестве католитов в водородно-броматном источнике тока. Расчетная величина удельной редокс-емкости насыщенного раствора LiBrO₃ при 20°C (4.9 моль/кг раствора) превышает 500 А·ч/кг [20], что в десятки раз выше показателей ванадиевой ПРБ. На мембранны-электродном блоке H₂-BrO₃⁻ХИТ протекают полуреакции окисления/выделения водорода (отрицательный электрод) в сочетании с восстановлением/электрогенерацией бромата в кислом растворе (положительный электрод). Ион BrO₃⁻ не реагирует на электроде (даже модифицированном) в нужном интервале потенциалов, но наша группа теоретически и практически (на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) [21, 22], на микроэлектроде [23, 24] и внутри водородно-броматного источника тока [25]) продемонстрировала возможность его электровосстановления посредством редокс-медиаторного цикла на основе пары Br₂/Br⁻:

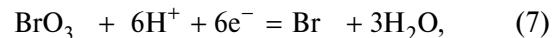


где $E^0 = 1.087 \text{ В (СВЭ)} [25]$ на электроде,



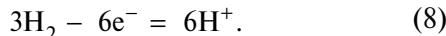
в растворе.

Реакция разряда на положительном электроде водородно-броматного ХИТ на основе комбинации реакций (5) и (6) может быть описана глобальной схемой [26]:

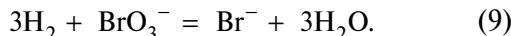


$E^0 = 1.41 \text{ В (СВЭ)} [16]$.

На отрицательном электроде протекает водородная реакция:



Суммарная реакция в водородно-броматном ХИТ имеет вид:



Было продемонстрировано, что электровосстановление бромат-анионов в кислом растворе возможно на слабоактивных электродах (например, на немодифицированных углеродных материалах), где проходит стадия (5). Более того, было обнаружено [26], что благодаря автокатализитическому типу медиаторного цикла из реакций (5) и (6) (EC-autocat механизм) возможно протекание глобального процесса разряда (7) в кислых средах с очень высокими скоростями при невысоком перенапряжении — даже при начальной концентрации брома на уровне следовых количеств. Ячейки генераторов тока, функционирующие по этому принципу, продемонстрированы в работах [20, 25].

Первый перезаряжаемый ХИТ на основе реакции (7) исследован в работе [27]. Показано, что на углеродном электроде (бумага Sigraset 39AA (SGL Carbon, Germany)) возможно достаточно эффективное осуществление процесса (7) в обратном направлении, т. е. окисление иона Br^- до бромат-аниона. Такой процесс в перспективе может найти применение, например для частичной рекуперации механической энергии при ее использовании в составе энергоустановки для мобильных приложений [28]. Однако применение водородно-броматного мембранны-электродного блока в составе накопителя электроэнергии ограничено низкой энергоэффективностью заряд-разрядного цикла на основе реакций (7), (8) по причине высокого перенапряжения процесса электрохимической конверсии бромида в бромат, а также недостаточной стабильности углеродных электролов при получении на них кислородсодержащих соединений брома. Кроме того, как показывает термодинамический анализ работ [29–31], в кислых броматных электролитах функционирование на электроде пары бром/бромид существенно отличается от таких в водородно-бромной батареи: в присутствии бромат-аниона равновесие реакции (6) практически полностью сдвинуто в сторону образования молекулярного брома, так что концентрация бромида в присутствии бромата очень низка. Это исключает возможность последующей стадии перевода брома в трибромид-анион. Кроме того, изменение pH раствора существенно влияет на гидролиз молекулярного брома с образованием соединений брома в степени окисления +1.

Таким образом, дальнейший прогресс в создании перезаряжаемого водородно-броматного ХИТ требует рассмотрения двух вопросов: возможности перехода к более стабильному (в отношении брома и его соединений в кислой среде) материалу катода по сравнению с углеродной бумагой, а также эффективности функционирования бром-бромидной редокс-пары в кислом электролите, не содержащем избытка бромид-анионов для связывания молекулярного брома в комплексные полибромидные анионы.

В соответствии с этим в настоящей работе впервые исследован циклический заряд-разрядный процесс единичной ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи, катод которой представляет собой пористый титановый войлок с покрытием на основе оксидов переходных металлов (DSA-анод), высокая эффективность которого в бромсодержащих электролитах показана ранее [32–35]. При этом оригинальная черта исследования состоит в том, что состав электролита и условия зарядного полуцикла (верхний предел по напряжению) выбраны исходя из минимизации содержания в нем бромид-анионов относительно образующегося молекулярного брома в конце стадии заряда (окисления Br^-). Такой подход моделирует работу бром-бромидной редокс-пары в присутствии кислородсодержащих соединений брома, т. е. ситуацию, имеющую место при работе водородно-броматного источника тока [27]. Это в определенной мере позволит использовать выводы данной работы для оценки перспектив применения $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ -электрода на титановом войлоке и для этой системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода

Поверхность титанового войлока активировалась в растворе 0.1 М HF для улучшения адсорбции покрытия, затем образец промывался в тридистилированной воде. Модификация поверхности титанового электрода диоксидом иридия проводили нанесением раствора, содержащего 0.1 М $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и 0.1 М SnCl_2 , по методике, описанной в работе [36]. Покрытие оксидом иридия (IV) было получено термолизом при 450°C в течение 30 мин. По данным работ [36, 37], электродное покрытие состава $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ проявляет такие же электрохимические свойства, как и покрытие из оксида иридия, т. е. добавление оксида олова (IV) позволяет уменьшить долю благородного металла, но при этом сохранить каталитические свойства.

Характеризация $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода

- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (энергодисперсионной рентгеновской спектрометрией: РСМА/EDS)

Морфологию полученных $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродов исследовали методом СЭМ на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с EDS-приставкой Oxford Instruments X-Act. По результатам РСМА были получены карты распределения элементов (Ir, Sn, Ti, O) по образцам титанового войлока.

- КР-спектроскопия (Raman spectroscopy)

Эксперименты проводились на рамановском спектрометре Horiba LabRam Evolution, оснащенном лазером с длиной волны 633 нм, мощностью 10 мВт. Оптический микроскоп с разрешением 500 нм, принимающий сигнал, оснащен моторизованным столиком с возможностью автоматической фокусировки. Измерения проводились с решеткой 600 штрихов/мм, мощность лазера составляла 50% от максимальной, объектив $\times 100$. Время выдержки 0.1 с (частота 10 Гц).

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/XPS)

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с использованием алюминиевого немонохроматического анода (AlK_{α} 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт) DAR4000 (ScientaOmicron). В качестве анализатора-детектора использовался Argus. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для спектров отдельных элементов и 40 эВ для обзорного спектра поверхности, шаг развертки по шкале энергии связи составлял 0.05 эВ и 0.2 эВ соответственно. Положение линий элементов, входящих в состав поверхностного слоя, стандартизовали по пику C1s, энергию которого принимали равной 285.0 эВ. Давление в камере анализатора не превышало 10–9 мбар. Вычитание фона проводили методом Ширли [38]. Деконволюция спектров проводилась с использованием программного обеспечения “Fityk” [39] путем аппроксимации полос функциями Войта.

