

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису  
УДК 621.355 : 544.65 : 66.087

**КОЛОСОВСЬКИЙ ЯРОСЛАВ ВІКТОРОВИЧ**  
**ДИСЕРТАЦІЯ**

**Система регенераційної комірки на основі електрохімічної пари Fe/H<sub>2</sub> для  
залізо-залізного проточного акумулятору**

**Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія**  
**Галузь знань: 16 Хімічна та біоінженерія**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Я.В. Колосовський

Наукові керівники:

Лінючева Ольга Володимирівна, професор, доктор технічних наук

Косогін Олексій Володимирович, доцент, кандидат технічних наук;

**Київ 2026**

## АНОТАЦІЯ

Колосовський Я.В. Система регенераційної комірки на основі електрохімічної пари Fe/H<sub>2</sub> для залізо-залізного проточного акумулятору. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», галузь знань 16 «Хімічна та біоінженерія». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2026.

У дисертації розроблено та досліджено електрохімічну систему регенерації електролітів залізо-залізного проточного акумулятору на основі комірки Fe/H<sub>2</sub>. Тема має прикладний і водночас фундаментальний характер. Такі акумулятори приваблюють низькою вартістю активних матеріалів, екологічністю водних розчинів та експлуатаційною безпекою, що робить їх оптимальними для систем тривалого накопичення енергії. Однак на практиці їхнє впровадження гальмується серйозною проблемою — швидкою втратою стабільності через побічну реакцію виділення водню на негативному електроді. Цей процес не просто генерує газ. Він порушує кислотно-основний баланс електроліту, локально підвищує рН у приелектродному шарі, провокує утворення малорозчинних сполук заліза і, як наслідок, критично знижує енергетичні характеристики всього стека.

У дослідженні запропоновано активний підхід до подолання цієї проблеми. Замість боротьби з наслідками, було проаналізовано весь деградаційний ланцюг: від початкового виділення водню і подальшого дрейфу рН до накопичення осадів, корозії функціональних поверхонь та критичного падіння ефективності. На відміну від методів пасивного ребалансування, хімічного коригування або окремих режимів електролізу, які мають лише тимчасовий ефект, електрохімічна регенерація діє принципово інакше. Вона дозволяє безперервно стабілізувати стан електролітів безпосередньо під час робочих циклів. Саме тому центральним

елементом розробленої системи стала регенераційна комірка на основі електрохімічної пари Fe/H<sub>2</sub>.

Мета роботи полягає у підвищенні стабільності та енергетичної ефективності залізо-залізного проточного акумулятора шляхом розроблення й оптимізації регенераційної комірки на основі електрохімічної пари Fe/H<sub>2</sub>. Відповідно до поставленої мети, у дослідженні вивчено вплив початкового рН негативного електроліту на ключові електрохімічні параметри акумулятора, струмову ефективність та інтенсивність побічного газовиділення. Окремо проаналізовано матеріалознавчі й конструкційні чинники, що формують характеристики регенераційної комірки, та виявлено базові механізми її деградації. На основі цих даних розроблено підхід до мінімізації мембранного кросоверу. Життєздатність запропонованих рішень експериментально підтверджено під час роботи інтегрованої системи в режимі тривалого циклювання.

Для комплексного розв'язання поставлених завдань у роботі застосовано низку взаємодоповнювальних фізико-хімічних методів. Динаміку струмової, вольтаїчної та енергетичної ефективності системи впродовж серій послідовних циклів досліджено методом зарядно-розрядного тестування. Розмежування омичних та поляризаційних втрат здійснено за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії з урахуванням зміни поляризаційного опору. Кількісні параметри побічного процесу виділення водню фіксували газометрично, тоді як зміну електрохімічно активної площі платинового каталізатора оцінювали методом циклічної вольтамперометрії. Для встановлення морфологічних та елементних змін мембран після експлуатації залучено методи сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (EDX).

Ключовий масив експериментальних даних розкриває вплив кислотності негативного електроліту. Доведено, що саме початковий рівень рН є визначальним фактором, який керує кінетикою деградаційних процесів у залізо-

залізного проточного акумуляторі. Варіація стартового рН впливає не лише на інтегральний об'єм виділеного за цикл водню, але й суттєво зміщує баланс між цільовою реакцією осадження заліза та супутніми побічними процесами. За умов відсутності активного контролю кислотності спостерігається неминуча дестабілізація акумулятора: дрейф рН у лужну область ініціює інтенсивний гідроліз іонів заліза. Це супроводжується накопиченням малорозчинних сполук у порах електродів та на межі фаз із мембраною, що в підсумку призводить до критичного падіння вольтаїчної ефективності. Відповідно, порушення кислотно-основного балансу не обмежується локальним газовиділенням, а зумовлює комплексну деградацію всієї електрохімічної системи.

На базі цих висновків розроблено та досліджено регенераційну комірку  $\text{Fe}/\text{H}_2$  як активну підсистему стабілізації. Її принцип дії полягає в утилізації побічно утвореного водню як цільового реагента для відновлення надлишкових іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . У межах аналізу електролітних середовищ враховано, що залізо-залізні проточні акумулятори можуть працювати з різними аніонними складами, зокрема сульфатні електроліти; водночас експериментальна частина цієї дисертації зосереджена на хлоридній системі. Такий підхід забезпечує вирівнювання окисно-відновного стану електролітів, стримує розвиток кислотно-основного дисбалансу та підтримує стабільний робочий режим основного стека. Доцільність використання цієї системи підтверджено не лише термодинамічними розрахунками, але й комплексною експериментальною перевіркою на рівні оптимізації електродних матеріалів, вибору робочих режимів та проведення довготривалих циклічних випробувань.

Окрему увагу в роботі приділено дослідженню механізмів деградації самої регенераційної комірки. Встановлено, що визначальним фактором втрати її працездатності є мембранний кросовер компонентів електроліту. Небажане перенесення іонів крізь мембрану безпосередньо зумовлює отруєння водневого електрода, зміну опору та вимоги до корозійної стійкості матеріалів, що кількісно

підтверджується критичним зменшенням електрохімічно активної площі поверхні платинового каталізатора.

Для мінімізації цього явища запропоновано метод структурної поверхневої модифікації протонпровідної мембрани Nafion шаром кремнезему на основі TEOS. Отримана композитна матриця, функціонально близька до селективного іонопровідного бар'єра типу композитного електроліту, продемонструвала виражену іонну селективність: вона ефективно блокує транспорт багатозарядних іонів та супутніх аніонів, повністю зберігаючи при цьому необхідний рівень протонної провідності. Таким чином, доведено принципову можливість створення функціонального бар'єра, який одночасно забезпечує цільовий транспорт протонів і захищає каталізатор від деградаційного впливу електроліту.

Ефективність запропонованої модифікації переконливо підтверджено результатами довготривалих експериментальних випробувань. Встановлено, що регенераційна комірка з TEOS-модифікованою мембраною здатна підтримувати стабільні робочі характеристики протягом 144 годин безперервної експлуатації (36 послідовних циклів тривалістю по 4 години). При цьому не зафіксовано критичного падіння робочої напруги. Це свідчить про довгостроковий характер стабілізуючого ефекту, який виходить за межі короточасних лабораторних спостережень і забезпечує фактичне подовження ресурсу системи.

На наступному етапі дослідження регенераційну підсистему було інтегровано в повномасштабний залізо-залізний проточний акумулятор. Тестування в режимі 50 послідовних циклів довело повне збереження функціональності всієї системи: зарядно-розрядні профілі залишалися відтворюваними, а ключові електрохімічні характеристики — стабільними. Таким чином, успішно підтверджено працездатність та масштабованість розробленого рішення при переході від ізольованої комірки до системного рівня.

У дослідженні вперше встановлено прямий взаємозв'язок між рівнем кислотності негативного електроліту, інтенсивністю виділення водню та швидкістю деградації енергетичних показників AIFB. На базі цих даних науково

обґрунтовано доцільність інтеграції регенераційної комірки  $\text{Fe}/\text{H}_2$  як активної підсистеми стабілізації акумулятора. Крім того, з'ясовано визначальну роль мембранного кросоверу іонів у процесах отруєння водневого електрода та зменшення активної площі платинового каталізатора. Для вирішення цієї проблеми розроблено метод модифікації мембрани Nafion TEOS-похідним кремнеземним шаром. Запропонована структура селективно блокує транспорт багатозарядних іонів, повністю зберігаючи протонну провідність, що суттєво підвищує загальну стабільність системи.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості їх безпосереднього застосування в інженерній практиці. Запропоновані рішення можуть слугувати базою для проектування та технологічного вдосконалення систем електрохімічної регенерації залізо-залізних проточних акумуляторів. Зокрема, експериментальні дані дають змогу обґрунтовано вибирати експлуатаційні режими, визначати безпечні межі кислотності електроліту та алгоритмізувати критерії запуску регенераційних циклів. Впровадження розробленого підходу до модифікації мембран забезпечує суттєве подовження ресурсу мембранно-електродних блоків. У підсумку, матеріали дисертації формують науково-технічне підґрунтя для масштабування економічно рентабельних систем тривалого накопичення енергії із високою циклічною стабільністю.

Ключові слова: корозія; сканувальна електронна мікроскопія; корозійна стійкість; сканування; осадження; сульфатний електроліт; поляризаційний опір; струмова ефективність; електроліз; мембрана; водень; модифікація поверхні; композитний електроліт; електрохімічні параметри; імпеданс.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Yaroslav Kolosovskiy, Oleksii Kosohin, Olga Linyucheva Enhancing regeneration system cyclic stability for all-iron flow batteries through Nafion

membrane modification with a silica nanolayer. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2025. Vol. 60, No. 5. P. 823–831. DOI: <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i5.2025.13>. Журнал індексується наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. За даними SCImago Journal and Country Rank на момент публікації належить до квартиля Q3. (Здобувачем розроблено концепцію та методологію дослідження, проведено експериментальні дослідження процесів, а також підготовку початкового варіанту рукопису статті. Косогіним О. здійснено загальне керівництво, критичний аналіз та верифікацію отриманих результатів. Лінючевою О. проведено візуалізацію даних, наукове редагування та доопрацювання тексту статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Колосовський Я. В., Лінючева О. В., Косогін О. В. Electrochemical system of regeneration cell based on Fe/H<sub>2</sub> couple for flow battery // Міжнародна науково-практична конференція «Priority directions of science development». 2023. С. 316–320. (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей. . Лінючевою О. здійснено наукове редагування та верифікацію результатів. Косогіним О. проведено технічний аналіз запропонованої електрохімічної схеми)
2. Колосовський Я. В., Косогін О. В. Strategy for pH control of all-iron flow battery electrolytes // 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” (Київ, 22 травня 2024 р.) – Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії : збірник наукових праць за матеріалами VI Студентського сателітного регіонального симпозіуму ISE / Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД), 2024. – С. 63–64 (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано тези доповідей. Косогіним О. здійснено наукове консультування.)

3. Колосовський Я. В., Косогін О. В., Лінючева О. В. Розробка та впровадження системи регенерації електролітів на основі пари Fe/H<sub>2</sub> для підвищення ефективності та стабільності залізо-залізних проточних акумуляторів // Modern Aspects of Electrochemistry : матеріали X Українського електрохімічного з'їзду (Київ, 2023 р.). – Київ : ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України ; КПП ім. Ігоря Сікорського, 2023. – 200 с. – С. 155–157. (Здобувачем виконано експериментальну частину досліджень та підготовано основний текст. Косогіним О. здійснено загальне керівництво та валідацію електрохімічних параметрів. Лінючевою О. проведено обговорення результатів та редакційне доопрацювання матеріалів)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. Патент на винахід № 129667 Україна, МПК H01M 8/18, H01M 8/04082. Система регенерації електролітів залізо-залізного проточного акумулятора / Бондар А. С., Колосовський Я. В., Скрипничук В. В., Дремлюга Ю. І. ; заявл. 10.03.2023 ; опубл. 25.06.2025, Бюл. № 26/2025. (Здобувачем запропоновано технічне рішення щодо оптимізації процесів регенерації електролітів та проведено розрахунки параметрів системи. Бондарем А. здійснено розробку загальної концепції системи. Скрипничуком В. виконано конструювання вузлів гідравлічного контуру. Дремлюгою Ю. проведено патентний пошук, аналіз рівня техніки та підготовку опису винаходу).

## ABSTRACT

Kolosovskiy Y.V. System of a regeneration cell based on the Fe/H<sub>2</sub> electrochemical couple for an all-iron flow battery. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 "Chemical Technology and Engineering", field of knowledge 16 "Chemical and Bioengineering". – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2026.

The dissertation develops and investigates an electrochemical system for electrolyte regeneration in an all-iron flow battery based on an Fe/H<sub>2</sub> cell. The topic has both applied and fundamental significance. Such batteries are attractive due to the low cost of active materials, the environmental compatibility of aqueous solutions, and operational safety, which makes them optimal for long-duration energy storage systems. However, their practical implementation is limited by a serious problem: rapid loss of stability caused by the side reaction of hydrogen evolution at the negative electrode. This process does not simply generate gas. It disrupts the acid-base balance of the electrolyte, locally increases pH in the near-electrode layer, promotes the formation of poorly soluble iron compounds, and, as a result, critically decreases the energy characteristics of the entire stack.

The study proposes an active approach to overcoming this problem. Instead of addressing only the consequences, the entire degradation chain was analyzed: from the initial hydrogen evolution and subsequent pH drift to precipitate accumulation, corrosion of functional surfaces, and a critical decrease in efficiency. Unlike passive rebalancing methods, chemical correction, or separate electrolysis regimes, which provide only a temporary effect, electrochemical regeneration operates in a fundamentally different way. It enables continuous stabilization of the electrolyte state directly during operating cycles. Therefore, the central element of the developed system is a regeneration cell based on the Fe/H<sub>2</sub> electrochemical couple.

The aim of the work is to improve the stability and energy efficiency of an all-iron flow battery by developing and optimizing a regeneration cell based on the Fe/H<sub>2</sub> electrochemical couple. In accordance with this aim, the study examines the influence of the initial pH of the negative electrolyte on the key electrochemical parameters of the battery, current efficiency, and the intensity of side gas evolution. Materials-related and design factors that determine the characteristics of the regeneration cell are analyzed separately, and the basic mechanisms of its degradation are identified. Based on these data, an approach to minimizing membrane crossover is developed. The viability of the proposed solutions is experimentally confirmed during operation of the integrated system under long-term cycling conditions.

To solve the research tasks comprehensively, a set of complementary physicochemical methods was applied. The dynamics of current efficiency, voltage efficiency, and energy efficiency during series of consecutive cycles were studied by charge-discharge testing. Ohmic and polarization losses were separated using electrochemical impedance spectroscopy taking into account changes in polarization resistance. Quantitative parameters of the side hydrogen evolution process were recorded gasometrically, whereas the change in the electrochemically active surface area of the platinum catalyst was evaluated by cyclic voltammetry, CV. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) were used to determine morphological and elemental changes in membranes after operation.

The key experimental dataset reveals the influence of the acidity of the negative electrolyte. It is demonstrated that the initial pH level is the determining factor controlling the kinetics of degradation processes in an all-iron flow battery. Variation of the starting pH affects not only the integral volume of hydrogen evolved per cycle but also significantly shifts the balance between the target reaction of iron deposition and accompanying side processes. In the absence of active acidity control, unavoidable battery destabilization is observed: pH drift into the alkaline region initiates intensive hydrolysis of iron ions. This is accompanied by the accumulation of poorly soluble compounds in electrode pores and at the phase boundary with the membrane,

ultimately leading to a critical decrease in voltage efficiency. Therefore, disruption of the acid-base balance is not limited to local gas evolution but causes complex degradation of the entire electrochemical system.

Based on these conclusions, the Fe/H<sub>2</sub> regeneration cell was developed and studied as an active stabilization subsystem. Its operating principle consists in utilizing side-generated hydrogen as a target reagent for the reduction of excess Fe<sup>3+</sup> ions. Within the analysis of electrolyte media, it is considered that all-iron flow batteries can operate with different anionic compositions, including sulfate electrolyte; however, the experimental part of this dissertation is focused on a chloride system. This approach equalizes the redox state of the electrolytes, suppresses the development of acid-base imbalance, and maintains a stable operating mode of the main stack. The feasibility of using this system is confirmed not only by thermodynamic calculations but also by comprehensive experimental verification involving optimization of electrode materials, selection of operating modes, and long-term cyclic testing.

Particular attention is paid to the degradation mechanisms of the regeneration cell itself. It is established that membrane crossover of electrolyte components is the determining factor responsible for the loss of its operability. Undesired ion transport through the membrane directly causes poisoning of the hydrogen electrode, changes in resistance, and increased requirements for the corrosion resistance of materials, which is quantitatively confirmed by a critical decrease in the electrochemically active surface area of the platinum catalyst.

To minimize this phenomenon, a method of structural surface modification of the proton-conducting Nafion membrane with a TEOS-derived silica layer is proposed. The obtained composite matrix, functionally close to a selective ion-conducting barrier of the composite electrolyte type, demonstrates pronounced ionic selectivity: it effectively blocks the transport of multicharged ions and accompanying anions while fully preserving the required level of proton conductivity. Thus, the fundamental possibility of creating a functional barrier is demonstrated, which simultaneously

provides targeted proton transport and protects the catalyst from the degrading influence of the electrolyte.

The effectiveness of the proposed modification is convincingly confirmed by the results of long-term experimental testing. It is established that the regeneration cell with a TEOS-modified membrane is capable of maintaining stable operating characteristics for 144 hours of continuous operation, corresponding to 36 consecutive cycles with a duration of 4 hours each. No critical decrease in operating voltage was recorded. This indicates the long-term nature of the stabilizing effect, which goes beyond short-term laboratory observations and provides an actual extension of the system lifetime.

At the next stage of the study, the regeneration subsystem was integrated into a full-scale all-iron flow battery. Testing in the mode of 50 consecutive cycles demonstrated full preservation of the functionality of the entire system: the charge-discharge profiles remained reproducible, and the key electrochemical characteristics remained stable. Thus, the operability and scalability of the developed solution were successfully confirmed during the transition from an isolated cell to the system level.

For the first time, the study establishes a direct relationship between the acidity level of the negative electrolyte, the intensity of hydrogen evolution, and the rate of degradation of AIFB energy performance. Based on these data, the feasibility of integrating the Fe/H<sub>2</sub> regeneration cell as an active battery stabilization subsystem is scientifically substantiated. In addition, the decisive role of membrane ion crossover in the poisoning of the hydrogen electrode and the decrease in the active surface area of the platinum catalyst is clarified. To solve this problem, a method for modifying a Nafion membrane with a TEOS-derived silica layer is developed. The proposed structure selectively blocks the transport of multicharged ions while fully preserving proton conductivity, which significantly increases the overall stability of the system.

The practical significance of the obtained results lies in their direct applicability in engineering practice. The proposed solutions can serve as a basis for the design and technological improvement of electrochemical regeneration systems for all-iron flow

batteries. In particular, the experimental data make it possible to select operating modes in a justified manner, determine safe limits of electrolyte acidity, and develop criteria for initiating regeneration cycles. Implementation of the developed approach to Membrane modification provides a significant extension of the service life of Membrane-electrode assemblies. Overall, the dissertation materials form a scientific and technical basis for scaling economically viable long-duration energy storage systems with high cycling stability.

Keywords: Corrosion; SEM; Corrosion resistance; Scanning; Deposition; Sulfate electrolyte; Polarization resistance; Current efficiency; Electrolysis; Membrane; Hydrogen; Surface modification; Composite electrolyte; Electrochemical parameters; Impedance. List of the applicant's publications on the topic of the dissertation

Scientific publications in which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Yaroslav Kolosovskiy, Oleksii Kosohin, Olga Linyucheva. Enhancing regeneration system cyclic stability for all-iron flow batteries through Nafion membrane modification with a silica nanolayer. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2025. Vol. 60, No. 5. P. 823–831. DOI: <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i5.2025.13>. (The applicant developed the concept and methodology of the study, conducted experimental research of the processes, and prepared the initial draft of the manuscript. O. Kosohin provided general supervision, critical analysis, and verification of the obtained results. O. Linyucheva conducted data visualization, scientific editing, and final revision of the manuscript).
2. Kolosovskiy Y. V., Linyucheva O. V., Kosohin O. V. Electrochemical system of regeneration cell based on Fe/H<sub>2</sub> couple for flow battery // *International Scientific and Practical Conference "Priority directions of science development"*. 2023. P. 316–320. (The applicant performed the experimental part of the research and prepared the conference abstracts. O. Linyucheva carried out scientific editing and

- verification of the results. O. Kosohin conducted the technical analysis of the proposed electrochemical scheme).
3. Kolosovskiy Y. V., Kosohin O. V. Strategy for pH control of all-iron flow battery electrolytes // 6th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry” (Kyiv, May 22, 2024) – Promising materials and processes in applied electrochemistry: collection of scientific papers based on the proceedings of the VI ISE Student Satellite Regional Symposium / Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), 2024. – P. 63–64. (The applicant performed the experimental part of the research and prepared the conference abstracts. O. Kosohin provided scientific consultation).
  4. Kolosovskiy Y. V., Kosohin O. V., Linyucheva O. V. Development and implementation of an electrolyte regeneration system based on the Fe/H<sub>2</sub> couple to improve the efficiency and stability of all-iron flow batteries // Modern Aspects of Electrochemistry: proceedings of the X Ukrainian Electrochemical Congress (Kyiv, 2023). – Kyiv: V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine; Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2023. – 200 p. – P. 155–157. (The applicant performed the experimental part of the research and prepared the conference abstracts. O. Kosohin provided general supervision and validation of electrochemical parameters. O. Linyucheva participated in the discussion of the results and editorial revision of the materials).
  5. Patent for invention No. 129667 Ukraine, IPC H01M 8/18, H01M 8/04082. Electrolyte regeneration system for an all-iron flow battery / Bondar A. S., Kolosovskiy Y. V., Skrypnychuk V. V., Dremliuha Y. I.; applied 10.03.2023; published 25.06.2025, Bull. No. 26/2025. (The applicant proposed a technical solution for optimizing the processes of electrolyte regeneration and calculated the system parameters. A. Bondar developed the general concept of the system. V. Skrypnychuk designed the units of the hydraulic circuit. Yu. Dremliuha conducted the patent search, prior art analysis, and prepared the description of the invention).

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ВСТУП.....                                                                                                                          | 21        |
| РОЗДІЛ 1 СТАН ПРОБЛЕМИ ТА АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ В ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНИХ ПРОТОЧНИХ АКУМУЛЯТОРАХ..... | 26        |
| <b>1.1. Проточні електрохімічні системи збереження енергії як основа масштабованих систем накопичення .....</b>                     | <b>26</b> |
| <b>1.2. Залізо-залізний проточний акумулятор: принцип дії, переваги та обмеження .....</b>                                          | <b>30</b> |
| 1.2.1. Електрохімічні реакції та принципи роботи .....                                                                              | 31        |
| 1.2.2. Техніко-економічні та експлуатаційні переваги.....                                                                           | 32        |
| 1.2.3. Фундаментальні обмеження та технічні виклики.....                                                                            | 33        |
| <b>1.3. Проблема процесу виділення водню та деградації електроліту в залізо-залізних проточних акумуляторах .....</b>               | <b>34</b> |
| 1.3.1. Виділення водню: термодинамічні та кінетичні аспекти.....                                                                    | 35        |
| 1.3.2. Вплив виділення водню на кислотно-лужну рівновагу та утворення осадів .....                                                  | 35        |
| 1.3.3. Дисбаланс електроліту та деградація компонентів системи .....                                                                | 36        |
| <b>1.4. Аналіз існуючих методів регенерації та ребалансування електролітів у проточних акумуляторах .....</b>                       | <b>38</b> |
| 1.4.1. Пасивне ребалансування електролітів (re-mixing).....                                                                         | 38        |
| 1.4.2. Хімічна стабілізація та використання добавок .....                                                                           | 39        |
| 1.4.3. Активні електрохімічні регенераційні та ребалансувальні підсистеми .....                                                     | 40        |
| <b>1.5. Електрохімічна регенераційна комірка на основі пари Fe/H<sub>2</sub>.....</b>                                               | <b>42</b> |
| 1.5.1. Принцип дії та термодинамічні передумови .....                                                                               | 43        |

|                                                                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.5.2. Роль компонентів регенераційної комірки та механізм стабілізації .....                                                | 44        |
| 1.5.3. Ідентифіковані наукові прогалини та виклики .....                                                                     | 44        |
| <b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....</b>                                                                 | <b>47</b> |
| <b>2.1. Лабораторний стенд та гідравлічна система .....</b>                                                                  | <b>47</b> |
| <b>2.2. Підготовка електролітів та аналітичний контроль .....</b>                                                            | <b>49</b> |
| <b>2.3. Будова електрохімічних комірок .....</b>                                                                             | <b>51</b> |
| 2.3.1. Регенераційна комірка Fe/H <sub>2</sub> .....                                                                         | 51        |
| 2.3.2. Стек AIFB .....                                                                                                       | 53        |
| <b>2.4. Модифікація та активація мембран .....</b>                                                                           | <b>54</b> |
| <b>2.5. Протоколи електрохімічних випробувань .....</b>                                                                      | <b>54</b> |
| <b>2.6. Методика кількісного аналізу водню .....</b>                                                                         | <b>57</b> |
| <b>2.7. Спеціальні методи дослідження .....</b>                                                                              | <b>58</b> |
| 2.7.1. Визначення електрохімічно активної площі поверхні .....                                                               | 58        |
| 2.7.2. Сканувальна електронна мікроскопія та енергодисперсійний рентгенівський аналіз .....                                  | 58        |
| <b>2.8. Статистична обробка та похибки .....</b>                                                                             | <b>58</b> |
| <b>РОЗДІЛ 3 ТЕРМОДИНАМІКА СИСТЕМИ Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O В УМОВАХ ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНОГО ПРОТОЧНОГО АКУМУЛЯТОРА .....</b> | <b>60</b> |
| 3.1.1. Вплив комплексоутворення на формальний потенціал .....                                                                | 60        |
| 3.1.2. Вплив енергії гідратації іонів .....                                                                                  | 61        |
| 3.1.3. Термодинаміка самовільної регенерації .....                                                                           | 61        |
| 3.1.5. pH-залежність потенціалів і межі стабільності води .....                                                              | 62        |
| <b>3.2. Кінетичні аспекти електродних процесів у системі Fe - H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O .....</b>                       | <b>63</b> |
| 3.2.1. Загальні положення електрохімічної кінетики для водних систем .....                                                   | 63        |
| 3.2.2. Кінетика електрохімічного осадження та розчинення заліза .....                                                        | 64        |

|                                                                                                                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.3. Кінетика реакції виділення водню та роль перенапруги.....                                                                                                        | 64        |
| 3.2.4. Вплив складу електроліту та локального рН на кінетику процесів.....                                                                                              | 65        |
| 3.2.5. Кінетичні особливості регенераційної комірки Fe/H <sub>2</sub> .....                                                                                             | 65        |
| 3.2.6. Кінетика як обмежувальний фактор експлуатаційних режимів AIFB...                                                                                                 | 66        |
| <b>3.3. Масопереносні обмеження та формування локальних хімічних градієнтів у залізо-залізних проточних акумуляторах і регенераційній комірці Fe/H<sub>2</sub>.....</b> | <b>67</b> |
| 3.3.1. Масоперенос у пористих електродах як граничний фактор струмового навантаження .....                                                                              | 68        |
| 3.3.2. Масоперенос гідроксид-іонів і формування локального залужнення ...                                                                                               | 68        |
| 3.3.3. Просторова неоднорідність гідродинаміки та розподілу струму .....                                                                                                | 69        |
| 3.3.4. Масопереносні обмеження в регенераційній комірці Fe/H <sub>2</sub> .....                                                                                         | 69        |
| 3.3.5. Системна взаємодія масопереносу, кінетики та термодинаміки .....                                                                                                 | 70        |
| <b>3.4. Вплив матеріалів електродів і мембран на стабільність та ефективність залізо-залізних проточних акумуляторів і регенераційної комірки Fe/H<sub>2</sub>.....</b> | <b>70</b> |
| 3.4.1. Матеріали негативного електрода: осадження заліза та конкуренція з HER.....                                                                                      | 71        |
| 3.4.2. Матеріали позитивного електрода: стабільність Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> та побічні процеси.....                                                         | 72        |
| 3.4.4. Матеріали регенераційної комірки Fe/H <sub>2</sub> : газодифузійні електроди та мембрани .....                                                                   | 73        |
| 3.4.5. Взаємозв'язок матеріалів і деградаційних механізмів .....                                                                                                        | 74        |
| <b>РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ РН ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНОГО ПРОТОЧНОГО АКУМУЛЯТОРУ .....</b>                                                          | <b>75</b> |
| <b>4.1. Постановка задачі експерименту .....</b>                                                                                                                        | <b>75</b> |

|                                                                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.2. Вплив стартового <math>pH</math> негативного електроліту на інтегральні показники ефективності AIFB.....</b>                                                | <b>77</b>  |
| 4.2.1. Підхід до розрахунку ефективностей та узагальнення результатів .....                                                                                         | 77         |
| 4.2.3. Статистичний аналіз розподілу ефективності $CE$ , $VE$ , $RTE$ залежно від початкового $pH$ негативного електроліту.....                                     | 79         |
| 4.2.4. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 1,0 без системи регенерації .....                                                     | 80         |
| 4.2.5. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 2,0 без системи регенерації .....                                                     | 88         |
| 4.2.6. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 3,0 без системи регенерації .....                                                     | 93         |
| 4.2.7. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 4,0 без системи регенерації .....                                                     | 98         |
| 4.2.8. Загальні висновки та спостереження за результатами циклічних випробувань при різних стартових значеннях $pH$ негативного електроліту (без регенерації) ..... | 102        |
| 4.2.9. Кількісне визначення виділення водню при різних стартових значеннях $pH$ негативного електроліту під час циклу.....                                          | 104        |
| Висновки до розділу 4.....                                                                                                                                          | 107        |
| <b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЇ КОМІРКИ Fe/H<sub>2</sub> ДЛЯ СИСТЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІТІВ AIFB .....</b>                                    | <b>109</b> |
| <b>5.1. Постановка задачі стабілізації роботи AIFB засобами регенерації..</b>                                                                                       | <b>109</b> |
| 5.2.1. Вибір оптимального каталітичного шару водневого електрода .....                                                                                              | 110        |
| 5.2.2. Порівняння мембран Nafion різної товщини та вибір базової мембрани регенеративної комірки.....                                                               | 113        |
| 5.2.3. Оцінка деградації каталітичного шару за зміною електрохімічно активної площі поверхні Pt .....                                                               | 116        |

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>5.3. Модифікація мембрани шаром SiO<sub>2</sub>, сформованим із TEOS</b> .....                                          | 118 |
| <b>5.4. Вплив TEOS-модифікації мембрани на робочі характеристики та циклічну стабільність регенеративної комірки</b> ..... | 119 |
| <b>5.5. Вплив TEOS-модифікації мембрани на збереження електрохімічно активної площі поверхні Pt-каталізатора</b> .....     | 121 |
| <b>5.6. Довготривала стабільність регенеративної комірки з TEOS-модифікованою мембраною</b> .....                          | 122 |
| Висновки до розділу 5.....                                                                                                 | 123 |
| <b>РОЗДІЛ 6. ІНТЕГРАЦІЯ СИСТЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЇ В СИСТЕМУ АКУМУЛЮВАННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ЇЇ РОБОТИ</b> .....                     | 126 |
| <b>6.1. Постановка задачі інтеграції системи регенерації в AIFB</b> .....                                                  | 126 |
| <b>6.2. Схема інтеграції системи регенерації та методика системних випробувань</b> .....                                   | 127 |
| <b>6.3. Вплив системи регенерації на динаміку <i>pH</i> негативного та позитивного електролітів</b> .....                  | 131 |
| <b>6.4. Робота регенеративної комірки в процесі інтегрованого циклування AIFB</b> .....                                    | 136 |
| <b>6.5. Вплив інтегрованої регенерації на зарядно-розрядні характеристики AIFB</b> .....                                   | 141 |
| <b>6.6. Узагальнення ефекту інтеграції системи регенерації</b> .....                                                       | 144 |
| <b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6</b> .....                                                                                         | 147 |
| <b>ВИСНОВКИ</b> .....                                                                                                      | 149 |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....                                                                                    | 151 |
| <b>ДОДАТОК А</b> .....                                                                                                     | 164 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА СИМВОЛІВ

AIFB — залізо-залізний проточний акумулятор.

CE — кулонівська ефективність.

EDX — енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз.

ECSA — електрохімічно активна площа поверхні.

EIS — електрохімічна імпедансна спектроскопія.

$Fe/H_2$  — електрохімічна пара залізо/водень; також позначення регенеративної комірки на основі цієї пари.

GDE — газодифузійний електрод.

HER — реакція виділення водню.

N115 — мембрана Nafion 115.

Pt/C — платиновий каталізатор на вуглецевому носії.

RFB — проточний електрохімічний акумулятор.

RTE — енергетична ефективність циклу.

SEM — сканувальна електронна мікроскопія.

TEOS — тетраетоксисилан.

VE — вольтаїчна ефективність.

VRFB — ванадієвий проточний акумулятор.

## ВСТУП

Активний розвиток та масштабування відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) докорінно змінюють експлуатаційні вимоги до сучасних електроенергетичних систем. Хоча сонячна та вітрова генерація забезпечує екологічно чисту електроенергію, її стохастична природа створює проблему системного дисбалансу, що вимагає постійної компенсації нерівномірності виробітку. З огляду на це, технології масштабного накопичення електроенергії набувають стратегічного значення. Їхня функція не обмежується лише згладжуванням графіків навантаження; фактично, саме ефективність акумулюючих систем визначає здатність енергомережі інтегрувати значні обсяги несталої генерації із збереженням високого рівня керованості, надійності та економічної рентабельності.

У цьому контексті особливої актуальності набувають проточні акумулятори, архітектура яких концептуально розділяє енергетичну ємність та потужність, забезпечуючи гнучке масштабування під конкретні експлуатаційні завдання. Серед них виокремлюються залізо-залізні проточні акумулятори. Завдяки низькій вартості активних матеріалів, доступності сировинної бази та високій пожежовибухобезпеці електролітів на водній основі, ця технологія вважається однією з найбільш перспективних для тривалого стаціонарного накопичення електроенергії. Втім, її практичне впровадження стикається із серйозними бар'єрами.

Головним експлуатаційним недоліком такої системи є інтенсивний перебіг побічної реакції виділення водню на негативному електроді в процесі заряду. Це явище не лише знижує кулонівську ефективність, але й критично порушує кислотно-основний баланс електроліту. Локальне зростання рН ініціює реакції гідролізу іонів заліза з подальшим утворенням малорозчинних осадів, які незворотно блокують пори електродів та поверхню контакту з мембраною. Наслідком цих процесів є стрімка дестабілізація системи і падіння вольтаїчної ефективності. Таким чином, побічне газовиділення є не просто локальною

втратою струму, а фундаментальним фактором, який зумовлює комплексну деградацію всієї електрохімічної комірки.

Аналіз існуючих підходів свідчить, що вони не здатні забезпечити довгострокову експлуатаційну стабільність акумулятора. Зокрема, методи пасивного ребалансування гарантують лише тимчасове вирівнювання усередненого складу електролітів, проте вони не усувають локальних градієнтів рН та не зупиняють загальний деградаційний ланцюг. Використання хімічних стабілізаторів і добавок також є обмеженим: такі реагенти ефективні у вузькому діапазоні робочих параметрів і фактично нівелюють наслідки, а не усувають першопричину дисбалансу.

З огляду на це, у дослідженні обґрунтовано необхідність переходу від методів пасивної компенсації до систем активної електрохімічної регенерації. Цей підхід дозволяє цілеспрямовано та безперервно коригувати фізико-хімічний стан електролітів безпосередньо під час циклічної експлуатації накопичувача. Для реалізації цього завдання базовою підсистемою стабілізації було обрано регенераційну комірку на основі електрохімічної пари  $\text{Fe}/\text{H}_2$ .

Мета дослідження полягає у підвищенні стабільності та енергетичної ефективності залізо-залізного проточного акумулятора шляхом розробки й оптимізації електрохімічної регенераційної комірки на основі пари  $\text{Fe}/\text{H}_2$ .

Відповідно до поставленої мети було сформульовано та вирішено такі завдання дослідження:

1. Оцінити вплив початкового рівня рН негативного електроліту на кулонівську, вольтаїчну та загальну енергетичну ефективність залізо-залізного проточного акумулятора, а також на кінетику побічного виділення водню.
2. Дослідити закономірності деградації мембранно-електродних блоків регенераційної комірки та встановити роль іонного кросоверу в процесах отруєння водневого електрода.

3. Розробити метод золь-гель модифікації протонпровідної мембрани типу Nafion для спрямованого зменшення кросоверу іонів за умови збереження її протонної провідності.
4. Інтегрувати розроблену регенераційну комірку в базову систему акумулювання та експериментально підтвердити її довготривалу циклічну стабільність.

Об'єктом дослідження є електрохімічні процеси деградації та стабілізації складу електролітів у проточних акумуляторах.

Предметом дослідження є електрохімічна регенераційна комірка Fe/H<sub>2</sub>, процеси масопереносу крізь модифіковані протонпровідні мембрани та динаміка кислотно-основного стану електролітів залізо-залізного проточного акумулятора.

Дослідження базується на поєднанні сучасних електрохімічних та матеріалознавчих методів. Зокрема, зарядно-розрядне тестування дозволило визначити інтегральні показники ефективності стека за різних рівнів кислотності та конфігурацій регенерації. Для глибшого аналізу структури втрат застосовано імпедансну спектроскопію. Інтенсивність побічних деградаційних процесів контролювали двома шляхами: газометрично (для вимірювання об'ємів вільного водню) та методом циклічної вольтамперометрії (для моніторингу втрати активної площі Pt-каталізатора). Остаточну верифікацію структурно-елементних змін у мембранах, а також оцінку захисного ефекту TEOS-шару, проведено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM) спільно з рентгенівським мікроаналізом (EDX). Такий комплексний підхід дозволив чітко скорелювати електрохімічні параметри комірки із фізико-хімічними змінами її компонентів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в такому:

- вперше встановлено кількісний взаємозв'язок між стартовою кислотністю негативного електроліту, інтенсивністю виділення водню та темпами

деградації інтегральних показників ефективності залізо-залізного проточного акумулятора;

- науково обґрунтовано доцільність застосування регенераційної комірки на основі електрохімічної пари Fe/H<sub>2</sub> як активної підсистеми стабілізації залізо-залізного проточного акумулятора;
- доведено визначальну роль мембранного кросоверу компонентів електроліту в процесах деградації водневого електрода регенераційної комірки та незворотній втраті електрохімічно активної площі поверхні платинового каталізатора;
- розроблено метод структурної модифікації мембрани Nafion TEOS-похідним кремнеземним шаром, що дозволяє селективно зменшити проникність для багатозарядних іонів, зберігаючи при цьому протонну провідність та підвищуючи експлуатаційну стабільність каталізатора.

Практичне значення одержаних результатів полягає у можливості їх безпосереднього впровадження в інженерну практику під час проєктування систем електрохімічної регенерації для залізо-залізних проточних акумуляторів. Наведені експериментальні дані дозволяють обґрунтовано задавати безпечний діапазон кислотності негативного електроліту та алгоритмізувати критерії запуску регенераційних циклів. Це, у свою чергу, мінімізує енергетичні втрати від побічного газоутворення та суттєво подовжує робочий ресурс мембранно-електродних блоків. Запропонований підхід до модифікації мембран створює технологічне підґрунтя для конструювання дослідно-промислових прототипів систем тривалого накопичення енергії, а також для подальших прикладних розробок у сфері стаціонарної енергетики та балансування потужностей відновлюваних джерел.

Усі результати, що виносяться на захист, одержані здобувачем самостійно. Особистий внесок дисертанта полягає у формуванні концепції та розробці загальної методології дослідження, безпосередньому проведенні всього

комплексу натурних експериментів, а також підготовці первинних текстів публікацій і рукопису дисертації.

У наукових працях, опублікованих у співавторстві, внесок здобувача є визначальним, а ролі співавторів чітко розмежовані. Зокрема, О. В. Косогін здійснював загальне наукове керівництво, формальний аналіз даних та валідацію отриманих результатів. О. В. Лінючева брала участь у візуалізації експериментальних масивів, критичному рецензуванні та фінальному редагуванні текстів статей. Ідеї та розробки співавторів стосуються винятково зазначених консультативно-аналітичних етапів і не використовуються в дисертації як особисті результати здобувача.

Основні положення та практичні результати дослідження оприлюднено й обговорено на міжнародних та всеукраїнських наукових форумах, зокрема:

- Міжнародній науково-практичній конференції «Priority directions of science development» (2023 р.);
- VI Студентському сателітному регіональному симпозіумі Міжнародного електрохімічного товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії» (м. Київ, 2024 р.);
- X Українському електрохімічному з'їзді «Modern Aspects of Electrochemistry» (м. Київ, 2023 р.).

Основні наукові результати дисертації висвітлено у 5 наукових працях. Серед них: 1 стаття в міжнародному виданні, що індексується в наукометричній базі Scopus (Q3); 1 патент на винахід України; а також 3 тези доповідей у матеріалах наукових конференцій.

Робота складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить **142** сторінок основного тексту. Ілюстративний матеріал містить **41** рисунок, **1** додаток та **16** таблиць. Список використаних джерел налічує **96** найменувань.

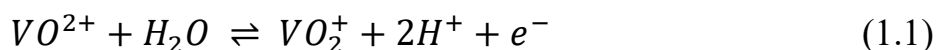
## **РОЗДІЛ 1 СТАН ПРОБЛЕМИ ТА АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ В ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНИХ ПРОТОЧНИХ АКУМУЛЯТОРАХ**

### **1.1. Проточні електрохімічні системи збереження енергії як основа масштабованих систем накопичення**

Зростання частки відновлюваних джерел енергії у світовому енергетичному балансі зумовлює необхідність впровадження ефективних систем накопичення електроенергії, здатних компенсувати мінливість і стохастичний характер сонячної та вітрової генерації. За відсутності достатніх накопичувальних потужностей це призводить до обмеження інтеграції відновлюваних джерел, зниження стабільності енергосистем та зростання витрат на балансування електричних мереж [1,2]. У цьому контексті стаціонарні системи накопичення великої ємності розглядаються як ключовий інфраструктурний елемент сучасних і перспективних електроенергетичних систем.

Серед електрохімічних технологій накопичення енергії особливу увагу привертають проточні електрохімічні акумулятори (redox flow batteries, RFB), які відрізняються принциповим конструктивним розділенням енергетичної ємності та потужності. У таких системах енергетична ємність визначається об'ємом електролітів, що зберігаються у зовнішніх резервуарах, тоді як потужність задається параметрами електрохімічного стеку, зокрема площею електродів, кількістю комірок і допустимою густиною струму [3–5]. Така архітектура забезпечує високу масштабованість, модульність та можливість гнучкої адаптації до різних режимів роботи електричних мереж, що робить RFB особливо привабливими для стаціонарних застосувань великої потужності та тривалості зберігання [6].