Циклирование водородно-бромной проточной редокс-батареи с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом

Конструкция ячейки водородно-бромной проточной редокс-батареи представлена на рис. 1. Исследование этой системы во время серии зарядно-разрядных циклов проводилось на МЭБ следующей конструкции: углеродная бумага Freudenberg H23C8 ($2 \times 2 \text{ см}^2$) с каталитическим слоем Pt/C (загрузка Pt 1 мг/см 2) на отрицатель-

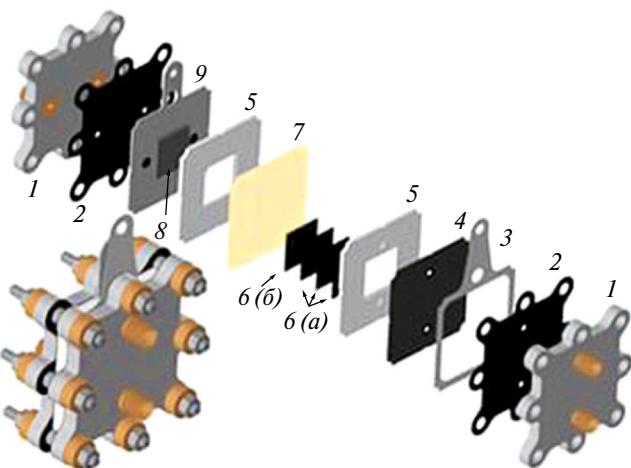


Рис. 1. Конструкция ячейки H_2-Br_2 батареи: 1 – металлические концевые пластины с компрессионными фитингами; 2 – уплотнительные прокладки; 3 – токосъемная пластина из титановой фольги; 4 – bipolarная пластина из графлекса с уплотняющими кольцами; 5 – проточные поля типа “серпантин”; 6a – электроды из углеродной бумаги Sigracet 39 AA; 6b – углеродная бумага Freudenberg H23C8 (загрузка Pt/C 1 мг/см 2); 7 – катион-проводящая мембрана; 8 – $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод; 9 – титановый токосъемник.

ном электроде, $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод ($2 \times 2 \text{ см}^2$, толщина 1.5 мм) на положительном электроде. Для сравнения использовалась сборка, в качестве положительного электрода, содержащая стопку из 4 листов $2 \times 2 \text{ см}^2$ углеродной бумаги Sigracet 39 AA (общая толщина в сжатом состоянии 1 мм). Положительный и отрицательный электроды разделяли протонообменной мембраной GP-IEM 103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Китай). Герметичность конструкции обеспечивалась за счет стягивания концевых пластин.

Мембрана перед испытаниями предварительно обрабатывалась путем кипячения в течение часа в 3%-ном растворе перекиси водорода, после чего промывалась в тридистиллированной воде, а затем выдерживалась в кипящем растворе 2 М серной кислоты. На отрицательный электрод давали водород с расходом 0.5 л/ч при помощи генератора ГВ-25 (ООО “Метахром”, Россия). Циркуляцию католита состава 0.3 М НBr (“Вектон”, Россия) + 3 М H_2SO_4 (“Вектон”, Россия) известного начального объема (5–6.6 мл) обеспечивали с помощью перистальтического насоса Longerprimp BT-100-1f (Longer Precision Pump Co., Китай) со скоростью 40 мл/мин.

После сборки ячейки и присоединения к ней контуров циркуляции электролита производили измерение сопротивления МЭБ при помощи потенциостата Р-45Х с модулем FRA. Измерение

осуществляли, подавая переменное напряжение амплитудой 10 мВ относительно разомкнутой цепи $\text{H}_2(\text{Pt/C})/\text{GP-IEM} 103/\text{HBr}$ ($\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$) последовательно, снижая частоту с 50 КГц до выполнения условия равенства нулю мнимой части импеданса. Действительная его часть при этом представляет собой высокочастотное сопротивление ячейки, характеризующее процессы передачи заряда в электролите и электродах.

Заряд-разрядные испытания проводили в зна-
копеременном гальваниостатическом режиме при различ-
ных плотностях тока: 25, 50 или 75 mA/cm^2 . Измерения проводились в порядке уменьшения плотности тока. После выполнения 6 циклов заданной плотностью тока порция электролита заменялась на новую с промежуточной промывкой катодного пространства и контура циркуляции католита дистиллированной водой. Гальвани-
стическую поляризацию ячейки с регистрацией зависимостей напряжение-время и переключением направления тока при достижении заданных пороговых значений напряжения осуществляли при помощи потенциостата-гальвани-
стата P-150X (Electrochemical Instruments, Россия). В качестве нижнего (переключение раз-
ряд-заряд) и верхнего (переключение заряд-раз-
ряд) пороговых значений напряжения выбрали 0.4 и 1.4 В соответственно. В указанном диапа-

зоне, по данным работ [12–14], протекает пол-
ная конверсия бромид-анионов в молекулярный бром и обратно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методы микроскопии и спектроскопии

Морфология и элементный состав электро-
да $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ были изучены методом СЭМ с использованием картирования, которое про-
водили методом РСМА. На рис. 2 представле-
но картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода, которое подтверждает однородность распределения ме-
тalloоксидного покрытия по всем волокнам ти-
танового войлока.

На рис. 3 приведены РФЭС-спектры высо-
ко-разрешения для элементов Ir, Sn, O и Ti на по-
верхности электрода. Чтобы получить полную
информацию о составе образца, рассмотрим спектры на рис. 3а, 3б, 3в и 3г. Как показано на рис. 3а, энергия связывания 62.2 эВ и 65.2 эВ соотвествуют сигналам $\text{Ir } 4f_{7/2}$ и $\text{Ir } 4f_{5/2}$. Таким образом, спектры РФЭС показывают, что ча-
стицы ирида находятся в высоковалентном состоя-
нии Ir^{IV} , что соответствует литературным дан-
ным [40–45], а также сходится с результатами КР-спектроскопии на рис. 4. На рис. 3б линии оксидов олова SnO_2 и SnO располагаются

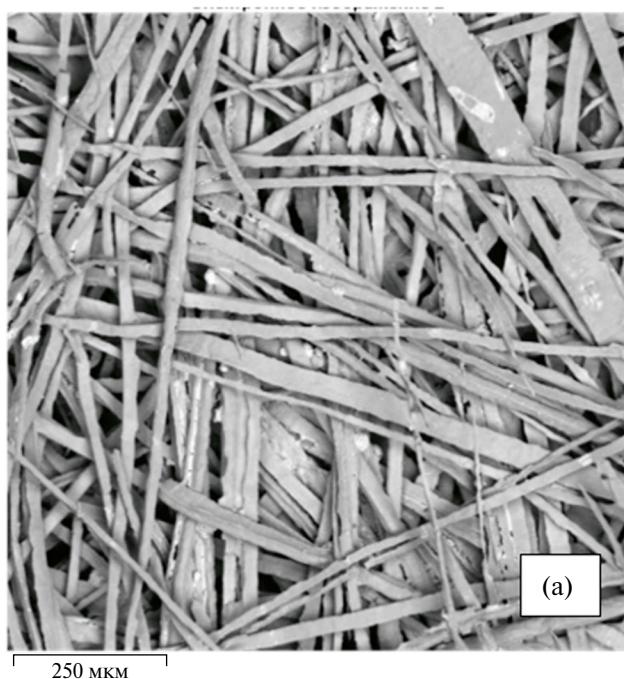
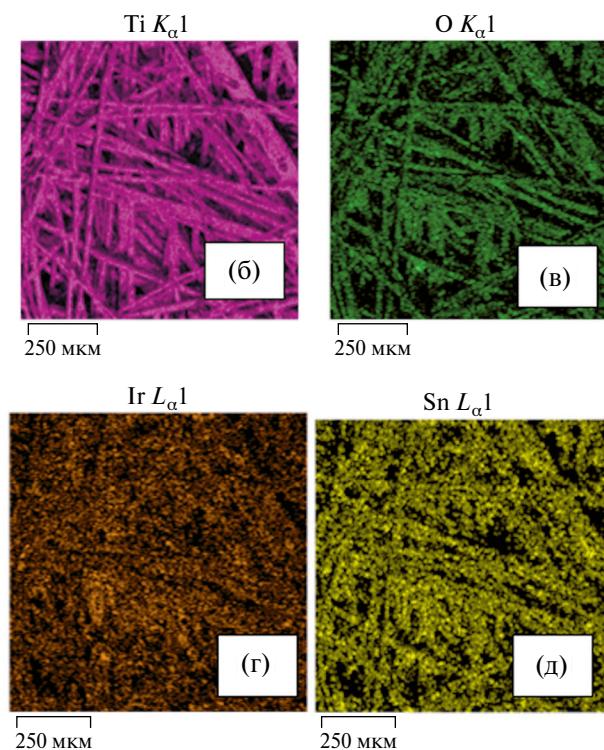


Рис. 2. СЭМ-картирование $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода: (а) СЭМ-изображение электродного материала, (б) распределение Ti по поверхности материала, (в) распределение O по поверхности материала, (г) распределение Ir по поверхности материала, (д) распределение Sn по поверхности материала.



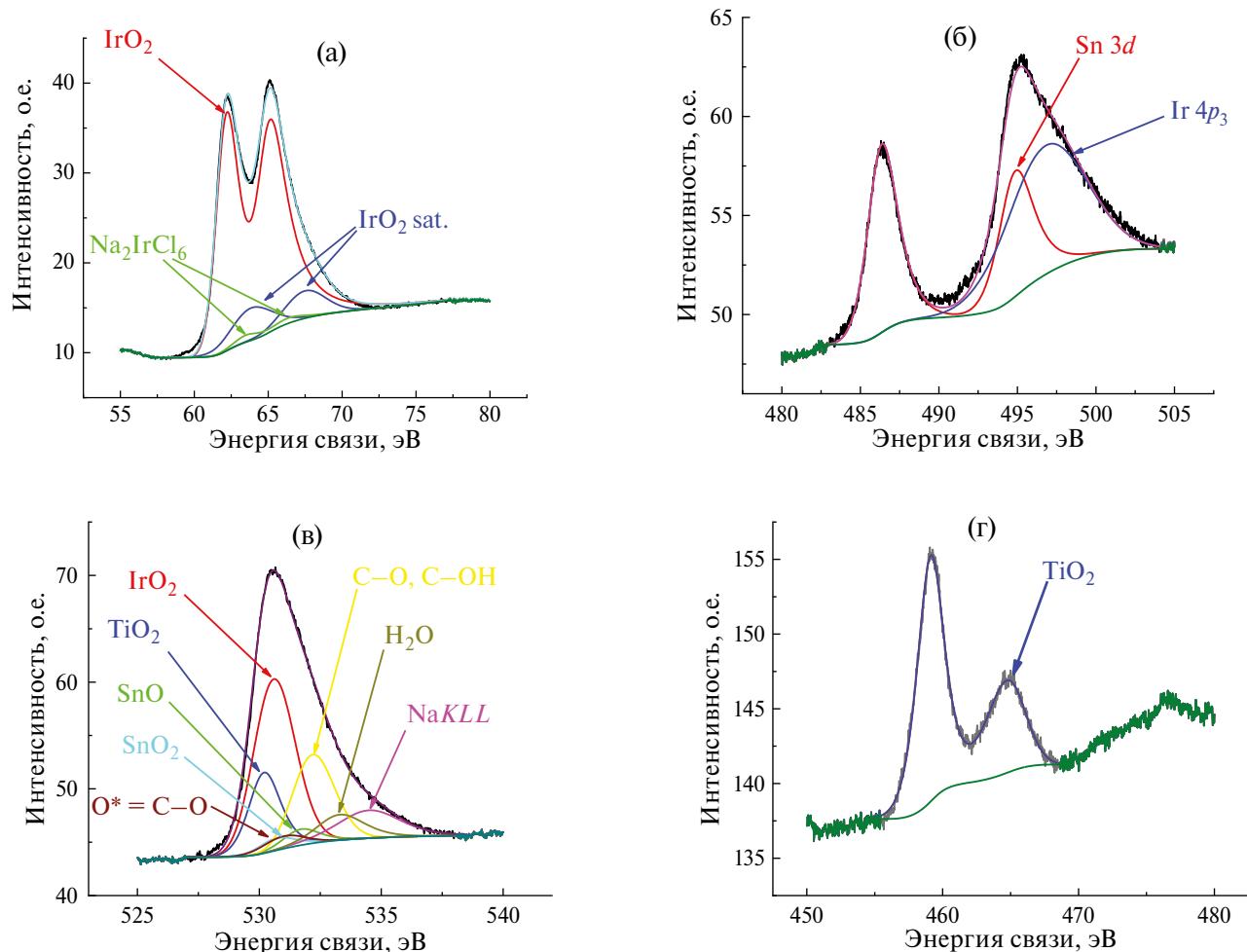


Рис. 3. РФЭС-спектры высокого разрешения: Ir 4f (а) Sn 3d (б), O 1s (в), Ti 2p (г) электронных уровней IrO₂/TiO₂/Ti-электрода.

очень близко, поэтому можно выделить только их суммарную линию Sn 3d. Также осложняет деконволюцию спектров олова на рис. 3в приключение пиков Ir 4p₃. Таким образом, содержание олова в покрытии электродного материала определяли по рис. 3в. Высокое количественное соответствие позволяет выделить два пика, относящиеся к олову на спектре кислорода (рис. 3в). На спектрах (рис. 3в) энергия связи 530.6 эВ соответствует IrO_2 , 530.2 эВ – TiO_2 , 531.8 эВ – SnO , 530.9 эВ – SnO_2 . Пик, соответствующий энергии связи 533.3 эВ (H_2O), возникает из-за использования водного раствора прекурсора. Оставшиеся пики: 532.3 эВ (C–O, C–OH); 534.5 эВ (NaKLL) 531.3 эВ ($\text{O}^* = \text{C}-\text{O}$) обусловлены тем, что титановую подложку получают в ходе синтеза с использованием органического прекурсора. На рис. 3г спектр соответствует TiO_2 . Деконволюция спектров РФЭС дала для состава покрытия титанового войлока: 21% IrO_2 / 3.5% SnO + 1.5% SnO_2 / 8% TiO_2 .