Найбільш технологічно зрілим та комерційно реалізованим різновидом проточних акумуляторів є ванадієві проточні акумулятори (vanadium redox flow batteries, VRFB). У цих системах ванадій використовується в різних ступенях окиснення в обох електролітах, що дозволяє практично усунути незворотну деградацію ємності, пов'язану з перехресною крос-контамінацією активних речовин; робота системи описується реакціями на позитивному та негативному електродах (1.1)–(1.2) [7]. Саме ця особливість зумовлює високу циклічну стабільність VRFB та тривалий ресурс експлуатації, який у низці демонстраційних і промислових проєктів перевищує десятки тисяч циклів [8]. Водночас істотним недоліком VRFB є висока частка вартості ванадію в загальних капітальних витратах системи, а також значні коливання його ринкової ціни, що створює економічні ризики при масштабуванні таких рішень [9].



Іншим класом проточних електрохімічних систем є цинк-бромні акумулятори (Zn–Br), які поєднують процеси осадження металевого цинку на негативному електроді з бромною редокс-парою в позитивному електроліті. Під час заряду на позитивному електроді відбувається окиснення бромід-іонів до молекулярного броду, тоді як на негативному електроді осаджується цинк:



Завдяки участі металевої фази такі системи потенційно можуть забезпечувати вищу теоретичну енергетичну густину порівняно з повністю розчинними редокс-системами [10]. Однак їх практична експлуатація ускладнюється токсичністю та корозійною активністю бромвмісних компонентів, а також проблемою дендритного росту цинку під час багаторазових

циклів осадження та розчинення, що негативно впливає на довговічність і безпеку таких систем [11].

На сучасному етапі розвитку систем накопичення енергії залізо-залізні проточні акумулятори (all-iron flow batteries, AIFB), що працюють на електрохімічних парах  $Fe/Fe^{2+}$  та  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , посідають місце стратегічної та екологічно безпечної альтернативи ванадієвим системам [12]. Ключовий економічний потенціал цієї технології базується на безпрецедентній доступності сировини: використання заліза дозволяє досягти значно нижчої та, що важливо, стабільнішої вартості активних матеріалів порівняно з волатильним ринком ванадію [13]. Залізо є четвертим за поширеністю елементом у земній корі, складаючи в середньому 5 % її маси, що фактично знімає будь-які обмеження щодо ресурсного забезпечення масштабних енергетичних проєктів [14]. Окрім фінансових переваг, перехід на водні електроліти солей заліза радикально підвищує експлуатаційну безпеку об'єктів. На відміну від неводних проточних систем, які часто використовують дорогі та легкозаймисті органічні розчинники, водні системи AIFB повністю нівелюють ризики пожежі [15]. Застосування нетоксичних та екологічно нейтральних компонентів робить залізні проточні батареї оптимальним рішенням для стаціонарного зберігання енергії, забезпечуючи мінімальний антропогенний вплив на довкілля протягом усього життєвого циклу системи [16].

Разом з тим практичне впровадження AIFB стримується низкою специфічних технічних проблем [2, 17, 18]. Однією з ключових є побічна реакція виділення водню на негативному електроді під час заряду, яка конкурує з процесом осадження заліза та знижує кулонівську ефективність системи [2, 17]. Крім того, споживання протонів унаслідок HER сприяє локальному підвищенню рН у приелектродному шарі, що може ініціювати гідроліз іонів заліза з утворенням малорозчинних гідроксидів [2, 18]. Це призводить до втрат активного матеріалу, порушення балансу електролітів, погіршення оборотності електродних процесів і прискорення деградації характеристик акумулятора [2,

17, 18]. У сукупності ці явища знижують практично досяжні показники ефективності, корисної ємності та довготривалої стабільності AIFB [2, 17, 18]

Таким чином, різні типи проточних електрохімічних акумуляторів характеризуються специфічними перевагами та обмеженнями, що визначають області їх доцільного застосування (табл. 1.1). Залізо-залізні проточні акумулятори мають значний потенціал як економічно приваблива та екологічно безпечна технологія масштабованого накопичення енергії. Водночас для їх широкого впровадження необхідно подолати проблеми, пов'язані з виділенням водню та стабільністю електроліту, що зумовлює актуальність досліджень, спрямованих на розробку методів стабілізації та електрохімічної регенерації активних компонентів у таких системах.

Сучасні техніко-економічні оцінки, виконані з використанням показника рівневої вартості зберігання енергії (LCOS), підтверджують конкурентоспроможність залізовмісних проточних акумуляторів у великомасштабних стаціонарних застосуваннях порівняно з ванадієвими аналогами (табл. 1.1) [19].

Таблиця 1.1 — Порівняльна характеристика основних типів проточних акумуляторів

| Тип проточного акумулятора | Активні редокс-пари                  | Типові робочі густини струму, $\text{mA}/\text{cm}^2$                                      | Орієнтовна вартість, $\text{USD}/\text{kWh}$ год        | Основні переваги                                                                                      | Основні недоліки                                                        |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1                          | 2                                    | 3                                                                                          | 4                                                       | 5                                                                                                     | 6                                                                       |
| Ванадієві (VRFB)           | $V^{2+}/V^{3+}$<br>$/VO^{2+}/VO_2^+$ | 80–100 для комерційних систем; до 200 для лабораторних та інтенсифікованих стеків [21, 22] | 315–1680, встановлена вартість, оцінка для 2016 р. [20] | Висока циклічна стабільність; відсутність незворотної крос-контамінації; тривалий ресурс експлуатації | Висока вартість ванадію; чутливість економіки до ринкової ціни сировини |

## Продовження таблиці 1.1

| 1                     | 2                                  | 3                                                                                                                                                             | 4                                                                                                     | 5                                                                                                  | 6                                                                                   |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Цинк-бромні (Zn-Br)   | $Zn/Zn^{2+}$ , $Br_2/Br^-$         | 20–100 у типових режимах; 400 продемонстровано для високошвидкісної роботи; до 700 як граничний високострумний режим [23, 24]                                 | 315–1680 (встановлена вартість, оцінка для 2016 р., діапазон для Zn-Br та VRFB) [20]                  | Потенційно вища енергетична густина (металева фаза); відносно дешеві активні матеріали             | Токсичність/корозійність бромну; дендритне осадження цинку; ускладнена експлуатація |
| Залізо-залізні (AIFB) | $Fe^0/Fe^{2+}$ , $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ | Близько 25–40 для класичних водних AIFB; 40 є репрезентативним значенням у значній частині літератури; 80 продемонстровано для окремих новіших систем [25–27] | 76.11, оцінка системної вартості для 10-годинної системи в межах техніко-економічного розрахунку [29] | Низька вартість активних матеріалів; ресурсна доступність; водні електроліти з підвищеною безпекою | Виділення водню; рН-індукована деградація електроліту; нижча енергетична густина    |

## 1.2. Залізо-залізний проточний акумулятор: принцип дії, переваги та обмеження

Залізо-залізний проточний акумулятор (all-iron flow battery, AIFB) належить до класу одноелементних проточних електрохімічних систем, у яких один і той самий хімічний елемент використовується як активний матеріал в обох електролітах, але в різних ступенях окиснення. Такий підхід істотно зменшує ризик незворотної деградації ємності, пов'язаної з перехресним переносом активних іонів через мембрану, оскільки взаємне змішування електролітів не спричиняє незворотної крос-контамінації різнорідними активними

компонентами, а пов'язані з кросовером втрати ємності можуть бути компенсовані періодичним ребалансуванням електролітів [28, 29].

Електроліти AIFB зазвичай являють собою водні розчини солей заліза, найчастіше хлоридів або сульфатів. Хлоридні електроліти, як правило, забезпечують вищу електропровідність, більшу рухливість іонів заліза та швидшу кінетику осадження і розчинення металевого заліза, що дає змогу працювати за вищих робочих густин струму і сприяє підвищенню практично досяжної об'ємної енергетичної густини [30]. Водночас сульфатні системи є менш корозійними та можуть краще стабілізувати іони  $\text{Fe}^{2+}$  у розчині, однак для них характерна нижча розчинність  $\text{FeSO}_4$  у воді, що обмежує граничну концентрацію активного матеріалу без застосування спеціальних добавок [2, 13].

### 1.2.1. Електрохімічні реакції та принципи роботи

Принцип роботи залізо-залізного проточного акумулятора ґрунтується на поєднанні двох оборотних електрохімічних процесів, які відбуваються в окремих напівкомірках, просторово розділених іонообмінною мембраною. Узагальнену схему будови AIFB та основні електрохімічні процеси, що реалізуються в негативній і позитивній напівкомірках, наведено на рис. 1.1.

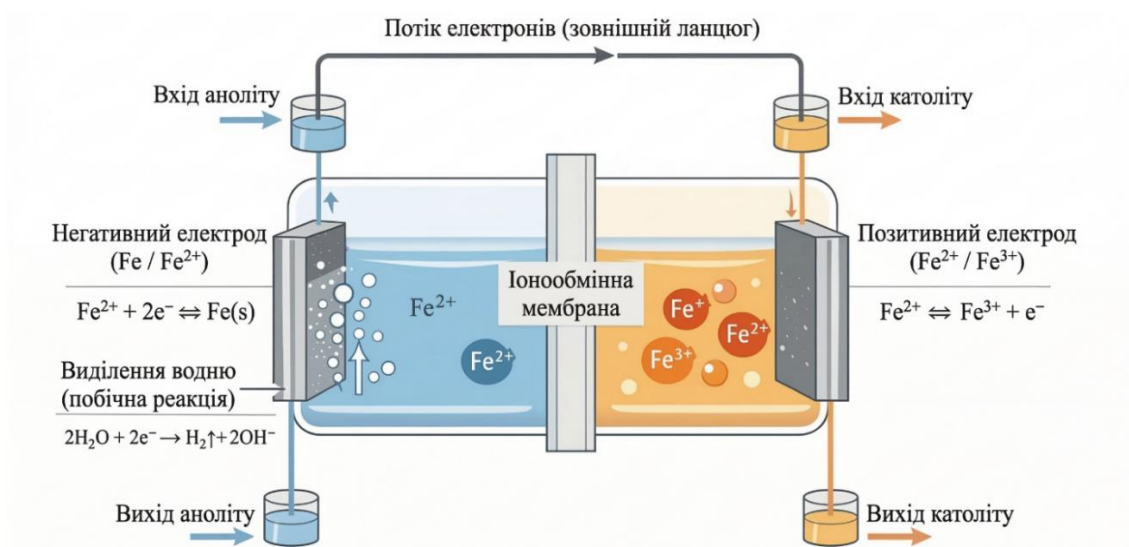
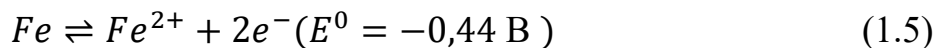
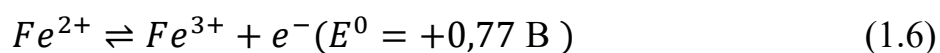


Рисунок 1.1 – Схематична будова залізо-залізного проточного акумулятора та основні електрохімічні процеси (згенеровано ШІ Nano Banana Pro)

Під час заряду іони  $Fe^{2+}$  відновлюються до металевого заліза, яке осаджується на поверхні електрода. Під час розряду відбувається зворотний процес — окиснення металевого заліза з переходом іонів  $Fe^{2+}$  у розчин [31]:



На позитивному електроді відбувається перетворення двовалентних іонів заліза в тривалентні [31]:



У режимі заряду іони  $Fe^{2+}$  окиснюються до  $Fe^{3+}$ , тоді як під час розряду йони  $Fe^{3+}$  відновлюються до  $Fe^{2+}$ . Теоретична напруга розімкненого ланцюга залізо-залізного проточного акумулятора становить близько 1,21 В і визначається різницею стандартних електродних потенціалів відповідних пар.

Значення стандартних електродних потенціалів наведено за довідковими термодинамічними даними для водних електрохімічних систем [31].

### 1.2.2. Техніко-економічні та експлуатаційні переваги

До ключових переваг залізо-залізних проточних акумуляторів належать низька вартість активних матеріалів, висока ресурсна доступність заліза та можливість використання водних електролітів із підвищеним рівнем пожежної й екологічної безпеки. Порівняно з ванадієвими системами залізо є значно поширенішим і дешевшим активним матеріалом, що знижує економічні ризики при довготривалому масштабуванні технології. Порівняно з неводними органічними проточними системами водне середовище є безпечнішим з погляду експлуатації та пожежної безпеки [12–15, 32].

Однаковий йонний склад даної хімічної системи також спрощує вимоги до селективності іонообмінних мембран і знижує чутливість акумулятора до

часткового перехресного переносу іонів. Це позитивно впливає на експлуатаційну стабільність системи та потенційно зменшує витрати на її технічне обслуговування порівняно з асиметричними RFB [28, 33].

### 1.2.3. Фундаментальні обмеження та технічні виклики

Незважаючи на зазначені переваги, AIFB мають низку фундаментальних обмежень, які стримують їх широке практичне впровадження. Найбільш критичною проблемою є побічна реакція виділення водню на негативному електроді під час заряду, яка є термодинамічно можливою в робочому діапазоні потенціалів осадження заліза та конкурує з цільовим процесом його осадження. Унаслідок цього знижується кулонівська ефективність системи та погіршується її довготривала циклічна стабільність [2, 34, 35].

У негативній напівкомірці залізо-залізного проточного акумулятора основною електрохімічно активною парою є  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ . Водночас у реальних умовах роботи склад негативного електроліту не є ідеально стабільним: у ньому можуть з'являтися також іони  $\text{Fe}^{3+}$ . Їх наявність у негативному контурі може бути зумовлена насамперед перехресним перенесенням  $\text{Fe}^{3+}$  з позитивного електроліту крізь мембрану. Унаслідок цього негативний електроліт переходить від умовно бінарної системи  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  до складнішого середовища, в якому одночасно присутні  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , а його стан стає чутливим до локальних змін кислотності [2, 36].

Супутнім наслідком процесу виділення водню є локальне підвищення рН у приелектродному шарі негативної напівкомірки, що може ініціювати гідроліз іонів  $\text{Fe}^{2+}$  та особливо  $\text{Fe}^{3+}$  з утворенням малорозчинних гідроксидів. У сучасних оглядах прямо зазначено, що іони  $\text{Fe}^{3+}$  при підвищенні рН легко гідролізуються з утворенням малорозчинних гідроксидів, а випадіння таких фаз пов'язане з втратою ємності та погіршенням роботи системи. Накопичення осадів у порах електродів і на межі з мембраною сприяє пасивації реакційно

активної поверхні, зростанню омичного та масопереносного опору й деградації електрохімічних характеристик акумулятора [2, 29].

Крім того, обмежена розчинність залізовмісних сполук у водних електролітах, особливо за умов, коли необхідно одночасно забезпечити стабільність  $\text{Fe}^{3+}$ , обмежує практично досяжну концентрацію активного матеріалу. Це знижує практично досяжну ємність і енергетичну щільність AIFB та зумовлює потребу в цілеспрямованому підборі лігандного та сольового складу електроліту [2, 13].

Таким чином, подальший розвиток залізо-залізних проточних акумуляторів потребує не лише оптимізації матеріалів електродів і мембран, але й впровадження активних підходів до стабілізації складу електроліту, контролю рН та компенсації наслідків побічних електрохімічних процесів.

### **1.3. Проблема процесу виділення водню та деградації електроліту в залізо-залізних проточних акумуляторах**

Незважаючи на суттєві техніко-економічні переваги, практична експлуатація залізо-залізних проточних акумуляторів (all-iron flow batteries, AIFB) обмежена низкою фундаментальних проблем, однією з найважливіших серед яких є побічна реакція виділення водню (hydrogen evolution reaction, HER) на негативному електроді під час заряду [37–39]. Ця реакція конкурує з осадженням заліза, знижує кулонівську ефективність системи та є одним із головних чинників деградації електроліту і компонентів комірки, що в підсумку обмежує практично досяжні значення струмової та енергетичної ефективності AIFB

### 1.3.1. Виділення водню: термодинамічні та кінетичні аспекти

Перебіг HER у залізо-залізних проточних акумуляторах зумовлене термодинамічною можливістю виділення водню з водного середовища за потенціалів відновлення іонів заліза [37, 40].

Побічна реакція в кислому електроліті може бути записана у вигляді:

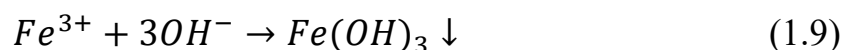
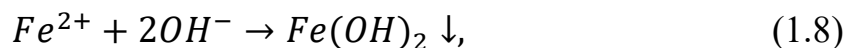


Зазначена реакція безпосередньо конкурує з цільовим процесом електрохімічного осадження заліза, що призводить до прямої втрати підведеного електричного заряду та зниження кулонівської ефективності акумулятора [37–40]. Інтенсивність HER визначається як термодинамічними чинниками, так і кінетикою процесу, яка суттєво залежить від природи електродного матеріалу, складу електроліту, режиму поляризації та робочих параметрів системи [40, 42, 43]. Слід зазначити, що можливість електрохімічного осадження заліза у водних середовищах зумовлена високою перенапругою реакції виділення водню на вуглецевих електродних матеріалах, яка істотно знижує швидкість HER порівняно з термодинамічно можливими умовам, тому стан поверхні карбонового електрода істотно впливає на співвідношення між осадженням заліза та побічним процесом виділенням водню [40, 42, 43]. Водночас навіть за оптимізованих умов повністю усунути HER у водних залізовмісних системах неможливо, а тому її пригнічення залишається одним із центральних завдань під час розроблення AIFB [37, 39, 43].

### 1.3.2. Вплив виділення водню на кислотно-лужну рівновагу та утворення осадів

Побічний процес виділення водню ініціює каскад деградаційних процесів через зміну локального складу електроліту в приелектродному шарі негативної напівкомірки. У кислому електроліті HER супроводжується споживанням протонів, що призводить до локального підвищення рН поблизу поверхні електрода [2, 37, 40]. За даними сучасних досліджень, локальний рН у

приелектродній зоні може істотно відрізнятися від середнього значення рН в об'ємі електроліту, навіть якщо останній загалом залишається кислим [2, 39, 44]. За таких умов стає термодинамічно можливим утворення малорозчинних гідроксидів дво- та тривалентного заліза:



Формування та накопичення цих осадів має деструктивні наслідки для роботи акумулятора [43–46]:

- блокування активної поверхні електродів, що призводить до пасивації реакційних центрів і зростання перенапруги;
- погіршення масопереносу в порах електродних матеріалів та зростання внутрішнього електричного опору комірки;
- засмічення гідравлічних каналів, насосів і трубопроводів, що створює додаткові експлуатаційні ускладнення.

У сукупності локальні зміни рН, індуковані HER, розглядаються в сучасній літературі як один з головних драйверів деградації електроліту в AIFB [2, 29, 36, 44, 45].

### 1.3.3. Дисбаланс електроліту та деградація компонентів системи

Деградація залізо-залізних проточних акумуляторів має системний характер і не обмежується лише негативною напівкоміркою. Унаслідок побічних реакцій, перехресного переносу  $Fe^{3+}$  крізь мембрану та неповної оборотності електрохімічних процесів відбувається поступове порушення матеріального балансу між напівкомірками [2, 36, 46]. Зокрема, у позитивному електроліті може зміщуватися співвідношення  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  у бік накопичення  $Fe^{3+}$ , що зменшує

частку електрохімічно активних іонів  $Fe^{2+}$  і сприяє поступовій втраті доступної ємності акумулятора під час циклічної експлуатації [2, 18, 39, 47].

Окрему проблему становить деградація іонообмінної мембрани. Осадження продуктів гідролізу заліза на її поверхні та в порах призводить до явищ мембранного фоулінгу, зниження іонної провідності та селективності, а також до зростання внутрішнього опору електрохімічної комірки [2, 29, 36]. Експериментальні та модельні дослідження показують, що іони заліза можуть сорбуватися мембранами типу Nafion, а за достатньо високої концентрації погіршувати їхню протонну провідність; для  $Fe^{3+}$  також показано негативний вплив на зв'язки з водними кластерами і перебудову мережі водневих зв'язків у мембрані, що прискорює деградаційні процеси [48].

Застосування хімічних добавок, інгібіторів виділення водню або буферних систем дозволяє лише частково обмежити швидкість деградаційних процесів, проте не усуває фундаментальних термодинамічних причин виникнення HER та пов'язаного з нею дисбалансу електроліту [38, 41, 42, 49].

Таким чином, процес виділення водню в залізо-залізних проточних акумуляторах є не ізольованим побічним процесом, а тригером системної деградації, яка охоплює локальне підвищення рН, утворення осадів гідроксидів заліза, порушення матеріального балансу між напівкомірками та деградацію мембранних і електродних компонентів. Пасивні хімічні підходи дозволяють лише сповільнити ці процеси, але не забезпечують довготривалої стабільності системи.

У зв'язку з цим у сучасних дослідженнях все більшої уваги набувають активні електрохімічні підходи до регенерації та ребалансування електролітів, спрямовані на відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  та компенсацію наслідків виділення водню.

#### 1.4. Аналіз існуючих методів регенерації та ребалансування електролітів у проточних акумуляторах

У процесі тривалої циклічної експлуатації проточних акумуляторів поступово виникає фарадеївський дисбаланс, зумовлений побічними електродними реакціями, неповною оборотністю окисно-відновних процесів та перехресним переносом іонів через іонообмінні мембрани. Наслідком такого дисбалансу є зниження доступної ємності та погіршення енергетичних характеристик системи [33, 46, 47]. Для залізо-залізних проточних акумуляторів це може проявлятися у зміні співвідношення  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  у позитивному електроліті в бік накопичення  $\text{Fe}^{3+}$ , що зменшує частку доступних для цільової реакції іонів  $\text{Fe}^{2+}$  та сприяє поступовій втраті доступної ємності під час циклічної експлуатації [2, 18, 46, 47].