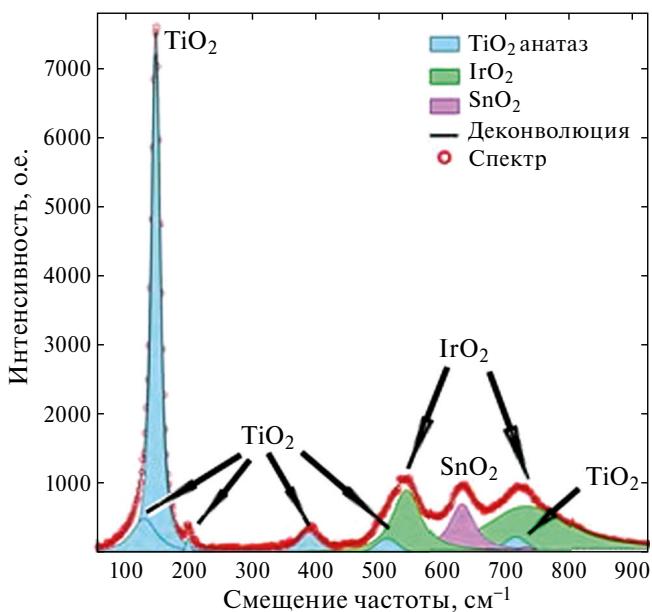


Рис. 4. КР-спектр IrO₂/TiO₂/Ti-электрода, используемого в H_2-Br_2 источнике тока.

Фазовый состав $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрода анализировали методом КР (рамановской) спектроскопии. Как показано на рис. 4, полосы при 129, 148, 199, 396, 513 cm^{-1} могут быть отнесены к фазе анатаза TiO_2 , где полосы 148 и 199 соответствуют моде E_g , 396 cm^{-1} – моде B_{1g} и 513 cm^{-1} – моде A_{1g} [46]. Полосы при 543 и 726 cm^{-1} были отнесены к фазе IrO_2 [47], а полоса при 631 cm^{-1} и небольшая полоса при 726 cm^{-1} – к фазе SnO_2 [48]. Таким образом, можно сделать вывод, что покрытие электрода состоит из фаз IrO_2 , TiO_2 и небольшого количества фазы SnO_2 .

Заряд-разрядное циклирование

Электродный материал был протестирован в составе МЭБ водородно-бромной проточной редокс-батареи в качестве положительного электрода. Перед заряд-разрядными испытаниями водородно-бромной ПРБ снимали годограф импеданса для измерения сопротивления ячейки, основной вклад в который вносит мембрана. До заряд-разрядных испытаний сопротивление ячейки составляло 0.107 Ом. Эта величина близка высокочастотному сопротивлению МЭБ, собранному с использованием углеродного катода [27], составляющего 0.1 Ом, на основании чего можно сделать вывод об относительно малом вкладе дополнительного сопротивления оксидного слоя в полное сопротивление МЭБ при переходе с углеродного катода на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$.

На рис. 5 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) ячейки (рис. 1) с различными материалами катода, измеренная до заряд-разрядных испытаний. Различия диапазонов циклирования электродных материалов обусловлены

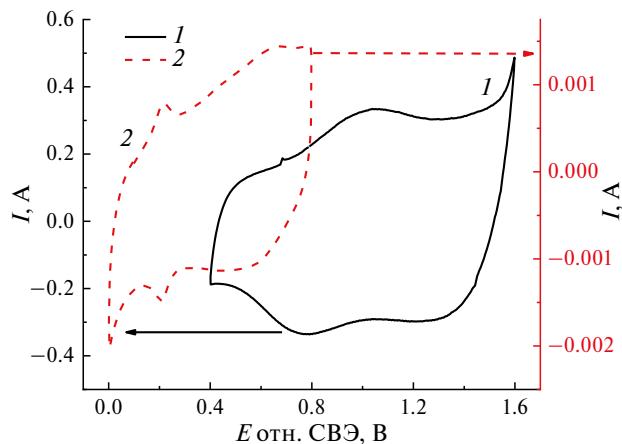


Рис. 5. ЦВА ячейки с различными материалами катода при пропускании через него фонового раствора 3 М H_2SO_4 : 1 – $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод, 2 – углеродная бумага Sigraset 39AA. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, 3-й цикл, подача водорода на анод – 0.5 л/ч.

корреляцией пределов развертки потенциала с окном стабильности электролита и самого электродного материала в контакте с ним. Максимумы тока при 1.0 В (анодный) и при 0.8 В (катодный) соответствуют процессу перехода между состояниями Ir(III) и Ir(IV). Эти результаты согласуются с данными для электродов типа $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ [49–51]. Большие плотности тока (на три порядка больше, чем у углеродной бумаги Sigraset 39AA) можно объяснить большей электрохимически активной площадью поверхности и наличием в составе электрода электроактивного компонента (Ir(III)/Ir(IV)). Отметим, что величина редокс-заряда, протекающего через ячейку с $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электродом в диапазоне напряжений гальваностатического заряд-разрядного испытания (0.4–1.4 В), составляет 9.8 Кл (результат интегрирования кривой 1 рис. 5), т. е. составляет заметную долю редокс-емкости используемых в измерениях небольших объемов электролита. При расчете относительных показателей эффективности заряд-разрядного цикла этот “псевдоемкостной” вклад металл-оксидного электрода (Q_{pc}) вычитали из полученных при циклировании зарядов, поскольку при работе ячейки с большими объемами более концентрированных электролитов он становится пренебрежимо мал.

Затем были проведены циклические заряд-разрядные испытания водородно-бромной ПРБ для начального состава пропускаемого католита: 0.3 М $\text{HBr} + 3$ М H_2SO_4 . На рис. 7а представлены первые циклы заряд-разрядных кривых (напряжение – редокс-заряд) при различных плотностях тока: 25, 50 и 75 $\text{mA}/\text{см}^2$. При заряде на положительном электроде протекала окислительная конверсия бромид-иона в бром (1). Резкое повышение напряжения до 1.4 В являлось критерием того, что почти все бромсодержащие частицы превратились в молекулярный бром. Когда напряжение достигало 1.4 В, направление тока менялось на противоположное (чтобы исключить побочные реакции [14]), тем самым начиная разрядный полуцикл. При разряде на положительном электроде протекала конверсия брома в бромид-ион. Цикл завершался при достижении потенциала 0.4 В.

При каждой плотности тока (25, 50 и 75 $\text{mA}/\text{см}^2$) было проведено несколько (от 3 до 6) заряд-разрядных циклов водородно-бромной ПРБ. В табл. 1, 2 и 3 представлены полученные для каждой из этих плотностей тока данные для измеренных параметров в ходе серии циклов:

- Редокс-заряды, пропущенные при заряде или разряде ПРБ во время данного цикла, соответственно, Q_{ch} и Q_{disch} .

- Отношение зарядов для стадий заряда и разряда, умноженное на 100%: $\eta_Q = 100\% \cdot (Q_{\text{disch}} - Q_{\text{pc}})/(Q_{\text{ch}} - Q_{\text{pc}})$, характеризующее фараадеевскую эффективность отдельного заряд-разрядного цикла η_Q .

- Среднее напряжение в ходе стадии заряда или разряда во время данного цикла, соответственно, U_{ch} и U_{disch} , которое рассчитывалось как площадь кривой под графиком $U(t)$, деленная на время заряда или разряда соответственно.

- Отношение средних напряжений для стадий заряда и разряда, умноженное на 100%: $\eta_U = 100\% \cdot U_{\text{av.disch}}/U_{\text{av.ch}}$.

- Энергоэффективность заряд-разрядного цикла: $\eta_E = \eta_Q \cdot \eta_U / 100\%$, т. е. произведение отношений зарядов и напряжений заряд-разрядных испытаний для отдельного цикла в процентах.

- Коэффициент использования редокс-емкости $CU = 100\% \cdot (Q_{\text{disch}} - Q_{\text{pc}})/Q_{\text{tot}}$, т. е. отношение Q_{disch} (за вычетом псевдоемкостного вклада электрода Q_{pc}) к полному расчетному редокс-заряду раствора Q_{tot} .

- Коэффициент использования энергии ($EU = 100\% \cdot W_{\text{disch}}/W_{\text{tot}}$), т. е. отношение энергии разряжения W_{disch} к полному энергосодержанию начального раствора электролита W_{tot} , который рассчитывали как произведение CU на отношение среднего напряжения при разряде к разнице стандартных потенциалов катодной и анодной полуреакций (1) и (2): $EU = CU U_{\text{av.disch}} / 1.087$ В.

В табл. 1 приведены эти характеристики для тока 75 мА/см². Редокс-заряды как при заряде Q_{ch} , так и при разряде Q_{disch} в ходе циклирования постепенно уменьшаются на $10 \pm 2\%$ за 6 полных циклов, видимо, из-за абсорбции брома конструкционными элементами ячейки. Что касается их отношения, т. е. η_Q (рис. 6б), то оно принимает наименьшее значение во время первого цикла (91%), а во всех дальнейших циклах оста-

ется постоянным (95%). Среднее напряжение как в ходе заряда $U_{\text{av.ch}}$, так и в ходе разряда $U_{\text{av.disch}}$ почти не изменяется в серии циклов (глобальные изменения каждого из напряжений составляют 10–12 мВ за 6 циклов). Их отношение, т. е. η_U (рис. 6в), медленно убывает в первых четырех циклах от 81% до 78%, а затем эта величина стабилизируется. Энергоэффективность η_E (рис. 6г) является мультипликативной величиной отношений зарядов и напряжений, вследствие чего она убывает на 2% между соседними циклами, начиная с 2-го по 6-й циклы. Отметим довольно высокие абсолютные величины обсуждаемых величин, в частности энергоэффективность во всей серии измерений лежит между 73% и 76%.

Измеренные характеристики водородно-бромной ПРБ при плотности тока 50 мА/см² представлены в табл. 2. В целом, все вышеупомянутые величины Q_{ch} , Q_{disch} , η_Q , $U_{\text{av.ch}}$, $U_{\text{av.disch}}$, η_U , η_E при данной плотности тока показывают зависимости от номера цикла, качественно сходные с результатами для 75 мА/см². В частности, зарядовые характеристики (табл. 2, рис. 6б) принимают приблизительно такие же значения: в интервале номеров циклов с 2 до 6 величины зарядов медленно спадают от 147 до 141 Кл для Q_{ch} и от 138 до 134 Кл для Q_{disch} , т. е. падают на 3–4% за 6 циклов, тогда как величина отношения зарядов η_Q остается практически постоянной и очень высокой: в основном 94–95%, как и при большей плотности тока (табл. 1). Величины средних напряжений как при заряде, так и разряде (рис. 6в) для 50 мА/см² сохраняют (как и при токе 75 мА/см²) практически постоянные значения для всех циклов с 1-го до 6-го (кроме выброса для цикла 2). В то же время величины средних напряжений на стадиях заряда и разряда при токе 50 мА/см² оказались для каждого цикла существенно ближе между собой, чем при токе 75 мА/см²: 1.11–1.12 В для $U_{\text{av.ch}}$ (кроме

Таблица 1. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 75 мА/см². Объем электролита – 5 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	158	144	91	1.12	0.90	81	73
2	148	141	95	1.12	0.90	80	76
3	146	139	95	1.13	0.89	79	75
4	144	137	95	1.13	0.89	78	74
5	142	135	95	1.13	0.88	78	74
6	139	133	95	1.13	0.88	78	74

Таблица 2. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока 50 мА/см². Объем электролита – 5 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	144	140	97	1.11	0.93	83	81
2	147	138	93	1.08	0.92	85	80
3	145	137	94	1.11	0.92	83	78
4	144	136	94	1.12	0.92	82	77
5	143	135	94	1.11	0.92	83	78
6	141	134	95	1.11	0.92	83	78