Для відновлення або компенсації цього дисбалансу в літературі запропоновано кілька стратегій, які умовно поділяють на пасивні методи ребалансування, хімічну стабілізацію електролітів та активні електрохімічні регенераційні підсистеми. Ефективність кожного з цих підходів істотно залежить від хімічної природи електроліту та типу проточного акумулятора, а для залізо-залізних систем зазначені обмеження є особливо критичними.

##### 1.4.1. Пасивне ребалансування електролітів (re-mixing)

Пасивне ребалансування є одним із найпростіших і найменш енергозатратних методів відновлення балансу в симетричних проточних електрохімічних системах і полягає у періодичному повному або частковому змішуванні позитивного та негативного електролітів. Основний механізм цього підходу полягає у вирівнюванні концентрацій і середнього ступеня окиснення активних форм шляхом механічного об'єднання електролітів з подальшим відновленням робочого режиму акумулятора. Ефективність такого підходу добре

показана для ванадієвих проточних акумуляторів, де повторне змішування електролітів дозволяє компенсувати втрату ємності, спричинену насамперед крос-переносом іонів та концентраційною асиметрією, без заміни електроліту або використання зовнішніх реагентів [50–52]. Для VRFB цей підхід є відносно ефективним завдяки використанню одного й того самого елемента в обох напівкомірках і високій оборотності ванадієвих окисно-відновних пар. Водночас сучасні дослідження показують, що за домінування фарадеївського дисбалансу, зумовленого побічними реакціями, звичайне повне змішування електролітів уже не завжди є достатнім і потребує оптимізованих або додаткових методів відновлення балансу [50–52].

У випадках, коли дисбаланс зумовлений незворотними побічними процесами, пасивне змішування не забезпечує відновлення початкового стану електроліту [51,52]. Для залізо-залізних проточних акумуляторів це обмеження має принциповий характер. Побічна реакція виділення водню на негативному електроді під час заряду (1.7) призводить до непродуктивних витрат електричної енергії та супроводжується дисбалансом електролітів. Унаслідок цього в системі накопичуються надлишкові окиснені форми заліза, насамперед  $\text{Fe}^{3+}$ , і такий дисбаланс не може бути усунутий простим змішуванням електролітів без залучення зовнішнього відновника або додаткового електрохімічного процесу [46, 47]. Таким чином, пасивне ребалансування може розглядатися лише як допоміжний або аварійний захід, але не як повноцінне рішення проблеми деградації AIFB за тривалої експлуатації [46, 47, 51, 52].

#### 1.4.2. Хімічна стабілізація та використання добавок

Більш поширеним у лабораторних і напівпромислових дослідженнях є підхід хімічної стабілізації електролітів шляхом введення спеціальних добавок, спрямованих на пригнічення побічних реакцій або стабілізацію іонів заліза в розчині. Найбільш дослідженими напрямками цього підходу є пригнічення виділення водню та запобігання гідролізу іонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  [18, 38, 49, 53]. Одним

із найвідоміших підходів є використання солей індію та інших металевмісних добавок, які знижують інтенсивність HER на негативному електроді й підвищують кулонівську ефективність залізо-залізних систем [54]. Показано також, що аскорбінова кислота, цитратні та боратні добавки можуть одночасно виконувати функції інгібіторів HER, буферних компонентів і комплексоутворювачів, завдяки чому зменшуються втрати на виділення водню та підвищується оборотність осадження і розчинення заліза [35, 49, 53]. Однак навіть за наявності таких добавок ідеться лише про часткове пригнічення побічних процесів, а не про їх повне усунення [18, 38, 49].

Іншим напрямом є застосування хелатуючих агентів, зокрема EDTA, цитрат-іонів, а також фосфонатних і бісфосфонатних лігандів, які утворюють стабільні комплекси з іонами заліза та зменшують імовірність їх гідролізу за локальних коливань рН [2, 55, 56]. За рахунок цього знижується схильність системи до утворення осадів за реакціями (1.8)–(1.9). Водночас хімічна стабілізація має низку принципових обмежень. Добавки можуть змінювати кінетику основних електродних процесів, частково втрачати ефективність у жорстких електрохімічних умовах, а також ускладнювати довготривалу стабілізацію складу електроліту [2, 49, 53]. Крім того, накопичення сторонніх компонентів у замкненій системі ускладнює регенерацію та подальше поводження з електролітом і тому не може розглядатися як універсальне рішення для довготривалої безперервної експлуатації стаціонарних систем накопичення енергії [2, 49].

#### 1.4.3. Активні електрохімічні регенераційні та ребалансувальні підсистеми

Одним із найбільш технологічно обґрунтованих підходів до довготривалої стабілізації проточних акумуляторів є застосування активних електрохімічних регенераційних підсистем, інтегрованих у гідравлічний контур установки. На відміну від пасивних і хімічних методів, такі підсистеми реалізують контрольований електрохімічний процес, спрямований безпосередньо на

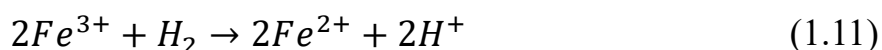
відновлення редокс-балансу електроліту [57, 58]. Практичні реалізації електрохімічної регенерації добре задокументовані для ванадієвих проточних акумуляторів. Зокрема, Roznyatovskaya та співавт. продемонстрували можливість електрохімічного відновлення незбалансованого ванадієвого електроліту з подальшим зменшенням ступеня дисбалансу та відновленням його працездатності [57]. У роботі Polі та співавт. запропоновано окрему регенераційну комірку, у якій відновлення іонів  $V^{5+}$  у позитивному електроліті поєднується з анодною реакцією виділення кисню, що дало змогу успішно компенсувати дисбаланс, спричинений окисненням електроліту та побічними процесами [58]:



Технологічну придатність масштабованих рішень для VRFB продемонстровано на промислово релевантній установці потужністю 9 кВт і ємністю 26 кВт·год [58, 59].

Подальші дослідження показали, що електрохімічні регенераційні комірки можуть бути реалізовані як окремі сервісні модулі, які вмикаються періодично відповідно до ступеня дисбалансу електроліту, причому оптимізація періодичності їх роботи дає змогу обмежити додаткові експлуатаційні витрати [60]. Аналогічний підхід із автоматизованим окремим ребалансувальним пристроєм продемонстровано і для інших типів проточних акумуляторів, що підтверджує загальну перспективність модульної електрохімічної регенерації як інструменту підтримання стабільного стану електроліту без його заміни [61].

Для залізо-залізних проточних акумуляторів особливий інтерес становлять регенераційні підходи, у яких водень, що утворюється як побічний продукт, використовується як відновник для надлишкових іонів  $Fe^{3+}$ :



Такий підхід дає змогу використати побічно утворений водень для зменшення надлишку окиснених форм заліза та відновлення балансу електроліту. У складі інтегрованої регенераційної підсистеми він також може сприяти корекції кислотності та підвищенню довготривалої стабільності роботи AIFB [46, 47, 62].

Розширений аналіз існуючих методів ребалансування та регенерації електролітів показує, що пасивні методи та хімічна стабілізація здатні лише частково й тимчасово сповільнювати деградаційні процеси в залізо-залізних проточних акумуляторах. Встановлено, що лише активна електрохімічна регенерація забезпечує довготривалу стабільність редокс-балансу без накопичення сторонніх домішок і без порушення замкненого матеріального циклу системи.

Це визначає електрохімічні регенераційні підсистеми як ключовий напрям подальшого розвитку AIFB і безпосередньо обґрунтовує доцільність дослідження регенераційної комірки на основі пари  $Fe/H_2$ , принципи побудови та оптимізації якої розглянуто в наступному підрозділі.

### **1.5. Електрохімічна регенераційна комірка на основі пари $Fe/H_2$**

Одним із найбільш технологічно обґрунтованих і перспективних підходів до компенсації цих ефектів є інтеграція електрохімічної регенераційної комірки на основі пари  $Fe/H_2$ , яка дає змогу безпосередньо використати побічно утворений водень для відновлення надлишкових іонів  $Fe^{3+}$ . У складі інтегрованої регенераційної підсистеми такий підхід може сприяти відновленню редокс-балансу, корекції кислотності електролітів і стабілізації матеріального балансу системи [2, 47, 62–64].

### 1.5.1. Принцип дії та термодинамічні передумови

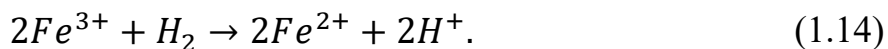
Принцип роботи регенераційної комірки Fe/H<sub>2</sub> ґрунтується на поєднанні двох електрохімічних напівреакцій, які просторово розділені та реалізуються на різних електродах. На аноді регенераційної комірки, зазвичай виконаному у вигляді газодифузійного електрода, відбувається електрохімічне окиснення молекулярного водню [62, 65]:



на катоді регенераційної комірки, що контактує з рідкою фазою електроліту, реалізується відновлення іонів тривалентного заліза:



Сумарна реакція процесу регенерації має вигляд [62, 65, 66]:



Можливість перебігу цього процесу зумовлена значною різницею стандартних електродних потенціалів відповідних пар:  $E^0(H^+/H_2) = 0V$  та  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \approx +0,77V$  відносно стандартного водневого електрода [31]. За таких умов регенерація може відбуватися у гальванічному режимі, подібному до роботи паливного елемента, або з мінімальними зовнішніми енергетичними витратами у керованому електрохімічному режимі [62–64].

Практичну реалізацію залізовмісних систем із використанням пари Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> та H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>, газодифузійного водневого електрода і протонпровідної мембрани вже продемонстровано для залізо-водневих гібридних акумуляторів [65]. Для залізо-залізних систем також показано роботу окремих вузлів H<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> у яких водень, що утворюється як побічний продукт, використовується для компенсації втрати ємності [47, 66].

### 1.5.2. Роль компонентів регенераційної комірки та механізм стабілізації

Конструктивно регенераційна комірка  $\text{Fe}/\text{H}_2$  містить газодифузійний електрод на якому відбувається процес окиснення водню, рідинний електрод для перебігу процесу відновлення іонів заліза та протонпровідну мембрану, наприклад на основі Nafion або споріднених матеріалів, яка забезпечує селективний перенос протонів між фазами та запобігає прямому контакту молекулярного водню з іонами  $\text{Fe}^{3+}$  [36, 62, 65].

Інтеграція такої комірки у гідравлічний контур AIFB забезпечує комплексний стабілізаційний ефект:

- стабілізацію рН електроліту, оскільки протони, що утворюються при окисненні водню, компенсують залужнення, спричинене виділенням водню в основному стеку;
- відновлення матеріального балансу, завдяки перетворенню надлишкових іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у електрохімічно активну форму  $\text{Fe}^{2+}$ ;
- пригнічення утворення осадів гідроксидів заліза, що зменшує мембранний фулінг і пасивацію електродів;
- подовження циклічного ресурсу акумулятора, оскільки підтримується стабільний редокс-стан електроліту під час тривалої експлуатації [47, 62, 64, 66].

У такій конфігурації регенераційна комірка функціонує як активний сервісний модуль, що може працювати безперервно або періодично, залежно від ступеня дисбалансу електроліту та режимів роботи основного акумуляторного стеку.

### 1.5.3. Ідентифіковані наукові прогалини та виклики

Попри високий потенціал концепції регенераційної комірки  $\text{Fe}/\text{H}_2$ , аналіз спеціалізованих джерел свідчить про наявність низки невирішених наукових і інженерних проблем. Зокрема, недостатньо вивченими залишаються

закономірності перебігу регенераційних процесів у реальних багатокомпонентних електролітах, де присутні домішки, комплексоутворювачі та продукти деградації, здатні істотно впливати на селективність і швидкість відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  [2, 17, 18, 67]. Особливо обмеженою є кількість систематичних досліджень, присвячених висококонцентрованим хлоридним електролітам, характерним для реальних установок AIFB, у яких активність іонів заліза та протонів може суттєво відрізнятися від розбавлених модельних систем [30, 54, 67].

Окрему проблему становить довготривала стабільність газодифузійних електродів і каталізаторів у кислотних розчинах солей заліза, а також їх стійкість до деградації та отруєння в умовах тривалої експлуатації [65, 67]. Крім того, кількість узагальнених даних щодо роботи регенераційних комірок у режимах високих густин струму залишається обмеженою, хоча саме за таких умов критичними стають процеси масопереносу, стан гідратації мембрани та керування водним і тепловим режимами [39, 65, 67].

Слід зазначити, що доцільність використання окремих електрохімічних процедур обслуговування електроліту як сервісних підсистем підтверджується також дослідженнями для споріднених систем, зокрема залізо-хромних проточних акумуляторів, у яких регенеративні комірки та електрохімічна очистка електроліту застосовуються для зменшення негативних наслідків виділення водню, побічних процесів і втрати ємності [68, 69].

Проведений аналіз літературних джерел показує, що залізо-залізні проточні акумулятори є перспективною платформою для великомасштабного накопичення електричної енергії, однак їх довготривала стабільність критично залежить від ефективності компенсації наслідків виділення водню. Пасивні та хімічні методи стабілізації не усувають фундаментальних причин деградації, тоді як активна електрохімічна регенерація забезпечує системне відновлення редокс-балансу й корекцію кислотно-лужного стану електролітів [2, 18, 46, 47, 62, 68, 69].

На основі аналізу літератури можна дійти висновку, що використання регенераційної комірки на основі пари  $\text{Fe}/\text{H}_2$  є одним із найбільш логічних та енергетично доцільних підходів до стабілізації AIFB. Водночас виявлені наукові прогалини зумовлюють необхідність подальших цілеспрямованих досліджень, насамперед у реальних висококонцентрованих електролітах, за тривалого циклічного навантаження та в умовах підвищених струмових навантажень [62, 65, 67–69].

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Лабораторний стенд та гідравлічна система

Експериментальні дослідження проводилися на модульному лабораторному стенді, що дозволяв варіювати конфігурацію проточних контурів та режим електрохімічного навантаження, а також забезпечував відтворювані умови циркуляції електролітів.

Прокачування електролітів здійснювали діафрагмовими дозуючими насосами IWAKI EWN-C36FCER.

В усіх експериментах підтримували сталу питому витрату електроліту, віднесену до активної площі комірки:  $q = 3 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Розчини електролітів зберігалися у скляних резервуарах об'ємом 100 – 1000 мл. Для запобігання окисненню іонів  $Fe^{2+}$  киснем повітря резервуари були обладнані гідравлічними затворами та портами для безперервного продування азотом чистотою 99,99 %.

Трубопроводи проточних контурів виконувалися з поліпропіленових труб, сумісних із хлоридними електролітами та роботою за низьких значень рН.

Стенд інтегровано з багатоканальним потенціостатом-гальваностатом IVIUM XR40, що дозволяло одночасно реєструвати електрохімічні параметри основного стеку AIFB та регенераційної комірки, а також контролювати режими заряду/розряду в гальваностатичному та потенціостатичному режимах.

Загальну схему лабораторного стенда, використаного для циклювання проточної комірки, безперервного контролю кислотності електролітів і кількісного визначення об'єму водню, наведено на рис. 2.1. Вигляд тестувального

стенда з основним стеклом AIFB, регенераційною коміркою, рН-датчиками та дозуючими насосами наведено на рис. 2.2.

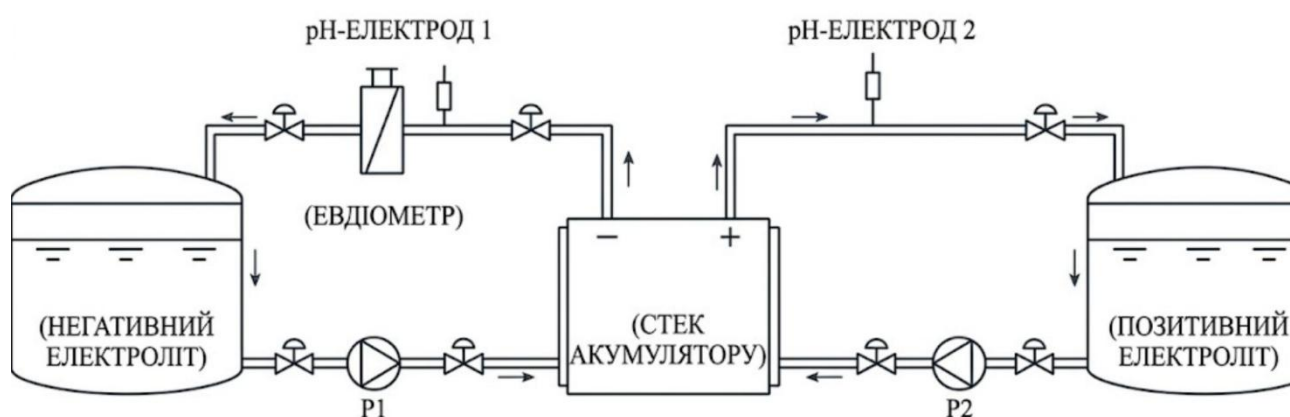


Рисунок 2.1 – Схема лабораторного стенда для дослідження проточної комірки з контролем рН та онлайн-вимірюванням об'єму водню.



Рисунок 2.2 – Тестувальний стенд для дослідження стеку AIFB та регенераційної комірки

## 2.2. Підготовка електролітів та аналітичний контроль

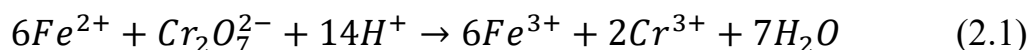
Електроліти готували шляхом розчинення реактивів кваліфікації «ч.д.а.» ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4Cl$ ) у деіонізованій воді (питомий опір понад 18 МОм·см). Підготовка електролітів включала дегазацію, контроль рН і визначення концентрацій заліза.

Перед кожним запуском електроліт піддавали барботуванню азотом протягом 30 хв для зменшення вмісту розчиненого кисню та стабілізації складу електроліту.

Для вимірювання зміни рН у процесі роботи акумулятора в обох контурах застосовували рН-електроди HAMILTON EASYFERM PLUS VP 120. Калібрування проводили двоточково за стандартними буферними розчинами рН 1,00 та рН 4,01. Для реєстрації та відображення значень рН електроди були підключені до багатоканального трансмітера Hamilton H200, що дозволяло проводити моніторинг показників у режимі реального часу з виводом даних на ПК

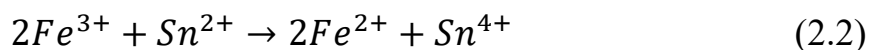
Концентрацію заліза в електролітах визначали дихроматометричним титруванням відповідно до лабораторного протоколу, адаптованого на основі класичних титриметричних методик визначення  $Fe^{2+}$  і сумарного вмісту заліза в кислих розчинах [70–72]. Для контролю складу електроліту та оцінювання ефективності роботи регенераційної комірки застосовували метод дихроматометрії, який забезпечує роздільне визначення концентрації іонів двовалентного заліза  $Fe^{2+}$  прямим титруванням та сумарної концентрації заліза  $Fe_{total}$  після попереднього відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  [70, 71].

Метод базується на окисненні іонів  $Fe^{2+}$  стандартним розчином дихромату калію в кислому середовищі за реакцією:



Кінцеву точку титрування фіксували за допомогою внутрішнього окисно-відновного індикатора дифеніламінсульфонату, який у присутності надлишку окисника забезпечує чітку зміну забарвлення розчину [70, 71]. Аліквоту електроліту об'ємом 1.0–2.0 мл, залежно від стану заряду системи, переносили в конічну колбу місткістю 250 мл. До проби додавали 15 мл кислотної суміші концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у співвідношенні 1:1 (об./об.), після чого вносили індикатор і титрували стандартним розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  з нормальністю  $N_{\text{titr}}$  до появи стійкого синьо-фіолетового забарвлення. Об'єм титранту, витрачений на пряме титрування, позначали  $V_{\text{titr1}}$  [70, 71].

Для визначення сумарної концентрації заліза проводили попереднє повне відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  з подальшим титруванням дихроматом калію. До нової аліквоти електроліту додавали концентровану  $\text{HCl}$  і нагрівали розчин до  $70 - 80^\circ\text{C}$ . Далі по краплях додавали 10% розчин  $\text{SnCl}_2$  до зникнення інтенсивного забарвлення, що відповідало відновленню  $\text{Fe}^{3+}$ :



Після охолодження проби додавали насичений розчин  $\text{HgCl}_2$  для зв'язування надлишкового  $\text{Sn}^{2+}$ . Утворення шовковистого білого осаду  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  розглядали як ознаку коректної підготовки проби. Після цього до розчину додавали кислотну суміш та індикатор і проводили титрування розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  аналогічно до прямого визначення. Отриманий об'єм титранту позначали  $V_{\text{titr2}}$  і використовували для розрахунку сумарної концентрації заліза  $C_{\text{Fe,total}}$  [71].

Концентрації форм заліза  $C$ , моль/л, розраховували за рівняннями:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{V_{\text{titr1}} \cdot N_{\text{titr}}}{V_{\text{al}}} \quad (2.3)$$

$$C_{\text{Fe,total}} = \frac{V_{\text{titr2}} \cdot N_{\text{titr}}}{V_{\text{al}}} \quad (2.4)$$

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{(V_{\text{titr2}} - V_{\text{titr1}}) \cdot N_{\text{titr}}}{V_{\text{al}}} \quad (2.5)$$

де  $V_{\text{titr1}}$  — об'єм  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , витрачений на пряме титрування  $\text{Fe}^{2+}$ , мл;  $V_{\text{titr2}}$  — об'єм  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , витрачений на титрування після відновлення, мл;  $N_{\text{titr}}$  — нормальність розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , моль-екв/л;  $V_{\text{al}}$  — об'єм аліквоти електроліту, мл.

## 2.3. Будова електрохімічних комірок

### 2.3.1. Регенераційна комірка Fe/H<sub>2</sub>

Регенераційна комірка мала фільтр-пресову конструкцію з паралельним потоком реагентів і двома функціонально розділеними зонами: газовою та рідинною.

Загальний вигляд конструкції регенераційної комірки фільтр-пресового типу наведено на рис. 2.3. Комірка складалася з торцевих плит, струмопідводів, ущільнювальних елементів, мембранно-електродного блоку та робочих камер для контакту газової і рідинної фаз. Таке компонування забезпечувало відтворюване стискання пакета, герметичність системи та стабільний електричний контакт між функціональними шарами.

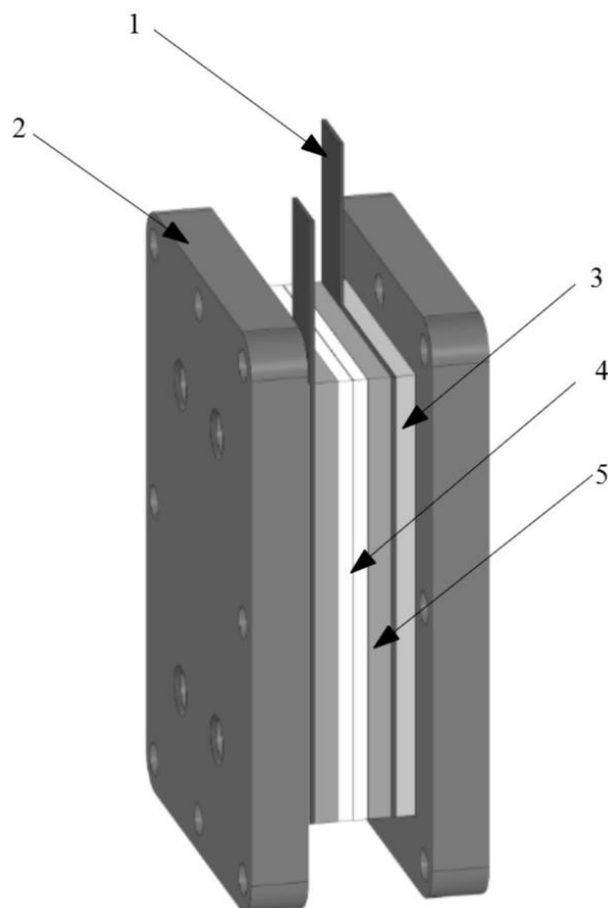


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд конструкції регенераційної комірки. 1 – мідний струмопідвід; 2 – ущільнювальна плита; 3 – ізоляційна плита; 4 – мембранно-електродний блок; 5 – графітовий електрод.

В якості газодифузійних електродів використовували комерційно доступні електроди на основі матеріалу Sigracet 22 BV, придбані в FuelCell Store (США). Електроди містили каталізатор *Pt/Vulcan* (20 % мас. Pt) з різним навантаженням у діапазоні  $0,1 - 0,5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Для забезпечення гідрофобності газодифузійний шар містив 5 % мас. PTFE.

Як катод електрод застосовували пористий графітовий фетр, який стискали на 20–30 % від початкової товщини (4,6 мм) для забезпечення стабільного електричного контакту зі струмознімачем і рівномірного розподілу потоку.



## 2.4. Модифікація та активація мембран

Ключовим об'єктом дослідження були композитні мембрани Nafion/SiO<sub>2</sub>, отримані золь-гель методом на основі тетраетоксисилану (TEOS). Модифікацію виконували в декілька стадій. Дисперсію Nafion змішували з розрахованою кількістю TEOS за інтенсивного перемішування, після чого суміш виливали в чашку Петрі. Сформовану плівку витримували при 85°C протягом 15 год для видалення розчинника. Отримані мембрани відокремлювали від форми, після чого піддавали гарячому пресуванню при 130°C і 6 МПа впродовж 3 хв для підвищення механічної міцності. Далі мембрани обробляли 10 мас.% розчином аміаку для формування неорганічної фази з прекурсорів TEOS. Завершальною стадією була послідовна обробка 10% розчином H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5% розчином HCl і дистильованою водою при 80°C для очищення та активації поверхні мембрани [67, 73].

Фактичну товщину модифікованих зразків контролювали за допомогою мікрометра. Для подальших досліджень відбирали мембрани з товщиною близько 125 мкм, що відповідало параметрам базової комерційної мембрани Nafion N115 [67].

## 2.5. Протоколи електрохімічних випробувань

Основні зарядно-розрядні випробування виконували в гальваностатичному режимі при фіксованій густині струму та заданих напругах відсічки на розряді. Густина струму задавали відношенням сили струму до активної площі електрода, а верхню та нижню напруги відсічки програмно встановлювали в потенціостаті-гальваностаті відповідно до мети конкретної серії дослідів [5, 6, 22].

Перед початком кожного досліду забезпечували сталу циркуляцію електролітів у двох контурах і стабілізацію показів рН. Під час циклювання

безперервно реєстрували силу струму, напругу комірки, тривалість напівциклів, значення рН у негативному та позитивному контурах, а також об'єм водню, що виділявся в негативному контурі.

Ємність заряду та розряду визначали інтегруванням струму за часом, а для гальваностатичних режимів – також за добутком сили струму на тривалість відповідного напівциклу. Кулонівську ефективність (CE) розраховували як відношення розрядної ємності до зарядної, вольтаїчну ефективність (VE) – як відношення середньої напруги розряду до середньої напруги заряду, а енергетичну ефективність (RTE) – як добуток кулонівської та вольтаїчної ефективностей [5, 6].

$$CE = \frac{Q_{\text{dis}}}{Q_{\text{ch}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

$$VE = \frac{\bar{U}_{\text{dis}}}{\bar{U}_{\text{ch}}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

$$RTE = \frac{CE \cdot VE}{100\%} \quad (2.8)$$

де  $Q_{\text{ch}}$  і  $Q_{\text{dis}}$  є електричним зарядом на стадіях заряду та розряду відповідно;  $\bar{U}_{\text{ch}}$  і  $\bar{U}_{\text{dis}}$  є середніми значеннями напруги за відповідні інтервали.

Конкретні значення густини струму, напруг відсічки, тривалості витримки та складу електролітів для окремих серій експериментів наведено у відповідних підрозділах розділів 4 і 5, де проаналізовано результати досліджень і вплив режимних параметрів на ефективність системи.

Для детальнішого аналізу природи поляризаційних втрат, що виникали під час зарядно-розрядних циклів, застосовували метод спектроскопії електрохімічного імпедансу. Дослідження проводили для повної електрохімічної комірки, яка включала послідовно з'єднані елементи: струмознімач, негативний електрод, електроліт, іонообмінну мембрану, електроліт, позитивний електрод і струмознімач. Такий підхід давав змогу оцінити інтегральний внесок омичного опору, міжфазного перенесення заряду та дифузійних обмежень у загальну поляризацію системи [5, 6, 22, 75].

Електрохімічні дослідження, зокрема, зарядно-розрядне циклування та спектроскопію електрохімічного імпедансу, проводили з використанням потенціостата-гальваностата IVIUM XP40 (Ivium Technologies, Нідерланди). Керування вимірювальним комплексом, збір і первинну реєстрацію експериментальних даних здійснювали за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення IviumSoft.

Спектри електрохімічного імпедансу реєстрували в потенціостатичному режимі поблизу стаціонарного потенціалу комірки в діапазоні частот від 100 кГц до 10 мГц з амплітудою змінного сигналу 10 мВ. Отримані спектри використовували для оцінки високочастотного опору комірки HFR, який визначали за перетином високочастотної ділянки спектра з віссю дійсної складової імпедансу. У межах цього дослідження HFR розглядали як експериментальну оцінку омичного опору системи  $R_{\Omega}$ , що включає внесок мембрани, електроліту, контактних з'єднань і струмознімачів [74, 76].

Математичну обробку та аналіз отриманих імпедансних спектрів виконували у вбудованому модулі Equivalent Circuit Fitting програмного забезпечення IviumSoft. Для кількісного аналізу спектрів електрохімічного імпедансу застосовували метод еквівалентного схемного моделювання. Експериментальні дані апроксимували еквівалентною схемою:

$$R_{\Omega} = [Q \parallel (R_{ct} + W)] \quad (2.9)$$

де  $R_{\Omega}$  відповідає сумарному омичному опору мембрани, електролітів, струмознімачів і контактів;  $Q$  описує неідеальну ємність подвійного електричного шару на поверхні пористих графітових електродів;  $R_{ct}$  характеризує сумарний опір перенесення заряду електродних реакцій у повній комірці;  $W$  відображає масоперенесення електроактивних форм заліза в пористому електроді та приелектродному об'ємі. Оскільки вимірювання виконували у двоелектродній конфігурації, параметри моделі інтерпретували як інтегральні характеристики повної комірки, а не як строго локалізовані параметри окремої напівкомірки [74, 75].

## 2.6. Методика кількісного аналізу водню

Для кількісної оцінки побічного виділення водню та розрахунку кулонівських втрат застосовували систему газометрії.

Об'єм водню визначали методом витіснення рідини у градуйовану ємність. Як робочу рідину використовували підкислену воду, що забезпечувало стабільніші умови збору газу та підвищувало відтворюваність вимірювань.

Вимірний об'єм газу  $V_{\text{exp}}$  приводили до нормальних умов ( $0^{\circ}\text{C}$ ,  $101,3$  кПа) за рівнянням:

$$V_0 = \frac{V_{\text{exp}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot 273,15}{101,3 \cdot (273,15 + T_{\text{exp}})} \quad (2.10)$$

де  $V_0$  — об'єм водню, приведений до нормальних умов, мл;  $V_{\text{exp}}$  — експериментально вимірний об'єм газу, мл;  $P_{\text{H}_2}$  — парціальний тиск водню під час експерименту, кПа;  $T_{\text{exp}}$  — температура під час експерименту,  $^{\circ}\text{C}$ .

Оскільки вимірювання проводили методом витіснення рідини, у розрахунках використовували парціальний тиск водню, який визначали як різницю між атмосферним тиском і парціальним тиском насиченої водяної пари за температури експерименту:

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.11)$$

де  $P_{\text{atm}}$  — атмосферний тиск під час експерименту, кПа;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — парціальний тиск насиченої водяної пари за температури експерименту, кПа.

Об'єм водню, приведений до нормальних умов, використовували для подальшого розрахунку кількості речовини  $\text{H}_2$  і оцінки кулонівських втрат, пов'язаних із перебігом побічної реакції виділення водню.

## 2.7. Спеціальні методи дослідження

### 2.7.1. Визначення електрохімічно активної площі поверхні

Електрохімічно активну площу поверхні (ECSA) платинового каталізатора визначали шляхом інтегрування піку десорбції водню на цикловольтамперограмі після віднімання ємнісного струму подвійного електричного шару. Розрахунок виконували за рівнянням [77]:

$$ECSA = \frac{Q_H}{210 \cdot L_{Pt}} \quad (2.12)$$

де  $Q_H$ — заряд десорбції водню після корекції базової лінії;  $210 \text{ мкКл/см}^2$  - питомий заряд, що відповідає моношару адсорбованого водню на полікристалічній поверхні платини;  $L_{Pt}$ — завантаження платини на електроді [77].

Для подальшого аналізу отримане значення ECSA використовували як характеристику доступної для електрохімічного процесу поверхні каталізатору.

### 2.7.2. Сканувальна електронна мікроскопія та енергодисперсійний рентгенівський аналіз

Морфологію мембран досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії при прискорювальній напрузі 15–20 кВ. Енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX/EDS) застосовували для визначення просторового розподілу Si по товщині мембрани.

## 2.8. Статистична обробка та похибки

Для кожного експерименту виконували не менше трьох паралельних вимірювань. Обробка результатів включала розрахунок середнього

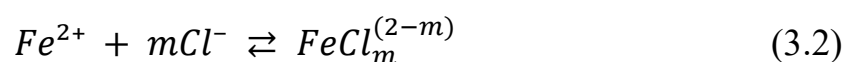
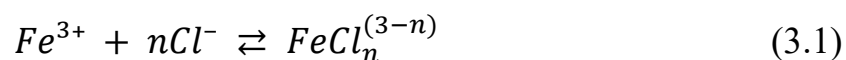
арифметичного значення та середньоквадратичного відхилення  $\sigma$ . Перевірку даних проводили за критерієм Стюдента для довірчої ймовірності  $P = 0,95$ . Похибки непрямих вимірювань (ефективності, заряду тощо) оцінювали за законом накопичення похибок із урахуванням похибок первинних вимірювань.

## РОЗДІЛ 3 ТЕРМОДИНАМІКА СИСТЕМИ Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O В УМОВАХ ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНОГО ПРОТОЧНОГО АКУМУЛЯТОРА

Термодинамічний аналіз системи Fe – H<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O є необхідним для пояснення двох ключових процесів у залізо-залізному проточному акумуляторі: конкуренції між осадженням заліза та виділенням водню в негативній напівкомірці, а також можливості регенерації позитивного електроліту в окремій комірці Fe/H<sub>2</sub>. Для реальної системи на основі концентрованих хлоридних електролітів визначальними є не лише стандартні електродні потенціали, а й спеціація іонів  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , комплексоутворення з хлорид-іонами, рН-залежність рівноважних потенціалів, гідратація багатозарядних іонів та неідеальність електроліту.

### 3.1.1. Вплив комплексоутворення на формальний потенціал

У концентрованому хлоридному електроліті хлорид-іони виступають лігандами й змінюють хімічну форму іонів феруму. Для системи  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  фактично реалізується не одна ідеалізована редокс-пара, а сукупність рівноваг між аквакомплексами та хлоридними комплексами:



Для опису комплексоутворення використовують десяткові логарифми кумулятивних констант утворення  $\log_{10} \beta_n$ , де  $\beta_n$  є загальною константою утворення комплексу з  $n$  лігандами [79, 80]. Для хлоридних комплексів  $Fe^{III}$  наведені орієнтовні значення  $\log_{10} \beta_1 \approx 1,4$  для  $FeCl^{2+}$ ,  $\log_{10} \beta_2 \approx 2,1$  для  $FeCl_2^{+}$  і  $\log_{10} \beta_3 \approx 0,9 - 1,1$  для  $FeCl_3(aq)$ , тоді як для  $Fe^{II}$  комплексоутворення з хлоридом є істотно слабшим [78].

Через сильнішу стабілізацію  $Fe^{III}$  хлорид-іонами формальний потенціал пари  $Fe^{III}/Fe^{II}$  у хлоридному середовищі відрізняється від стандартного потенціалу акваіонної пари  $E^\circ \approx +0,77$  В. Формальний потенціал  $E^{0'}$  зміщується у від'ємніший бік, що може зменшувати термодинамічну рушійну силу відновлення  $Fe^{III}$  воднем у регенераційній системі. Отже, висока концентрація хлоридів одночасно підвищує розчинність і стабільність залізовмісних форм, але змінює термодинамічні умови регенерації [31, 78, 80].

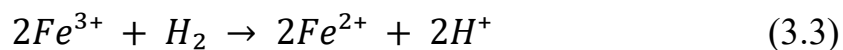
### 3.1.2. Вплив енергії гідратації іонів

Для концентрованих водних електролітів важливими є не лише формальні потенціали, а й гідратація іонів. Іони заліза мають великі за модулем ентальпії гідратації: для  $Fe^{3+}$   $\Delta H_{hyd}$  становить близько  $-4430$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ , для  $Fe^{2+}$  близько  $-1950$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ , а для  $H^+$  наводять значення порядку  $-1090 \dots -1100$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$  [81].

Вища енергія гідратації  $Fe^{3+}$  відповідає формуванню міцнішої сольватної оболонки порівняно з  $Fe^{2+}$ . Тому під час електрохімічного відновлення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  перебудова сольватної оболонки може збільшувати поляризацію процесу навіть за термодинамічно сприятливих умов [81]. Крім того, потрапляння багатозарядних катіонів, зокрема  $Fe^{3+}$ , у PFSA-мембрани порушує структуру водних кластерів, погіршує протонний транспорт, знижує провідність і підвищує омичний опір. У проточних акумуляторах це розглядають як один із механізмів мембранного фоулінгу [29, 48].

### 3.1.3. Термодинаміка самовільної регенерації

Ключовий термодинамічний принцип регенераційної комірки  $Fe/H_2$  полягає у порівнянні рівноважних потенціалів пари  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  і водневої пари  $H^+/H_2$ . Сумарну реакцію регенерації можна подати так:



За умови, що  $\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{H^+/H_2} > 0$ , процес є термодинамічно самовільним і може перебігати без прикладання зовнішньої напруги. У реальній системі  $\Delta E$  залежить від співвідношення активностей  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $pH$ , парціального тиску  $H_2$ , активності хлорид-іонів і ступеня комплексоутворення [65, 68].

За високого ступеня заряду позитивного електроліту, коли зростає частка  $Fe^{3+}$ , рушійна сила регенерації збільшується. Утворення  $H^+$  у реакції (3.3) додатково сприяє підтриманню кислого середовища, що є важливим для гідролітичної стабільності сполук  $Fe^{III}$  у хлоридному електроліті. На рівні всієї системи це є механізмом часткового відновлення кислотно-основного та концентраційного балансу, порушеного побічним виділенням водню в негативному контурі [66, 68, 82].

### 3.1.5. pH-залежність потенціалів і межі стабільності води

Електродні процеси в AIFB відбуваються у водному середовищі, тому їхні робочі потенціали обмежені вікном стабільності води. Із підвищенням  $pH$  рівноважний потенціал водневої реакції зміщується у негативніший бік, що змінює співвідношення між електроосадженням заліза та побічним виділенням водню [31, 34].

Для цієї системи важливим є не лише об'ємний  $pH$ , а й локальний  $pH$  у приелектродному шарі. У проточних електрохімічних системах поблизу тривимірних електродів можуть формуватися локальні pH-градієнти, які істотно відрізняються від середнього значення в електроліті [44]. Локальне залужнення поблизу негативного електрода створює умови для гідролізу іонів феруму й утворення малорозчинних гідроксовмісних фаз, що осаджуються на поверхні електрода або в його порах, ускладнюють масоперенесення та підвищують поляризацію комірки [30, 44, 49].

Отже, термодинаміка системи  $\text{Fe} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в хлоридному електроліті має розглядатися разом зі спеціалією іонів, локальними рН-градієнтами, кінетикою електродних процесів і масопереносними обмеженнями.

### 3.2. Кінетичні аспекти електродних процесів у системі $\text{Fe} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Термодинамічна можливість перебігу реакцій у AIFB і регенераційній комірці  $\text{Fe}/\text{H}_2$  не гарантує високої швидкості або селективності процесу. Реальні експлуатаційні характеристики системи, зокрема струмова ефективність, робочі густини струму та швидкість деградації, визначаються кінетикою електродних реакцій [34, 35, 41].

Для негативної напівкомірки AIFB ключовим є кінетичне співвідношення між осадженням заліза та HER. Для регенераційної комірки  $\text{Fe}/\text{H}_2$  визначальним є баланс між швидкістю окиснення водню на газодифузійному електроді та швидкістю відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  у рідинному контурі [34, 65, 68].

#### 3.2.1. Загальні положення електрохімічної кінетики для водних систем

Для активаційно контрольованих електродних реакцій залежність густини струму  $j$  від перенапруги  $\eta$  описується рівнянням Батлера-Фольмера:

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right] \quad (3.4)$$

де  $j_0$  — обмінна густина струму, а  $\alpha_a$  та  $\alpha_c$  — коефіцієнти переносу заряду [83].

Для AIFB принципово важливо, що кінетичні параметри цільових і побічних реакцій різняться. На негативному електроді осадження заліза конкурує з HER, і саме це співвідношення визначає струмову ефективність. У літературі HER розглядають як один із головних чинників кулонівських втрат під час осадження заліза, тоді як підвищення ефективності пов'язують зі зміщенням

умов на користь реакції  $Fe^{2+}/Fe^0$  [34, 35]. Водночас HER має високу швидкість переносу заряду на активних поверхнях, що пояснює її конкурентність у водних системах [41].

### 3.2.2. Кінетика електрохімічного осадження та розчинення заліза

Негативний електрод AIFB працює в режимі оборотного осадження та розчинення заліза. Реакція  $Fe^{2+}/Fe^0$  є складнішою за розчинну пару  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , оскільки включає перенесення заряду, масоперенесення іонів до поверхні, нуклеацію та ріст металевої фази. Тому негативна напівкомірка є одним із головних кінетично обмежувальних елементів AIFB [30, 34, 53].

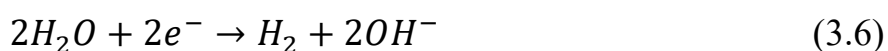
Морфологія осаду залежить від густини струму, перенапруги, складу електроліту, добавок і умов масоперенесення. За несприятливих умов формуються нерівномірні або пористі осади, що ускладнюють подальше розчинення металу, погіршують локальний транспорт і посилюють HER [38, 49, 53]. Навіть за оптимізації складу електроліту й структури електрода кінетичні обмеження реакції  $Fe^{2+}/Fe^0$  залишаються одним із чинників, які обмежують робочі густини струму, ефективність і стабільність системи [30, 39, 49].

### 3.2.3. Кінетика реакції виділення водню та роль перенапруги

Реакція виділення водню є основним побічним процесом у негативній напівкомірці AIFB. У кислому середовищі її можна подати так:



У разі локального підвищення  $pH$ у приелектродному шарі еквівалентний запис має вигляд:



Кінетика HER залежить від матеріалу електрода, стану поверхні, складу електроліту, температури,  $pH$ , домішок, добавок і гідродинамічних умов [35, 42,

43, 54]. Для графітового фетру, використаного в цій роботі, HER перебігає з помітною катодною поляризацією, що дає змогу реалізувати осадження заліза у водному середовищі з прийнятною струмовою ефективністю. Однак зі зростанням катодної поляризації HER посилюється, знижує  $CE$ , змінює локальний кислотно-основний стан і створює умови для гідролізу іонів заліза та погіршення масопереносу [34, 35, 44].