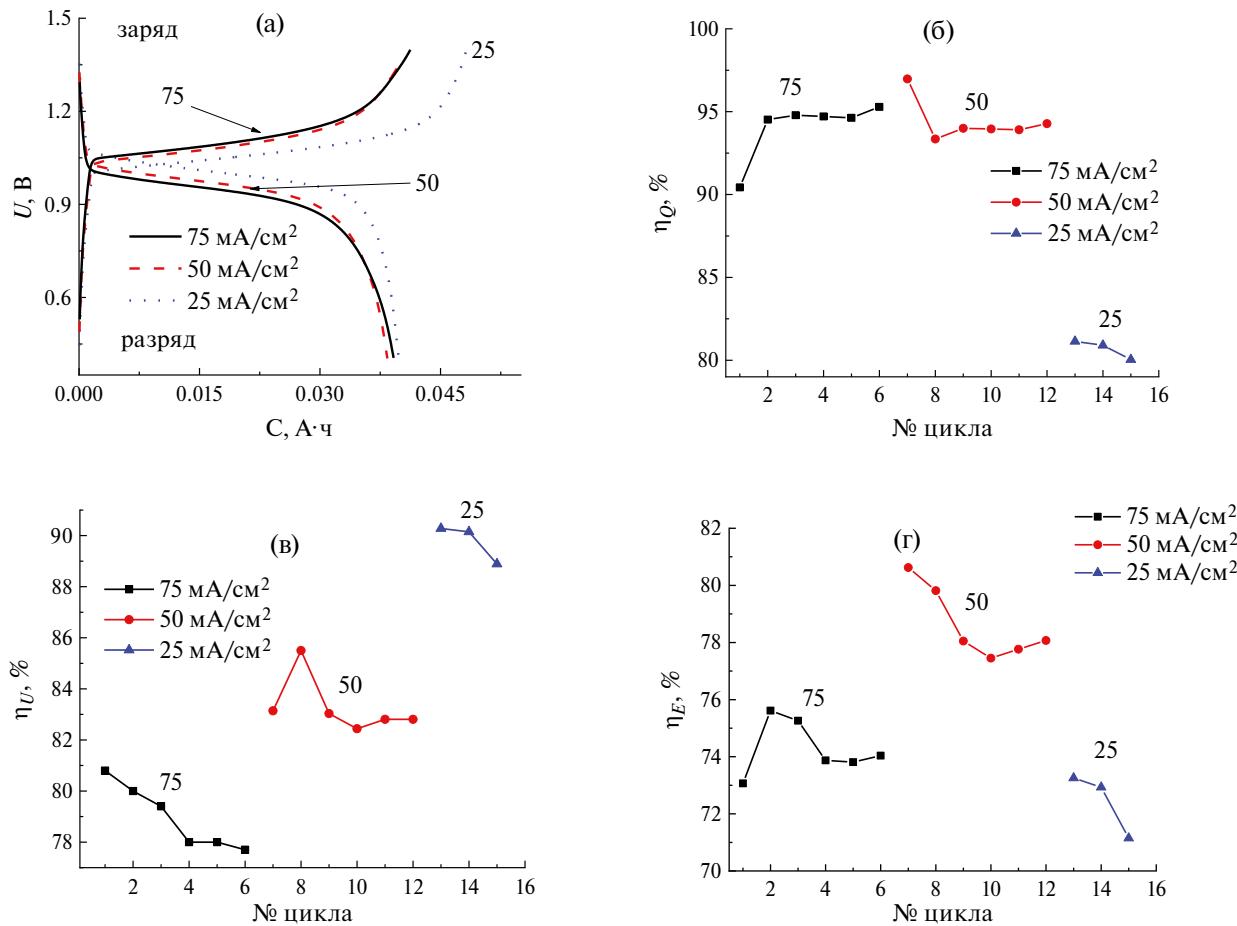


Рис. 6. Заряд-разрядные кривые $\text{H}_2\text{-Br}_2$ ПРБ, диапазон напряжений 0.4–1.4 В (а); зависимости отношения (для стадий разряда и заряда) зарядов (б), отношения средних напряжений (в) и энергоэффективностей (г) от номера заряд-разрядного цикла при различных плотностях тока.

цикла 2) и 0.92–0.93 В для $U_{\text{av.disch}}$, т. е. их разница составляет менее 0.2 В (заметно меньше, чем для тока в $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$), а их отношение η_U близко к 83% (вместо 78–81% при токе $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Это отличие всех параметров для напряжения в благоприятную сторону при токе $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ по сравнению с параметрами для $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ обусловлено уменьшением омических потерь при меньшей плотности тока. В результате величина энергоэффективности заряд-разрядного цикла η_E (рис. 6г) при плотности тока $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ лежит в интервале от 81% ($n = 1$) до 78% (для номеров цикла от 3 до 6), т. е. достигает наиболее высоких значений, в частности выше на 4% по сравнению с данными для плотности тока $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

В табл. 3 представлены заряд-разрядные характеристики водородно-бромной ПРБ при плотности тока $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Редокс-заряды на стадии заряда Q_{ch} и на стадии разряда Q_{disch} в первом цикле намного превышают их величины для более высоких токов, однако их отношение η_Q составляет лишь 81% (рис. 6б). Во время последую-

щих циклов величины обоих зарядов (Q_{ch} и Q_{disch}) быстро поникаются — примерно на 10% за цикл, тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (80–81%), однако существенно меньшим, чем для более высоких плотностей тока (94–95%, рис. 6б). Подобное резкое уменьшение зарядов может быть связано с более сильной абсорбцией брома конструкционными деталями ячейки из-за увеличения времени полной конверсии при заряде и разряде водородно-бромной проточной редокс-батареи. Напротив, существенно

Таблица 3. Характеристики работы водородно-бромной проточной батареи в каждом заряд-разрядном цикле в гальваностатическом режиме при плотности тока $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Объем электролита — 6.6 мл

№	Q_{ch} , Кл	Q_{disch} , Кл	η_Q , %	$U_{\text{av.ch}}$, В	$U_{\text{av.disch}}$, В	η_U , %	η_E , %
1	192	158	81	1.08	0.97	90	73
2	174	143	81	1.08	0.97	90	73
3	157	128	80	1.08	0.96	89	71

сближаются между собой величины средних напряжений на стадиях заряда ($U_{av.ch.}$) и разряда ($U_{av.disch}$) – разница между ними составляет всего 0.11–0.12 В, причем их значения стабильны в ходе циклирования. Соответственно, величина отношения средних напряжений η_U тоже не изменяется при циклировании и имеет наиболее высокое значение (около 90%, рис. 6в). Эти свойства являются непосредственным следствием уменьшения омических потерь при низкой величине тока. Что касается энергоэффективности заряд-разрядного цикла, ее величина является наименьшей среди данных для трех величин пропускаемого тока (рис. 6г), что является следствием сильного уменьшения отношения зарядов (рис. 6б).

Таким образом, величины как редокс-зарядов на обеих стадиях процесса (Q_{ch} и Q_{disch}), так и отношения этих зарядов (η_Q) примерно одинаковы для токов 75 мА/см² к 50 мА/см². В зависимости от номера цикла редокс-заряды медленно убывают, особенно для тока 50 мА/см² (падение на 3–4% за 6 циклов), а отношение зарядов остается примерно постоянным в ходе циклирования и одинаковым для двух токов (около 95%). Напротив, при переходе к наименьшей величине тока (25 мА/см²) оба редокс-заряда существенно убывают при циклировании (уменьшение примерно на 10% между соседними циклами), тогда как отношение зарядов η_Q остается примерно постоянным (80–81%), т. е. существенно ниже, чем для более высокой плотности тока, что, по-видимому, объясняется уменьшением суммарного количества атомов брома в католите от цикла к циклу из-за увеличения времени цикла при меньшей плотности тока.

Для токов 50 мА/см² и 75 мА/см² среднее напряжение как в ходе заряда $U_{av.ch.}$, так и в ходе раз-

ряда $U_{av.disch}$ почти не изменяется в серии циклов: глобальные изменения каждого из напряжений не превышают 10–12 мВ за 6 циклов, а их разница для одного цикла меняется от 0.22 до 0.25 В для плотности тока 75 мА/см², тогда как при плотности тока 50 мА/см² значения как обоих напряжений, так и их разницы (менее 0.19 В) остаются практически постоянными. Их отношение η_U для плотности тока 75 мА/см² медленно убывает в ходе циклирования (изменение менее 4% в серии из 6 циклов), тогда как отношение средних напряжений примерно постоянно (около 83%). Величины средних напряжений на стадиях заряда (Q_{ch}) и разряда (Q_{disch}) существенно сближаются между собой при плотности тока 25 мА/см²: разница составляет всего 0.11–0.12 В, а отношения средних напряжений η_U близки к 90%, причем их значения стабильны в ходе циклирования. Эта эволюция значений всех параметров для напряжения в благоприятную сторону при уменьшении величины проходящего тока (особенно, для 25 мА/см²) обусловлено уменьшением омических потерь.

Для оценки работы водородно-бромной проточной редокс-батареи были рассчитаны также коэффициенты использования редокс-емкости электролита (CU) (рис. 7а) и энергии (EU) (рис. 7б) для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см².