#### 3.2.4. Вплив складу електроліту та локального pH на кінетику процесів

Кінетика осадження заліза й HER істотно залежить від концентрації електроактивних форм заліза, загальної іонної сили, аніонного фону, комплексоутворення, буферних добавок та інгібіторів HER. У хлоридних електролітах комплексоутворення змінює спеціацію іонів феруму й умови перенесення заряду, тоді як у сульфатних системах кінетика й морфологія осаду визначаються іншим координаційним середовищем і обмеженнями за розчинністю [13, 35, 49, 53, 54].

Особливу роль відіграє локальний  $pH$ . Під час катодної поляризації значення  $pH$  поблизу електрода може істотно відрізнятися від об'ємного, що було експериментально показано для проточних електрохімічних систем. Для осадження заліза це важливо тому, що локальне накопичення  $OH^-$  сприяє гідролізу іонів феруму, виснаженню приповерхневого шару за електроактивною формою, зростанню частки побічних процесів і самопосиленню деградації [35, 44, 49].

#### 3.2.5. Кінетичні особливості регенераційної комірки $Fe/H_2$

У регенераційній комірці  $Fe/H_2$  реалізуються дві напівреакції:

анод:



катод:



На платиновому газодифузійному аноді окиснення водню зазвичай перебігає швидко, тоді як відновлення  $Fe^{3+}$  у рідинному контурі супроводжується більшою поляризацією. Для залізо-водневих гібридних акумуляторів показано, що саме процес  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  демонструє несприятливу поляризаційну поведінку, тоді як водневий електрод не є головним джерелом втрат [65, 84]. У регенераційних системах Fe/H<sub>2</sub> продуктивність також істотно залежить від граничних густин струму та масоперенесення у залізовмісному електроліті [68].

Отже, ключовим завданням для регенераційної комірки є не лише забезпечення активного водневого анода, а й зниження поляризації та транспортних обмежень у катодному контурі  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Це зумовлює необхідність оптимізації позитивного електроліту, вуглецевого катода, гідродинаміки потоку та мембранного вузла [65, 67, 68]

### 3.2.6. Кінетика як обмежувальний фактор експлуатаційних режимів AIFB

Кінетичні ефекти визначають допустимі густини струму, досягнувши струмову ефективність і швидкість деградації AIFB. Для системи  $Fe^{2+}/Fe^0$  зі зростанням катодної поляризації посилюється конкуренція між осадженням заліза та HER, тому збільшення струмового навантаження не приводить до пропорційного зростання корисного струму [35, 39, 54].

Для регенераційної комірки Fe/H<sub>2</sub> це означає необхідність роботи в режимі, за якого швидкість відновлення  $Fe^{3+}$  достатня для компенсації дисбалансу

електролітів, але поляризаційні та масопереносні втрати ще не стають визначальними. Дослідження таких систем показують, що їхня продуктивність залежить від режиму струму, складу католіту та наближення до граничних умов масопереносу [65, 68].

### **3.3. Масопереносні обмеження та формування локальних хімічних градієнтів у залізо-залізних проточних акумуляторах і регенераційній комірці Fe/H<sub>2</sub>**

У реальних AIFB електрохімічні процеси відбуваються в умовах нерівноважного масопереносу. Тому досяжні густини струму, стабільність електроліту та деградація визначаються не лише термодинамікою й кінетикою, а й швидкістю підведення реагентів до міжфазної межі та відведення продуктів реакції. У проточних акумуляторах масопереносні втрати зростають при наближенні до граничної густини струму, а для залізо-залізних систем особливо важливим є транспорт у пористому негативному електроді, де відбувається осадження та розчинення заліза [22, 26, 39, 85].

Масоперенос контролює підведення  $Fe^{2+}$ , відведення  $OH^-$  і  $H_2$ , підтримання локального кислотно-основного стану та умови гідролізу іонів заліза. Конфігурація комірки, тип протікання електроліту крізь електрод і морфологія пористого середовища безпосередньо впливають на використання активної поверхні, локальні концентраційні градієнти та поляризаційні втрати [26, 30, 44, 45].

У регенераційній комірці Fe/H<sub>2</sub> масопереносні обмеження проявляються через необхідність ефективного підведення  $Fe^{3+}$  до катодної поверхні, перенесення протонів крізь мембрану та використання водню на аноді. Продуктивність таких комірок залежить від складу католіту, гідродинаміки потоку, геометрії каналів і наближення до граничних умов масоперенесення [65,

68, 86, 87]. Отже, масоперенос поєднує термодинамічні й кінетичні обмеження в єдину схему деградації: локальне виснаження електроактивних форм, накопичення  $OH^-$ , зростання концентраційної поляризації, зміна локального  $pH$  і гідроліз іонів заліза є взаємопов'язаними процесами [44, 47, 68].

### 3.3.1. Масоперенос у пористих електродах як граничний фактор струмового навантаження

Пористі вуглецеві електроди мають ієрархічну структуру пор, тому транспорт речовин у них визначається поєднанням конвекції, дифузії та електроміграції [22, 88, 89]. Саме мікроструктура електрода, його проникність, питома поверхня та спосіб підведення потоку визначають рівномірність надходження реагентів до активних ділянок [45, 88].

Для осадження заліза існує гранична густина струму за масопереносом, вище якої підведення  $Fe^{2+}$  до поверхні стає лімітуючим [22, 89]. При наближенні до цієї межі зростає концентраційна поляризація, зменшується локальна концентрація  $Fe^{2+}$ , а частка струму, що переходить у HER, збільшується [35, 89]. Тому оптимізація геометрії пористого електрода, ступеня його стиснення, режиму протікання та конфігурації проточного поля є такою ж важливою, як і зміна складу електроліту [22, 39, 88; 45, 88].

### 3.3.2. Масоперенос гідроксид-іонів і формування локального залужнення

Катодна поляризація та HER у приелектродному шарі супроводжуються виснаженням  $H^+$ , а за участі відновлення води — утворенням  $OH^-$ . Вирівнювання локального кислотно-основного стану визначається дифузією, конвекцією та електроміграцією в рідкій фазі [35, 44].

За високих густин струму й недостатнього відведення продуктів реакції  $pH$  у приелектродному шарі може істотно відхилитися від об'ємного значення [44]. Для залізовмісних електролітів це є критичним, оскільки локальне залужнення

зміщує систему в область гідролізу, зменшує частку розчинених електроактивних форм і змінює локальні умови перебігу реакцій [78, 82]. Отже, масоперенос  $OH^-$  є ланкою, що поєднує HER з гідролізом іонів заліза, осадоутворенням і деградацією електроліту та електрода [35, 44, 82].

### 3.3.3. Просторова неоднорідність гідродинаміки та розподілу струму

У проточних акумуляторах локальні умови масопереносу залежать від геометрії каналів, проникності пористого електрода, ступеня його стиснення та режиму прокачування електроліту [22, 26, 88, 90]. Нерівномірний розподіл потоку зумовлює просторову неоднорідність густини струму: у зонах зі слабшим підведенням електроліту швидше виснажується приелектродний шар за  $Fe^{2+}$ , раніше виникає концентраційна поляризація, зростає внесок HER і посилюється локальний зсув  $pH$  [35, 44, 89, 90].

Моделювання проточних акумуляторів і дослідження залізовмісних систем показують, що гідродинамічна неоднорідність є однією з причин просторово нерівномірної деградації, яку не можна пояснити лише середнім складом електроліту. Для комірок  $Fe^{3+}/Fe^{2+} - H_2$  також показано, що геометрія проточного поля істотно впливає на потужність і ефективність системи [26, 87, 91, 92].

### 3.3.4. Масопереносні обмеження в регенераційній комірці $Fe/H_2$

У регенераційній комірці  $Fe/H_2$  швидкість процесу визначається підведенням  $Fe^{3+}$  до катодної поверхні, перенесенням протонів крізь мембрану та умовами підведення водню до анода [65, 68, 86, 87]. Для концентрованих електролітів зростання концентрації солей і в'язкості погіршує масоперенос, а концентраційна поляризація найбільше проявляється на боці відновлення  $Fe^{3+}$  [65, 86, 93, 94].

Зміна геометрії проточного поля, концентрації водню та витрати газової суміші впливає на граничні густини струму, концентраційну поляризацію та використання водню [68, 87]. Однак просте підвищення подачі водню не гарантує пропорційного збільшення швидкості регенерації, якщо катодний бік уже наближається до масопереносного ліміту [68, 87, 93]. Отже, регенераційна комірка потребує окремої оптимізації гідродинаміки, проточного поля, складу позитивного електроліту й транспортних умов у мембранно-електродному блоці [68, 86, 87, 92].

### 3.3.5. Системна взаємодія масопереносу, кінетики та термодинаміки

У AIFB масоперенос, кінетика і термодинаміка формують взаємопов'язаний деградаційний механізм. Обмежене підведення електроактивних форм підвищує концентраційну поляризацію і перенапругу; зростання катодної поляризації посилює HER; локальне залужнення сприяє гідролізу іонів заліза; поява осадів у порах електрода ще більше погіршує масоперенос і підсилює нерівномірність роботи системи [18, 35, 39, 44, 82, 88, 93, 94].

Тому масоперенос не є ізольованим фактором, а виступає елементом загального деградаційного механізму. Оптимізація лише складу електроліту без одночасного контролю гідродинаміки, структури пористого електрода та локальних транспортних умов не забезпечує довготривалої стабільності AIFB [18, 39, 44, 88, 90–94].

## 3.4. Вплив матеріалів електродів і мембран на стабільність та ефективність залізо-залізних проточних акумуляторів і регенераційної комірки Fe/H<sub>2</sub>

Матеріали електродів і мембран визначають електрохімічні характеристики, стабільність і механізми деградації AIFB. Для залізо-залізних

систем особливо важливими є взаємодія матеріалів з іонами заліза, продуктами гідролізу та газоподібними продуктами побічних реакцій [18, 29, 36].

Електроди й мембрани виконують подвійну функцію: забезпечують перебіг основних реакцій і водночас залучаються до деградаційних процесів через адсорбцію іонів, осадоутворення, фоулінг, зміну змочуваності та перебудову пористої структури [29, 36, 43, 45, 48]. У регенераційній комірці  $Fe/H_2$  матеріали мають додаткове значення: водневий електрод повинен зберігати каталітичну активність, а мембрана має забезпечувати протонний транспорт, обмежувати перенос іонів заліза та залишатися стабільною в кислому хлоридному середовищі [36, 48, 67].

#### 3.4.1. Матеріали негативного електрода: осадження заліза та конкуренція з HER

Негативний електрод AIFB працює в умовах одночасного осадження  $Fe^0$  і перебігу HER. Тому матеріал електрода повинен мати високу електронну провідність, розвинену активну поверхню й достатню проникність, але водночас не повинен істотно каталізувати HER [18, 34, 35, 88].

У більшості AIFB застосовують вуглецеві матеріали, зокрема графітові фетри, оскільки вони поєднують хімічну стійкість, електропровідність і відносно низьку активність щодо HER порівняно з металевими каталізаторами. У цій роботі використано графітовий фетр SGL товщиною 4,6 мм [35, 42, 43, 49].

Водночас вуглецеві електроди чутливі до локального залужнення, гідролізу іонів заліза та накопичення осадів у порах. Утворення гідроксовмісних фаз ускладнює доступ електроліту до активної поверхні, погіршує масоперенос і підвищує неоднорідність струму [35, 44, 82]. Для AIFB підвищення міжфазного  $pH$  пов'язують із випадінням  $Fe(OH)_2$ , виснаженням електроліту за  $FeCl_2$  і блокуванням пористої структури [95, 96]. Морфологія осадженого заліза залежить від структури електрода, густини струму, локального масопереносу та розподілу струму. Модифікація вуглецевого фетру, яка сприяє рівномірнішому

осадженню заліза та пригніченню HER, може покращувати циклічну стабільність [30, 34, 38, 49, 95, 96].

### 3.4.2. Матеріали позитивного електрода: стабільність $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ та побічні процеси

Позитивний електрод працює з розчиненими формами  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ , тому має бути хімічно стійким у кислому середовищі, добре змочуваним, електропровідним і малосхильним до побічних процесів за підвищених потенціалів. Основними проблемами є поляризація реакції  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , локальний гідроліз іонів заліза та поверхнєве забруднення продуктами гідролізу [18, 39, 65].

У цій роботі як матеріал позитивного електрода також використано графітовий фетр SGL товщиною 4,6 мм, що забезпечує хімічну стійкість, електропровідність і достатню площу міжфазної взаємодії [18, 40, 45]. Стабільність позитивного електрода визначається не лише властивостями вуглецевого матеріалу, а й станом електроліту. За зростання концентрації  $Fe^{3+}$ , локального  $pH$  або транспортних обмежень підвищується ймовірність гідролізу та утворення осадів  $Fe^{III}$ , які блокують поверхню й погіршують оборотність пари  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  [44, 78, 82]. Це узгоджується з висновком, що стабільність позитивного електрода визначається поєднанням спеціації, кінетики та транспортних обмежень [39, 44, 65, 86].

### 3.4.3. Мембрани в AIFB: іонна селективність, блокування пор та деградація

Іонообмінна мембрана забезпечує перенесення іонів між напівкомірками та просторове розділення електролітів. Для AIFB до мембран висуваються специфічні вимоги, пов'язані з високими концентраціями  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ , необхідністю протонного перенесення та ризиком гідролізу й осадоутворення [18, 36].

У таких системах часто застосовують перфторсульфокислотні мембрани, зокрема Nafion, завдяки їхній протонній провідності та хімічній стійкості в кислому середовищі [36, 67]. Водночас  $Fe^{3+}$  може проникати в іонні кластери PFSA-мембран, заміщати протони, порушувати структуру гідратованих каналів і знижувати ефективну провідність [36, 48]. Крім того, мембрани можуть забруднюватися продуктами гідролізу заліза, що призводить до блокування транспортних шляхів, зростання внутрішнього опору, зниження селективності й погіршення характеристик комірки [29, 36, 48].

#### 3.4.4. Матеріали регенераційної комірки $Fe/H_2$ : газодифузійні електроди та мембрани

У регенераційній комірці  $Fe/H_2$  матеріальні обмеження ускладнюються наявністю рідинної й газової фаз та високими локальними густинами струму в мембранно-електродному блоці. Газодифузійний електрод має забезпечувати підведення  $H_2$ , високу каталітичну активність реакції окиснення водню та стійкість у кислому середовищі [65, 84]. Для Pt у кислому середовищі ця реакція є кінетично швидкою, тому практичні втрати часто пов'язані не з власною повільністю реакції, а зі станом мембранно-електродного вузла, підведенням газу та впливом домішок.

У більшості дослідних реалізацій  $Fe/H_2$ -комірок застосовують Pt-вмісні каталізатори на вуглецевих носіях, однак їхня довготривала стабільність у залізовмісних середовищах залежить від того, наскільки ефективно мембрана обмежує перенос іонів заліза до каталізатора. Мембрана регенераційної комірки повинна одночасно забезпечувати протонний транспорт і стримувати кросовер  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та супутніх іонів. Для PFSA-мембран показано, що катіонне забруднення, зокрема  $Fe^{3+}$ , погіршує структуру водних кластерів і знижує транспортні властивості [36, 48, 67].

Отже, ефективність і довговічність регенераційної комірки визначаються не лише каталізатором водневого електрода, а узгодженою роботою

газодифузійного електрода, мембрани та їхньою стійкістю до іонів заліза, продуктів гідролізу й транспортних обмежень [36, 48, 67, 84].

### 3.4.5. Взаємозв'язок матеріалів і деградаційних механізмів

Матеріали електродів і мембран не є пасивними елементами AIFB, а безпосередньо залучені до деградаційних процесів. Осадження заліза, локальне залужнення, блокування пор, забруднення мембран і зміна селективності поверхонь щодо побічних реакцій формують взаємопов'язану систему, у якій зміна властивостей одного компонента впливає на роботу всієї комірки [18, 29, 36, 39, 43, 44, 48, 88, 93, 94].

Довготривала стабільність AIFB може бути досягнута лише за умови узгодженого вибору матеріалів електродів, мембран і режимів роботи, а не шляхом ізольованої оптимізації окремих компонентів [18, 29, 36, 39, 88, 93, 94]. Вуглецеві електроди забезпечують прийнятні умови для осадження заліза, але залишаються вразливими до накопичення продуктів гідролізу, нерівномірного осадження металу та локального погіршення масопереносу [35, 44, 49, 95, 96]. Мембрани зазнають катіонного й поверхневого забруднення, що підвищує внутрішній опір і знижує селективність [29, 36, 48, 67]. У регенераційній комірці  $Fe/H_2$  ці обмеження посилюються через поєднання газової та рідинної фаз, а також чутливість газодифузійного електрода й мембрани до забруднення іонами феруму [36, 48, 65, 67, 84].

Отже, результати теоретичного аналізу обґрунтовують необхідність експериментального дослідження не лише електролітного складу та  $pH$ , а й матеріалів мембранно-електродного вузла. Саме ці питання розглядаються в наступних розділах дисертації.

## РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ $pH$ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНОГО ПРОТОЧНОГО АКУМУЛЯТОРУ

### 4.1. Постановка задачі експерименту

Метою досліджень у межах цього розділу було експериментальне встановлення впливу стартового  $pH$  негативного електроліту на основні характеристики AIFB та визначення домінуючих каналів втрат, що обмежують ефективність комірки під час циклічної роботи.

Для досягнення цієї мети необхідно було:

1. Визначити вплив стартового  $pH$  негативного електроліту на  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$  у фіксованому режимі роботи;
2. Кількісно оцінити виділення водню як основний прояв побічних кулонівських втрат;
3. Охарактеризувати динаміку  $pH(t)$  упродовж циклів заряду та розряду;
4. Встановити межі  $pH$ , за яких починається погіршення вольтаїчних характеристик комірки.

Експеримент побудовано за принципом контролю змінних: у порівняльних серіях змінювали лише стартове значення  $pH$  негативного електроліту, тоді як склад електролітів, густину струму, питому витрату електроліту, температуру, мембрану та електродні матеріали підтримували сталими. Це дозволило пов'язати відмінності в ефективності, газоутворенні та динаміці деградації саме з кислотністю негативного електроліту.

Як незалежний фактор обрано стартовий  $pH$  негативного електроліту в діапазоні 1,0-4,0. Нижня межа відповідає умовам високої кислотності, за яких зростає інтенсивність побічного виділення водню. Верхня межа характеризує

менш кислі умови, що можуть зменшувати газоутворення, але водночас підвищують ризик гідролізу іонів заліза та утворення малорозчинних продуктів під час циклу. Отже, обраний діапазон дозволяє оцінити компроміс між зменшенням кулонівських втрат і збереженням вольтаїчної стабільності.

Узагальнені умови проведення експериментів наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Узагальнені умови експериментів

| Параметр                                     | Позначення,<br>одиниці<br>вимірювання       | Значення / опис                                    |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Склад електроліту<br>(негативний/позитивний) | —                                           | 1,5 М FeCl <sub>2</sub> ; 2,0 М NH <sub>4</sub> Cl |
| Початковий рН негативного електроліту        | $pH_{start}$                                | 1,0; 2,0; 3,0; 4,0                                 |
| Густина струму                               | $j$ , мА/см <sup>2</sup>                    | 50 (гальваностатичний режим)                       |
| Тривалість заряду                            | $t_{chg}$ , год                             | 6                                                  |
| Питома витрата електроліту                   | $q$ , мл·см <sup>-2</sup> ·хв <sup>-1</sup> | 3,0 ( $Q = 150$ мл/хв)                             |
| Температурний режим                          | $T$ , °C                                    | 50 ± 2                                             |
| Мембранний сепаратор                         | —                                           | Nafion 212 (товщина 50 мкм)                        |
| Матеріал електродів                          | —                                           | Графітовий фетр SGL (товщина 4,6 мм)               |

Крім інтегральних показників  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$ , у роботі додатково аналізували об'єм виділеного  $H_2$ , динаміку  $pH(t)$  та зміну вольтаїчних профілів  $U(t)$ . Такий підхід дозволив не лише зафіксувати зміну ефективності при варіюванні стартового  $pH$ , а й пояснити її через співвідношення побічного газоутворення, дрейфу кислотності та зростання внутрішніх втрат комірки.

## 4.2. Вплив стартового $pH$ негативного електроліту на інтегральні показники ефективності AIFB

У цьому підрозділі наведено результати порівняльного аналізу роботи AIFB за стартових значень  $pH$  негативного електроліту 1,0; 2,0; 3,0 та 4,0. Усі експерименти виконували за однакових режимних параметрів, наведених у п. 4.1, що дозволяє розглядати стартовий  $pH$  як основний змінний фактор.

Основним завданням цього етапу було встановити, як зміна кислотності негативного електроліту впливає на кулонівську, вольтайчну та енергетичну ефективність комірки, а також визначити, чи може підбір стартового  $pH$  самотійно забезпечити стабільну роботу AIFB.

### 4.2.1. Підхід до розрахунку ефективностей та узагальнення результатів

На рис. 4.1 наведено розподіли значень  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$  для серій експериментів зі стартовими значеннями  $pH$  негативного електроліту 1,0; 2,0; 3,0 та 4,0. У кожній серії виконано 20 повторів.

Отримані результати демонструють узгоджену закономірність: зі збільшенням стартового  $pH$  негативного електроліту зростають  $CE$  та  $RTE$ , тоді як  $VE$  змінюється менш різко. Зростання  $CE$  свідчить про зменшення частки заряду, що витрачається на побічне виділення водню, оскільки за менш кислих умов активність протонів нижча і конкурентний процес утворення  $H_2$  пригнічується.

Водночас підвищення стартового  $pH$  не можна розглядати як однозначно оптимальний режим для довготривалої роботи. Хоча в межах одного циклу воно підвищує ефективність, у циклічному режимі менш кисле середовище може прискорювати гідроліз іонів заліза та утворення малорозчинних продуктів. Тому результати однократних циклів слід розглядати як початкову оцінку впливу  $pH$ , яка потребує подальшої перевірки в серіях багаторазового циклювання.

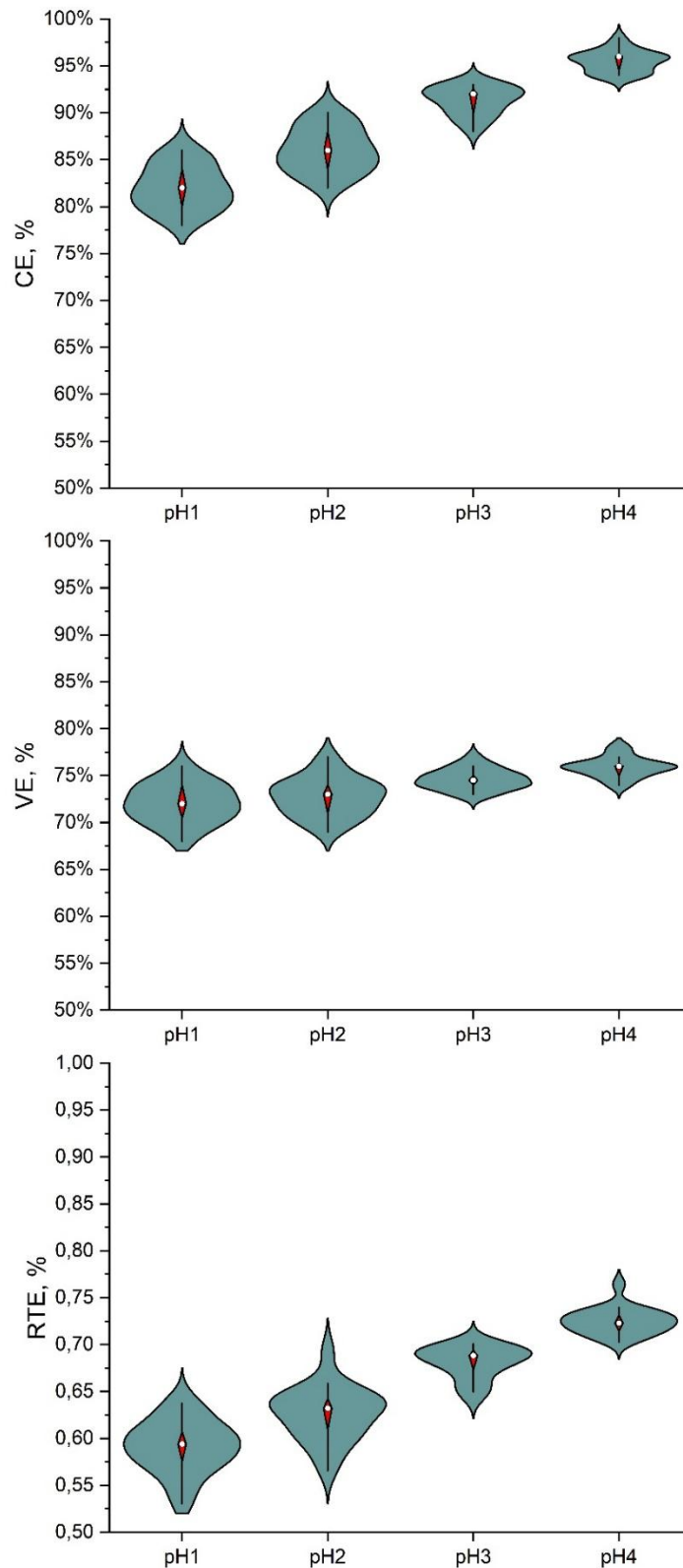


Рисунок 4.1 – Розподіли значень кулонівської  $CE$ , вольтаїчної  $VE$  та загальної  $RTE$  ефективності AIFB для серій експериментів «один цикл заряд–розряд» за різних стартових значень  $pH$  негативного електроліту ( $pH = 1,0; 2,0; 3,0; 4,0.$ ); кількість повторів у кожній серії  $n = 20$ .

#### 4.2.3. Статистичний аналіз розподілу ефективності $CE$ , $VE$ , $RTE$ залежно від початкового $pH$ негативного електроліту

Для підвищення обґрунтованості висновків проаналізовано не лише середні значення ефективності, але й розсіювання даних у межах кожної серії. Це дозволило оцінити як зміщення центру розподілу, так і стабільність відтворення результатів при різних стартових значеннях  $pH$ .

Узагальнені статистичні параметри наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Статистичні параметри ефективності одного циклу AIFB при різному стартовому  $pH$  негативного електроліту ( $n = 20$ )

| $pH$ | Показник | Середнє значення, % | $\sigma$ , % | Мінімум, % | Максимум, % | $n$ |
|------|----------|---------------------|--------------|------------|-------------|-----|
| 1,0  | CE       | 82,0                | 2,03         | 78,0       | 85,0        | 20  |
| 1,0  | VE       | 72,0                | 2,03         | 68,0       | 75,0        | 20  |
| 1,0  | RTE      | 59,03               | 1,78         | 56,00      | 61,50       | 20  |
| 2,0  | CE       | 86,0                | 2,03         | 82,0       | 89,0        | 20  |
| 2,0  | VE       | 73,0                | 2,03         | 69,0       | 76,0        | 20  |
| 2,0  | RTE      | 62,78               | 2,40         | 58,65      | 66,88       | 20  |
| 3,0  | CE       | 94,0                | 2,03         | 90,0       | 97,0        | 20  |
| 3,0  | VE       | 75,0                | 2,03         | 71,0       | 78,0        | 20  |
| 3,0  | RTE      | 70,52               | 2,85         | 65,32      | 74,69       | 20  |
| 4,0  | CE       | 95,4                | 1,70         | 92,0       | 98,0        | 20  |
| 4,0  | VE       | 76,0                | 2,03         | 72,0       | 79,0        | 20  |
| 4,0  | RTE      | 72,49               | 1,66         | 69,84      | 75,84       | 20  |

Як видно з рис. 4.1 та табл. 4.2, підвищення стартового  $pH$  з 1,0 до 3,0 супроводжується істотним зростанням середнього значення  $CE$  від 82 до 94 % та  $RTE$  від приблизно 59 до 70,5 %. Перехід до  $pH = 4,0$  забезпечує найвищі середні

значення  $CE$  і  $RTE$  в одиничному циклі. Це підтверджує, що зменшення кислотності негативного електроліту пригнічує побічне виділення водню та підвищує кулонівську складову ефективності.

Однак статистичні результати одного циклу не враховують накопичувального дрейфу  $pH$ , який проявляється під час багаторазового циклювання. Саме тому максимальні значення  $CE$  і  $RTE$ , отримані за стартового  $pH = 4,0$ , не можуть автоматично розглядатися як оптимальні для тривалої роботи. Для оцінки придатності цього режиму необхідно враховувати ризик переходу електроліту в область підвищеного  $pH$ , де інтенсифікуються гідроліз іонів заліза, осадоутворення та зростання поляризаційних втрат.

Таким чином, результати однократних циклів показують позитивний вплив підвищення стартового  $pH$  на кулонівську ефективність, але не дають підстав вважати цей підхід достатнім для стабілізації AIFB. Подальший аналіз циклічних серій має встановити, як змінюється баланс між зменшенням водневих втрат і ризиком деградації вольтаїчних характеристик під час тривалої роботи.

#### 4.2.4. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 1,0 без системи регенерації

У цьому підрозділі наведено результати циклічних випробувань комірки AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 1,0 без застосування системи регенерації. Метою експерименту було визначити характер зміни енергетичних показників у базовому режимі роботи та встановити зв'язок між дрейфом  $pH$ , зростанням поляризаційних втрат і зниженням вольтаїчної ефективності.

Випробування проводили у режимі багаторазового повторення циклів заряд–розряд за однаковим протоколом; виконано 10 повторів. На рис. 4.2-4.3 наведено усереднені зарядно-розрядні профілі та відповідні значення ефективностей, тоді як рис. 4.4 відображає репрезентативну динаміку  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту.

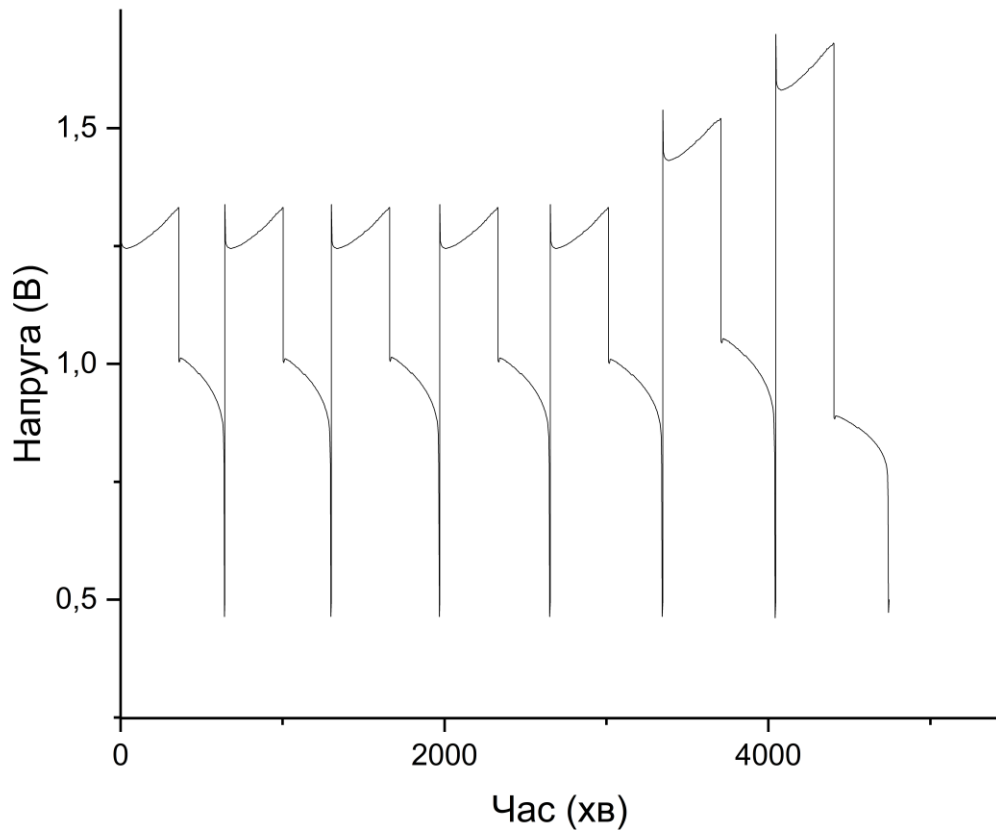


Рисунок 4.2 – Профіль напруги  $U(t)$  протягом 7 циклів під час випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0 без системи регенерації електроліту. Наведено усереднені криві за 10 повторів.

Упродовж перших п'яти циклів комірка працює у відносно стабільному вольтаїчному режимі: середня напруга заряду залишається близькою до  $\bar{U}_{ch} = 1,279$  В, а середня напруга розряду знаходиться в межах  $\bar{U}_{dis} = 0,951 - 0,955$  В (табл. 4.3). Починаючи з шостого циклу, спостерігається різке зростання напруги заряду: до 1,469 В у циклі 6 та 1,622 В у циклі 7. Одночасно у цьому циклі середня напруга розряду зменшується до 0,845 В. Така зміна свідчить про швидке зростання сумарної поляризації комірки.

Таблиця 4.3 – Параметри вольтаїчних профілів  $U(t)$  під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0 без системи регенерації (усереднені криві; 10 повторів)

| Цикл | $\bar{U}_{ch}$ , В | $U_{ch,min}$ , В | $U_{ch,max}$ , В | $\bar{U}_{dis}$ , В | $U_{dis,min}$ , В | $U_{dis,max}$ , В |
|------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| 1    | 1,2787             | 1,2447           | 1,3382           | 0,9539              | 0,4641            | 1,0130            |
| 2    | 1,2787             | 1,2447           | 1,3382           | 0,9526              | 0,4642            | 1,0116            |
| 3    | 1,2787             | 1,2447           | 1,3382           | 0,9552              | 0,4640            | 1,0145            |
| 4    | 1,2787             | 1,2447           | 1,3382           | 0,9539              | 0,4641            | 1,0130            |
| 5    | 1,2787             | 1,2447           | 1,3382           | 0,9514              | 0,4643            | 1,0102            |
| 6    | 1,4690             | 1,4314           | 1,5389           | 0,9901              | 0,4613            | 1,0540            |
| 7    | 1,6221             | 1,5808           | 1,6995           | 0,8451              | 0,4727            | 0,8901            |

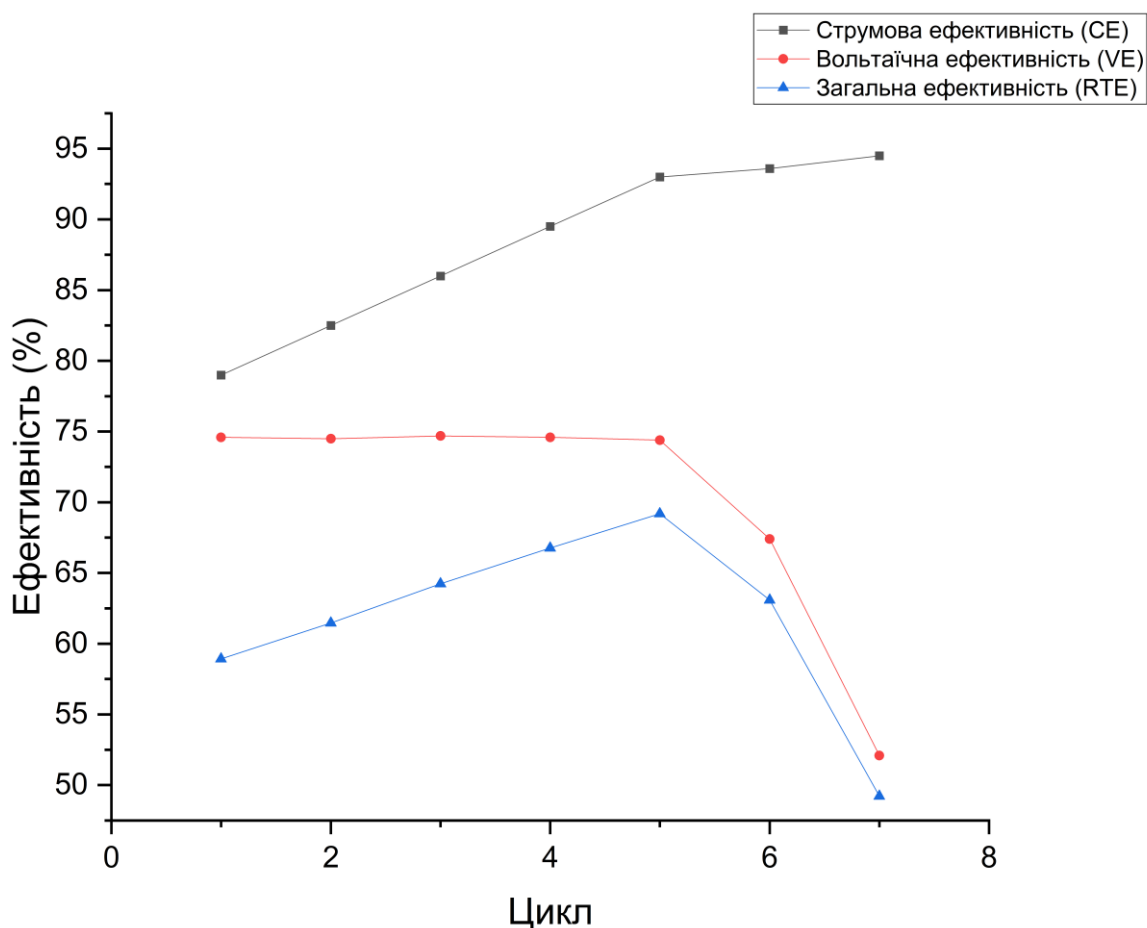


Рисунок 4.3 – Зміна струмової  $CE$ , вольтаїчної  $VE$  та загальної  $RTE$  ефективності за циклами під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0 без системи регенерації електроліту. Наведено усереднені криві за 10 повторів.

За сталої зарядної ємності  $Q_{ch} = 3,000 \text{ А} \cdot \text{год}$  розрядна ємність зростала від 2,370 до 2,835 А·год, що відповідало збільшенню  $CE$  від 79,00 до 94,50 %. Однак вольтаїчна ефективність мала пороговий характер зміни: у циклах 1-5 вона залишалася в межах 74,40 – 74,70 %, а в циклах 6-7 знижувалася до 67,40 та 52,10 %, відповідно. Саме падіння  $VE$ , а не зміна  $CE$ , визначило зниження  $RTE$  з максимуму 69,19 % у циклі 5 до 49,23 % у циклі 7.

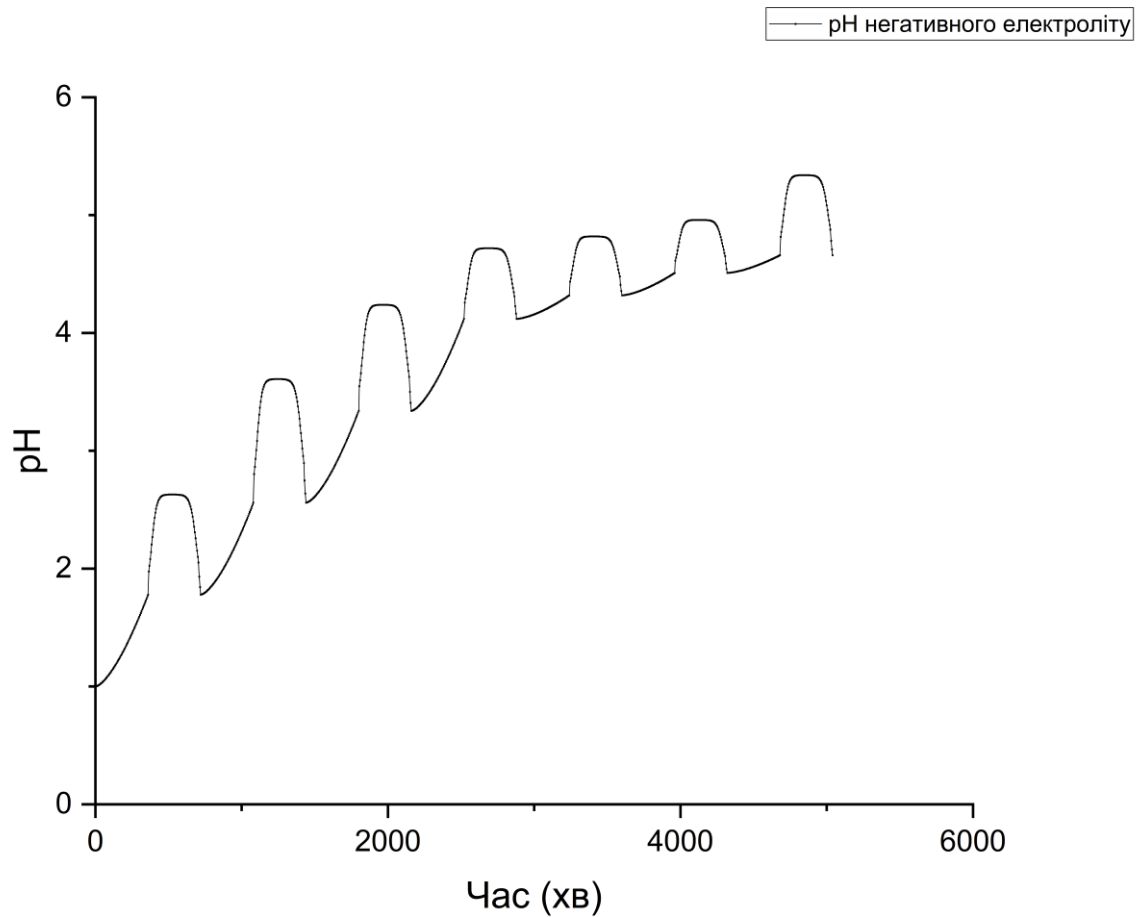


Рисунок 4.4 – Динаміка  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 7 циклів під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0 без системи регенерації

Безперервний запис  $pH(t)$  з кроком 5 хв показав, що навіть за стартового  $pH = 1,0$  у негативному електроліті відбувається поступовий зсув кислотності у менш кислу область. Стартові значення  $pH_{start}$  зростало від 1,00 у першому циклі до 4,51 у сьомому, середнє значення  $\bar{pH}$ — від 1,89 до 4,89, а  $pH_{max}$ — від 2,63 до 5,34 (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Параметри  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 7 циклів

| Цикл | $pH_{start}$ | $p\bar{H}$ | $pH_{max}$ | $t(pH_{max} \geq 4,0)$ , хв | $t(pH \geq 4,0)$ , хв | $t(pH \geq 4,3)$ , хв | $t(pH \geq 4,5)$ , хв | $t(pH \geq 5,0)$ , хв |
|------|--------------|------------|------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1    | 1,00         | 1,89       | 2,63       | 525                         | 0                     | 0                     | 0                     | 0                     |
| 2    | 1,78         | 2,75       | 3,61       | 525                         | 0                     | 0                     | 0                     | 0                     |
| 3    | 2,56         | 3,47       | 4,24       | 525                         | 260                   | 0                     | 0                     | 0                     |
| 4    | 3,34         | 4,12       | 4,72       | 525                         | 390                   | 330                   | 280                   | 0                     |
| 5    | 4,12         | 4,46       | 4,82       | 525                         | 715                   | 375                   | 320                   | 0                     |
| 6    | 4,32         | 4,63       | 4,96       | 525                         | 715                   | 715                   | 365                   | 0                     |
| 7    | 4,51         | 4,89       | 5,34       | 525                         | 720                   | 720                   | 720                   | 295                   |

Критичним є не лише досягнення високих значень  $pH$ , а й тривалість перебування системи в цій області. У циклах 1-2 інтервали  $pH \geq 4,0$  були відсутні, тоді як у циклах 5-7 система перебувала при  $pH \geq 4,0$  майже протягом усього циклу. Найбільш показовим є перехід між п'ятим і шостим циклами: у циклі 6 початкове значення  $pH_{start}$  становило 4,32, тобто цикл фактично починався вже в зоні  $pH \geq 4,3$ . Саме з цього моменту спостерігалось різке падіння  $VE$ .