На рис. 7а представлены зависимости коэффициентов использования редокс-емкости и энергии от номера цикла, а на рис. 7б зависимость редокс-емкости от времени заряд-разрядных испытания ПРБ для различных плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см². Для всех плотностей тока эти характеристики падают с увеличением номера цикла (рис. 7а) – особенно резко при токе 25 мА/см², что можно объяснить постепенным уменьшением

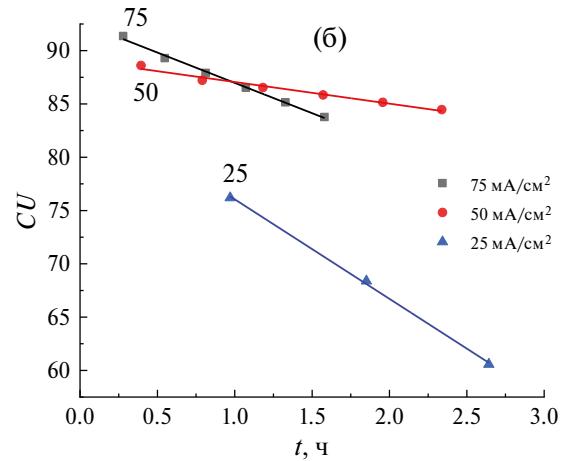
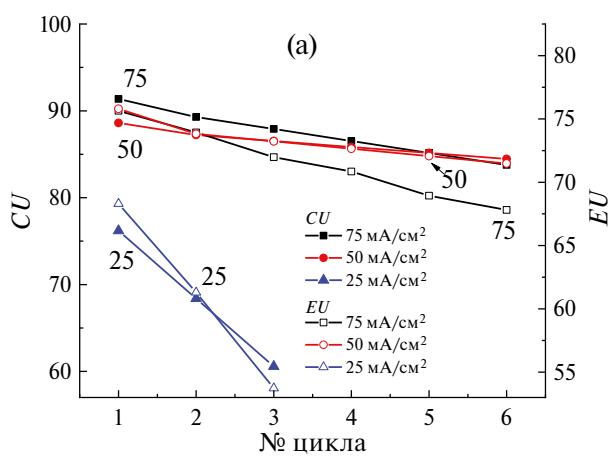


Рис. 7. Зависимость коэффициентов использования редокс-емкости и энергии от номера цикла (а) и коэффициента использования редокс-емкости от времени циклирования (б) для плотностей тока 25, 50 и 75 мА/см².

суммарной редокс-емкости католита в начале каждого цикла за счет абсорбции бромсодержащих частиц конструкционными элементами ячейки (этот эффект особенно силен при наименьшем пропускаемом токе, т. е. при наибольшей длительности процесса циклирования при 25 mA/cm^2). Влияние омических потерь возрастает с увеличением тока, что объясняет более низкие значения параметров на рис. 7а для тока 50 mA/cm^2 по сравнению с более сильным током. В результате комбинированного влияния обоих факторов наибольшие величины параметров на рис. 7а достигаются для промежуточной величины тока 50 mA/cm^2 . Коэффициенты наклона зависимости $CU(t)$ на рис. 7б для различных плотностей тока принимают следующие значения: $75 \text{ mA/cm}^2 - (-5.69 \text{ ч}^{-1})$, $50 \text{ mA/cm}^2 - (-2.03 \text{ ч}^{-1})$, $25 \text{ mA/cm}^2 - (-9.34 \text{ ч}^{-1})$, т. е. меняются немонотонно с величиной плотности тока. Из этих данных можно сделать вывод, что абсорбция брома компонентами установки носит (по крайней мере, частично) обратимый характер и сложным образом зависит от состава окружающего электролита и скорости нарастания/спада концентрации молекул Br_2 в нем. Сравнение величин фарадеевской эффективности заряд-разрядного цикла ячейки с металл-оксидным катодом, полученных в настоящей работе для плотностей тока 50 и 75 mA/cm^2 (91–95%), с данными работ [14] (90–97%) и [52] (90–92%) на углеродном катоде свидетельствует о сопоставимой интенсивности процессов, приводящих к потере заряда, на различных электродных материалах, т. е. увеличения фарадеевских потерь вследствие снижения перенапряжения выделения кислорода на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электроде по сравнению с углеродным не отмечено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

$\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -электрод, нанесенный на поверхность титанового войлока, способен работать в качестве катода водородно-бромной ПРБ, давая величины коэффициентов использования редокс-емкости и энергии на уровне 95 и 75% при плотности тока 50 mA/cm^2 . При такой плотности тока имеет место наиболее эффективный компромисс между двумя противоположными тенденциями: ростом отношения зарядов с повышением плотности заряд/разрядного тока и увеличением падения напряжения на сопротивлении ячейки. Основная характеристика заряд-разрядного цикла ячейки – его энергоэффективность – в интервале токов 25–75 mA/cm^2 находится на уровне 72–81%, с максимумом,

приходящимся на 50 mA/cm^2 . Падение коэффициента использования емкости от цикла к циклу в мембранны-электродном блоке исследованного состава обусловлено (по крайней мере, частично) абсорбцией молекулярного брома компонентами ячейки, контактирующими с электролитом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ): грант № 23-13-00428.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, T., Song, W., Son, D., Ono, L.K., and Qi, Y., Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A.*, 2019, vol. 7, p. 2942.
2. Fedoseeva, Yu.V., Shlyakhova, E.V., Stolyarova, S.G., Vorfolomeeva, A.A., Grebenkina, M.A., Makarova, A.A., Shubin, Yu.V., Okotrub, A.V., and Bulusheva, L.G., Brominated Porous Nitrogen-Doped Carbon Materials for Sodium-Ion Storage, *Batteries*, 2022, vol. 8, p. 114.
3. Gerasimova, E.V., Kleinikova, S.A., Talagaeva, N.V., Gor'kov, K.V., Levchenko, M.G., and Zolotukhina, E.V., New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48(88), p. 34396.
4. Kleinikova, S.A., Levchenko, M.G., Yalmaev, A.B., Talagaeva, N.V., Dremova, N.N., Gerasimova, E.V., and Zolotukhina, E.V., Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 409, p. 139998.
5. Singh, M., Zappa, D., and Comini, E., Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46(54), p. 27643.
6. Weber, A.Z., Mench, M.M., Meyers, J.P., Ross, P.N., Gostick, J.T., and Liu, Q., Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, p. 1137.
7. Rugolo, J. and Aziz, M., Electricity storage for intermittent renewable sources, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 7151.
8. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипова, 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. *Усп. химии*. 2021. Т. 90. С. 835.

- [Petrov, M.M., Modestov, A.D., Konev, D.V., Antipov, A.E., Laktionov, 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, p. 677.]
9. Li, Z., Jiang, T., Ali, M., Wu, Ch., and Chen, W., Recent Progress in Organic Species for Redox Flow Batteries, *Energy Stor. Mater.*, 2022, vol. 50, p. 105.
 10. Schlogl, R., Sustainable Energy Systems: The Strategic Role of Chemical Energy Conversion, *Top. Catal.*, 2016, vol. 59, p. 772.
 11. Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C., and Lim, T.M., *Redox flow batteries for medium to large-scale energy storage*, Electr. Transm. Distrib. Storage Syst. Woodhead Publishing Series in Energy, Cambridge, 2013, p. 398–441.
 12. Cho, K., Ridgway, P., Weber, A., Haussener, S., Battaglia, V., and Srinivasan, V., High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A1806.
 13. Oh, K., Weber, A.Z., and Ju, H., Study of bromine species crossover in H_2/Br_2 redox flow batteries, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 3753.
 14. Cho, K., Tucker, M., Ding, M., Ridgway, P., Battaglia, V., Srinivasan, V., and Weber, A., Cyclic Performance Analysis of Hydrogen/Bromine Flow Batteries for Grid-Scale Energy Storage, *ChemPlusChem*, 2015, vol. 80, p. 402.
 15. Antipov, A., Pichugov, R., Abunaeva, L., Tong, S., Petrov, M., Pustovalova, A., Speshilov, I., Kartashova, N., Laktionov, P., Modestov, A., and Glazkov, A., Halogen Hybrid Flow Batteries Advances for Stationary Chemical Power Sources Technologies, *Energies*, 2022, vol. 15, p. 7397.
 16. Mussini, T. and Longhi, P., The Halogens. Bromine, in: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard potentials in aqueous solutions*, 1 ed., N.Y. Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78.
 17. Tolmachev, Y.V., Hydrogen-Halogen Electrochemical Cells: A Review of Applications and Technologies, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 301.
 18. Kelsall, G.H., Welham, N.J., and Diaz, M.A., Thermodynamics of $Cl-H_2O$, $Br-H_2O$, $I-H_2O$, $Au-Cl-H_2O$, $Au-Br-H_2O$ and $Au-I-H_2O$ systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, p. 13.
 19. Petrov, M. M., Konev, D. V., Kuznetsov, V. V., and Antipov, A. E., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
 20. 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, p. 3075.
 21. 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, № 10, p. 1429.
 22. 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.
 23. Vorotyntsev, M.A. and Antipov, A.E., Bromate electroreduction from acidic solution at spherical microelectrode under steady-state conditions: theory for the redox-mediator autocatalytic (EC") mechanism, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, p. 544.
 24. 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, *Electrochim. Comm.*, 2018, vol. 86, p. 76.
 25. 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.
 26. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., and Tolmachev, Yu.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.
 27. Kartashova, N.V., Konev, D.V., Laktionov, P.A., Glazkov, A.T., Goncharova, O.A., Petrov, M.M., Antipov, A.E., and Vorotyntsev, M.A., A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source, *Membranes*, 2022, vol. 12, p. 1228.
 28. Tolmachev, Y.V., Piatkovskiy, 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.
 29. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., and Vorotyntsev, M.A., Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
 30. Петров, М.М., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Карташова, Н.В., Кузнецов, В.В., Воротынцев, М.А. Теоретический анализ изменения состава системы при окислительном электролизе раствора бромида: зависимость от pH. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 978. [Petrov, M.M., Konev, D.V., Antipov, A. E., Kartashova, N.V., Kuznetsov, V.V., and Vorotyntsev, M. A., Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 883.]
 31. Konev, D.V., Zader, P.A., and Vorotyntsev, M.A., Evolution of the bromate electrolyte composition in the

- course of its electroreduction inside a membrane-electrode assembly with a proton-exchange membrane, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, vol. 24, p. 15297.
32. Cettou, P., Robertson, P., and Ibl, N., On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, p. 875.
 33. Grgur, B.N., Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO₂ Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. E50.
 34. Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardini, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2013, vol. 88(12), p. 2244.
 35. Jung, Y., Yoon, Y., Kwon, M., Roh, S., Hwang, T.-M., and Kang, J.-W., Evaluation of energy consumption for effective seawater electrolysis based on the electrodes and salinity, *Desalination Water Treat.*, 2015, vol. 57(22), p. 10136.
 36. De Pauli, C.P. and Trasatti S., Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, p. 161.
 37. Xu, J., Liu, G., Li, J., and Wang X., The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 105.
 38. Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B.*, 1972, vol. 5, p. 4709.
 39. Wojdyl, M., Fityk: A general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Cryst.*, 2010, vol. 43, p. 1126.
 40. Cui, M., Zhao, Y., Wang, C., and Song, Q., Synthesis of 2.5 nm colloidal iridium nanoparticles with strong surface enhanced Raman scattering activity, *Microchim. Acta*, 2016, vol. 183, p. 2047.
 41. Pfeifer, V., Jones, T.E., Velasco Vélez, J.J., Massué, C., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Greiner, M.T., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., and Schlögl, R., The electronic structure of iridium and its oxides, *Surf. Interface Anal.*, 2016, vol. 48, p. 261.
 42. Pfeifer, V., Jones, T.E., Velasco Vélez, J.J., Massué, C., Greiner, M.T., Arrigo, R., Teschner, D., Girgsdies, F., Scherzer, M., Allan, J., Hashagen, M., Weinberg, G., Piccinin, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., and Schlögl, R., The electronic structure of iridium oxide active in water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 2292.
 43. Zhao, S., Yu, H., Maric, R., Danilovic, N., Capuano, C.B., Ayers, K.E., and Mustain, W.E., Calculating the Electrochemically Active Surface Area of Iridium Oxide in Operating Proton Exchange Membrane Electrolyzers, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162(12), p. F1292.
 44. Park, Y.J., Lee, J., Park, Y.S., Yang, J., Jang, M.J., Jeong, J., Choe, S., Lee, J.W., Kwon, J.D., and Choi, S.M., Electrodeposition of High-Surface-Area IrO₂ Films on Ti Felt as an Efficient Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction, *Front. Chem.*, 2020, vol. 8, p. 593272.
 45. Pavlovic, Z., Ranjan, C., Gao, Q., Gastel, M., and Schlögl, R., Probing the Structure of a Water-Oxidizing Anodic Iridium Oxide Catalyst using Raman Spectroscopy, *ACS Catal.*, 2016, vol. 6, p. 8098.
 46. Rossella, F., Galinetto, P., Mozzati, M.C., Malavasi, L., Diaz Fernandez, Y., Drera, G., and Sangalli, L., TiO₂ thin films for spintronics application: a Raman study, *J. Raman Spectrosc.*, 2010, vol. 41, p. 558.
 47. Ji, Y.-G., Wei, K., Liu, T., Wu, L., and Zhang, W.-H., “Naked” Iridium (IV) Oxide Nanoparticles as Expedient and Robust Catalysts for Hydrogenation of Nitrogen Heterocycles: Remarkable Vicinal Substitution Effect and Recyclability, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, vol. 359, p. 933.
 48. Lu, Y.M., Jiang, J., Becker, M., Kramm, B., Chen, L., Polity, A., He, Y.B., Klar, P.J., and Meyer, B.K., Polycrystalline SnO₂ films grown by chemical vapor deposition on quartz glass, *Vacuum*, 2015, vol. 122, p. 347.
 49. Foti, G., Mousty, C., Reid, V., and Comninellis, C., Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor, *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, p. 813.
 50. Kötz, R. and Stucki, S., Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, p. 1311.
 51. de Oliveira-Sousa, A., da Silva, M.A.S., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., and de Lima-Neto, P., Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4467.
 52. Cho, K.T., Tucker, M.C., and Weber, A.Z., A Review of Hydrogen/Halogen Flow Cells, *Energy Technol.*, 2016, vol. 4, p. 655.