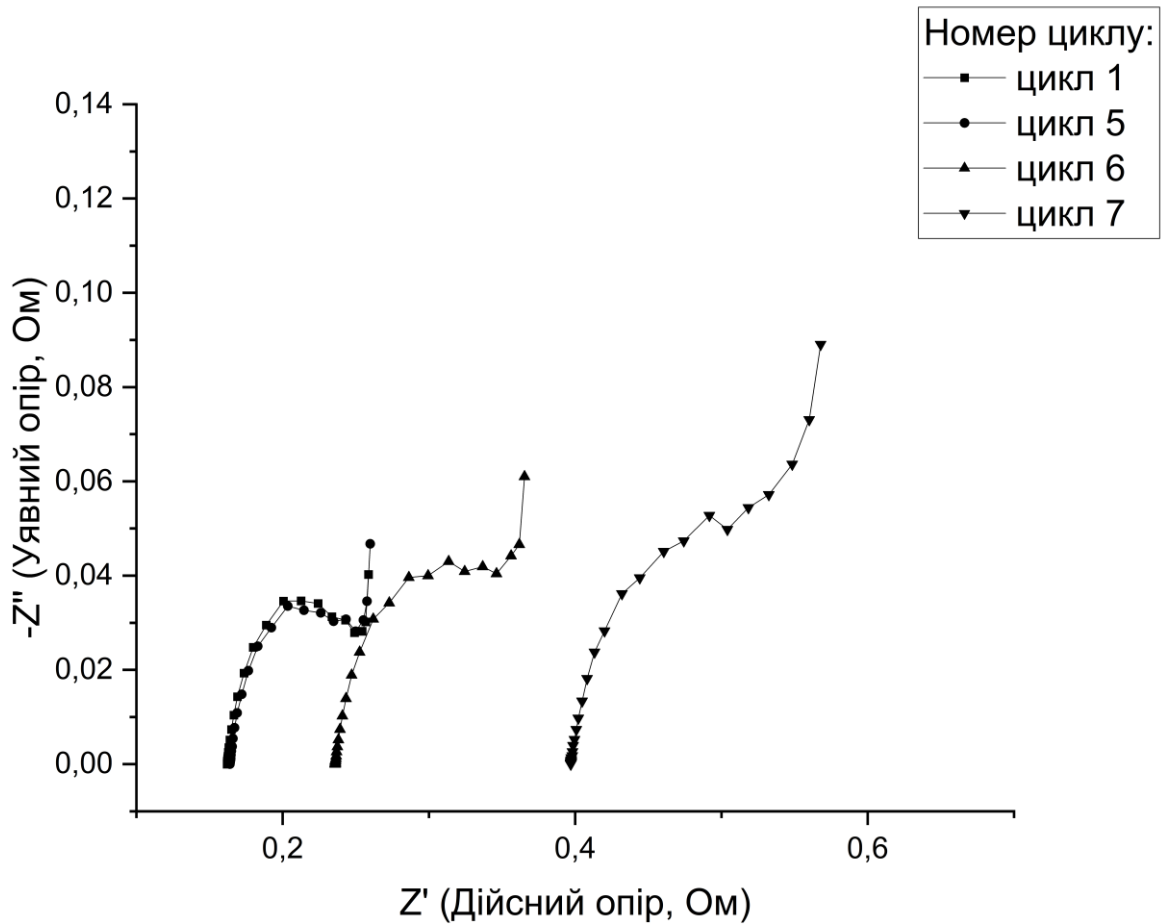


Рисунок 4.5 – Діаграми Найквіста повної комірки акумулятора після вибраних циклів роботи при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0.

Результати EIS підтверджують пороговий характер деградації. У початковому стані та після п'ятого циклу спектри залишаються близькими, а омичний опір  $R_\Omega$  становить близько 0,162 Ом. Після шостого циклу діаграми Найквіста зміщуються вправо, а в сьомому циклі  $R_\Omega$  зростає приблизно до 0,397 Ом, тобто у 2,45 раза. Одночасне збільшення омичної та поляризаційної складових імпедансу узгоджується з падінням  $VE$  у завершальних циклах.

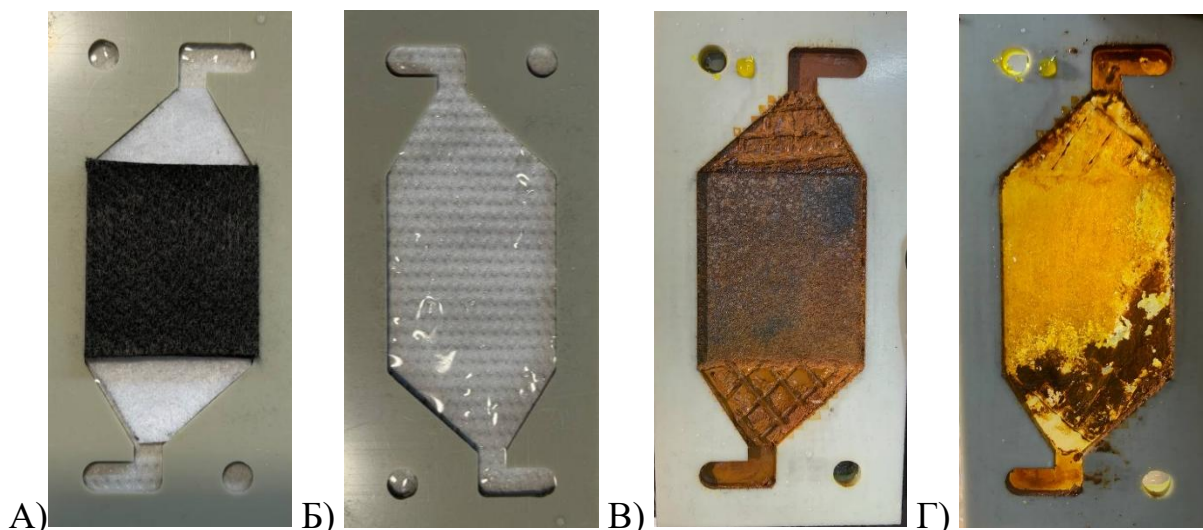


Рисунок 4.6 – Стан елементів комірки після циклічних випробувань при стартовому  $pH$  негативного електроліту 1,0 без системи регенерації: а – поверхня електрода проточної частини до експерименту; б – поверхня мембрани до експерименту; в – поверхня електрода/вузла проточної частини з відкладеннями); г – поверхня мембрани з відкладеннями

Після завершення серії на елементах комірки зафіксовано буро-жовті відкладення в зоні робочої площі та на поверхні мембрани (рис. 4.6). Їх поява узгоджується з переходом негативного електроліту в область підвищеного  $pH$ , зростанням  $R_{\Omega}$  та падінням  $VE$ . За умовами утворення та характерним забарвленням ці нашарування можна пов'язати з формуванням малорозчинних гідроксидних сполук заліза.

Таким чином, за стартового  $pH$  негативного електроліту 1,0 комірка AIFB демонструє лише тимчасову вольтаїчну стабільність. У перших п'яти циклах ефективність залишається відтворюваною, однак накопичувальний дрейф  $pH$  поступово переводить систему в область, де зростає ймовірність гідролізу іонів заліза, утворення відкладень і блокування активних поверхонь. Після досягнення режиму тривалого перебування при  $pH \geq 4,3$  різко зростають омичні та поляризаційні втрати, що проявляється у падінні  $VE$  та  $RTE$ .

#### 4.2.5. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 2,0 без системи регенерації

У цьому підрозділі наведено результати циклічних випробувань AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 2,0 без системи регенерації. Порівняно з режимом  $pH = 1,0$ , цей експеримент дозволяє оцінити вплив підвищення початкового  $pH$  на швидкість переходу комірки до деградаційного режиму.

У межах серії реалізовано 6 послідовних циклів за сталої зарядної ємності  $Q_{ch} = 3,00$  А·год. Розрядна ємність зростала від 2,460 до 2,920 А·год, що відповідало збільшенню  $CE$  від 82,00 до 97,32 % (табл. 4.5). Водночас  $VE$  змінювалася немонотонно: у циклах 1-3 вона зростала від 71,17 до 76,20 %, після чого знижувалася до 61,64 % у циклі 5 та 49,09 % у циклі 6. Унаслідок цього  $RTE$  після максимуму 70,86 % у третьому циклі зменшувалася до 47,77 % у шостому циклі.

Таблиця 4.5 – Інтегральні параметри циклів та ефективність AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 2,0 без регенерації.

| Цикл | $Q_{ch}$ ,<br>А·год | $Q_{dis}$ ,<br>А·год | $CE$ , % | $\bar{U}_{ch}$ , В | $\bar{U}_{dis}$ , В | $VE$ , % | $RTE$ , % |
|------|---------------------|----------------------|----------|--------------------|---------------------|----------|-----------|
| 1    | 3,00                | 2,460                | 82,00    | 1,278              | 0,910               | 71,17    | 58,36     |
| 2    | 3,00                | 2,625                | 87,50    | 1,278              | 0,941               | 73,67    | 64,48     |
| 3    | 3,00                | 2,790                | 93,00    | 1,278              | 0,974               | 76,20    | 70,86     |
| 4    | 3,00                | 2,790                | 93,00    | 1,278              | 0,948               | 74,19    | 68,99     |
| 5    | 3,00                | 2,865                | 95,50    | 1,374              | 0,846               | 61,64    | 58,66     |
| 6    | 3,00                | 2,920                | 97,32    | 1,470              | 0,722               | 49,09    | 47,77     |

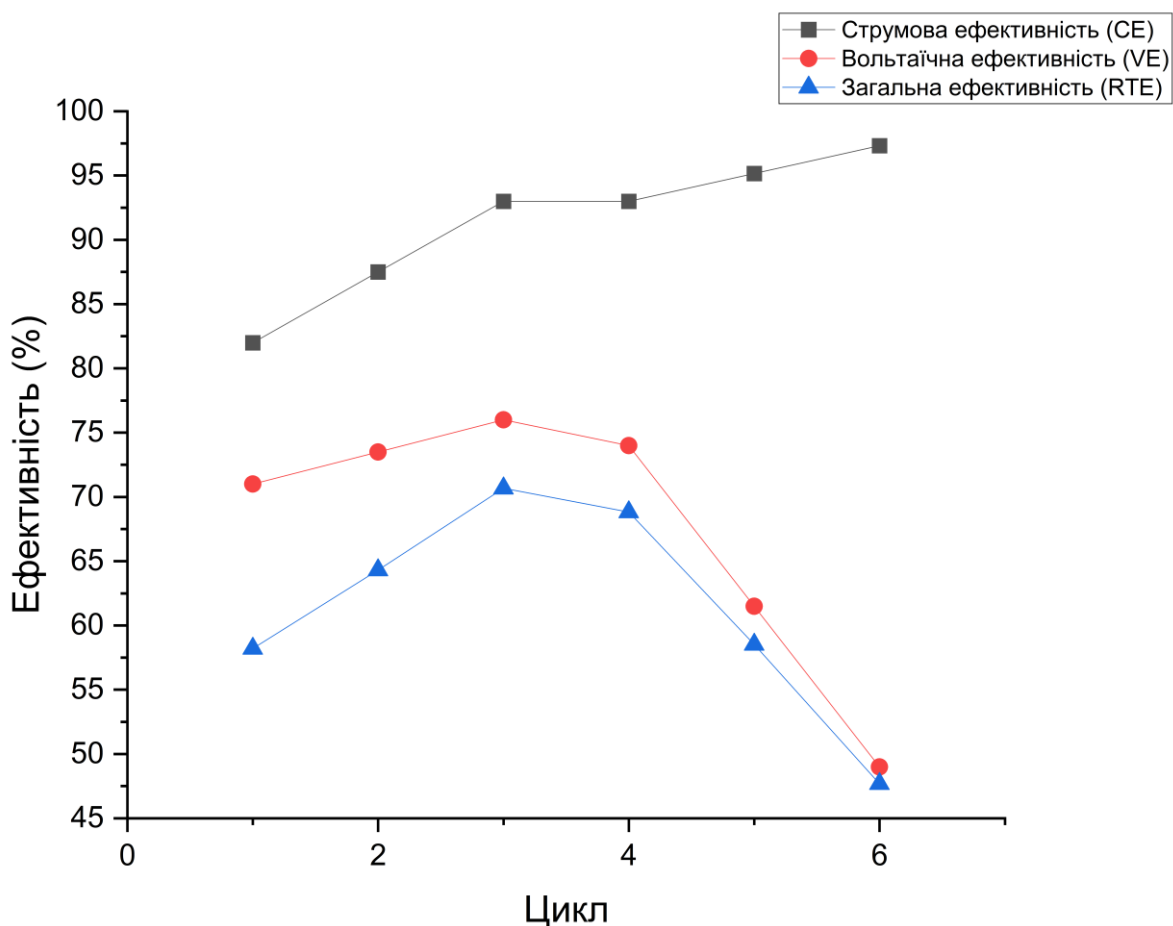


Рисунок 4.7 – Зміна  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$  за номером циклу під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 2,0 без системи регенерації

Отже, як і для  $pH = 1,0$ , зростання  $CE$  не забезпечує стабілізації загальної енергетичної ефективності. Визначальним фактором деградації стає падіння  $VE$ , що вказує на посилення поляризаційних втрат.

Профілі  $U(t)$  (рис 4.8) підтверджують цей перехід. У циклах 1-4 середня напруга заряду зберігається на рівні  $\bar{U}_{ch} = 1,278$  В, тоді як у циклах 5-6 вона зростає до 1,374 та 1,470 В. Одночасно середня напруга розряду знижується до 0,846 і 0,722 В, відповідно (табл 4.6). Саме одночасне підвищення зарядної напруги та зниження розрядної напруги формує різке падіння  $VE$  у завершальних циклах.

Таблиця 4.6 – Параметри напруги у циклах

| Цикл | $\bar{U}_{ch}$ , В | $U_{ch,min}$ ,<br>В | $U_{ch,max}$ ,<br>В | $\bar{U}_{dis}$ , В | $U_{dis,min}$ ,<br>В | $U_{dis,max}$ ,<br>В |
|------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1    | 1,278              | 1,244               | 1,338               | 0,910               | 0,465                | 0,960                |
| 2    | 1,278              | 1,244               | 1,338               | 0,941               | 0,465                | 0,995                |
| 3    | 1,278              | 1,244               | 1,338               | 0,974               | 0,465                | 1,029                |
| 4    | 1,278              | 1,244               | 1,338               | 0,948               | 0,465                | 0,995                |
| 5    | 1,374              | 1,339               | 1,439               | 0,846               | 0,476                | 0,887                |
| 6    | 1,470              | 1,433               | 1,549               | 0,722               | 0,490                | 0,740                |

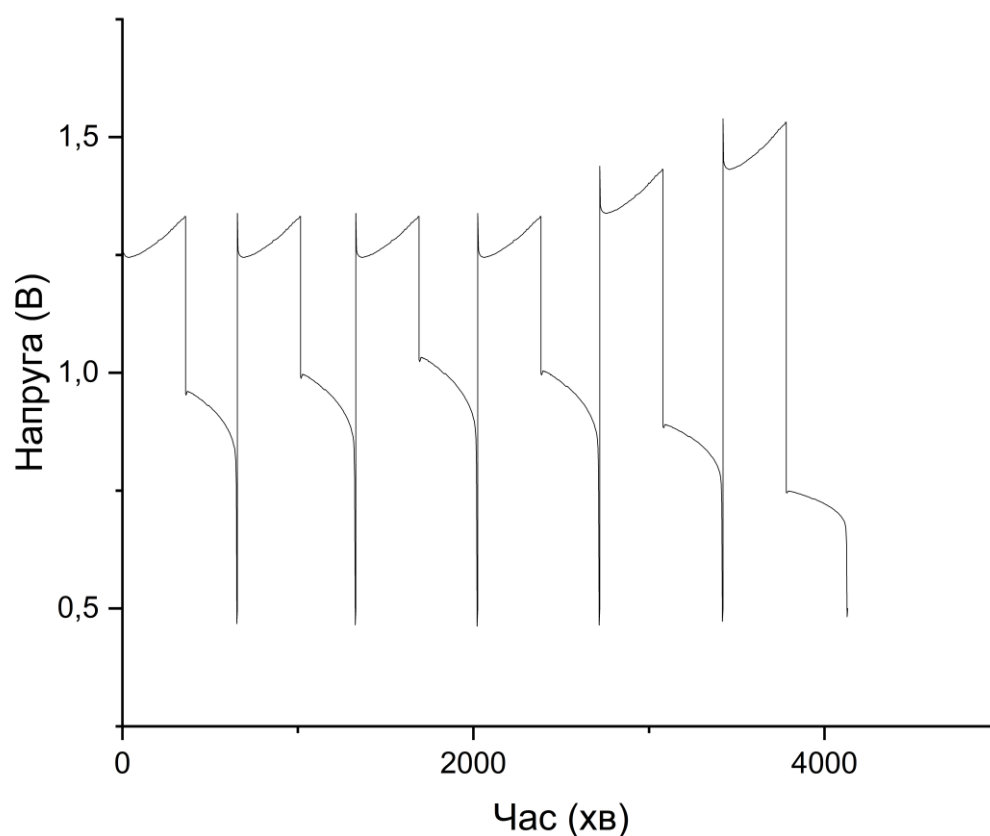


Рисунок 4.8 – Профіль напруги  $U(t)$  протягом 6 циклів під час випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 2,0 без системи регенерації.

Динаміка  $pH(t)$  показує прискорений дрейф кислотності. Значення  $pH_{start}$  зростає від 2,00 у першому циклі до 4,65 у шостому,  $pH$ — від 2,65 до 4,90, а

$pH_{max}$ — від 3,65 до 5,21 (табл. 4.7). Уже з третього циклу система перебуває в області  $pH \geq 4,0$  протягом усього циклу, а в циклах 5-6 фіксується тривале перебування при  $pH \geq 5,0$ .

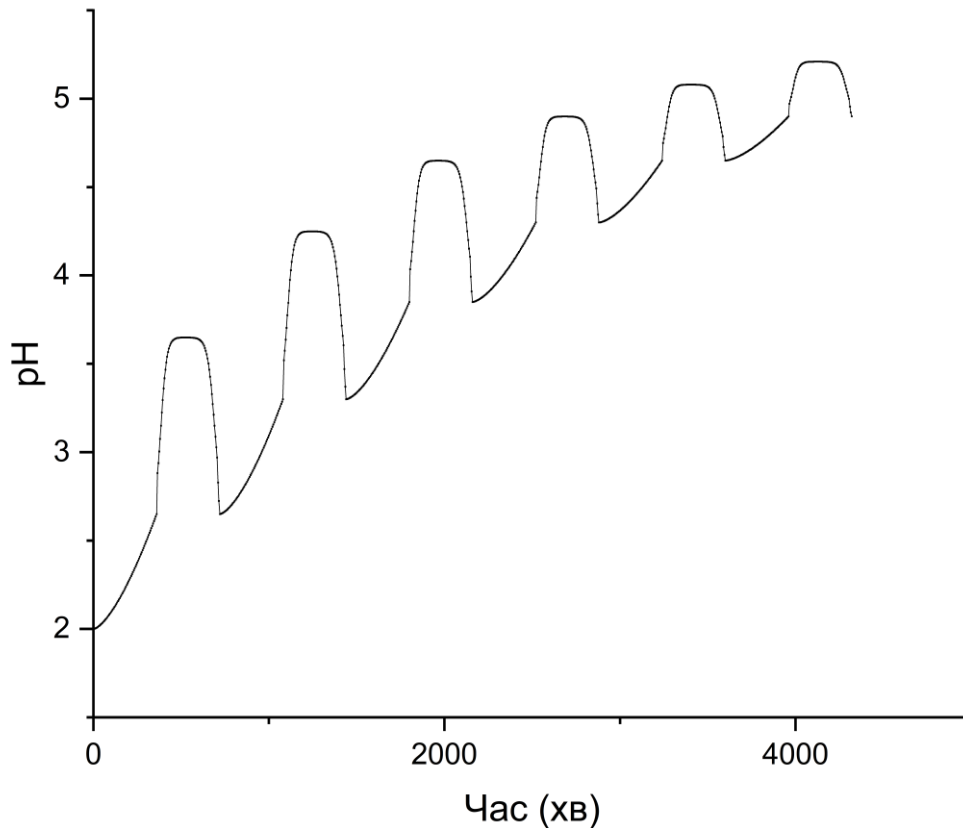


Рисунок 4.9 – Динаміка  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 6 циклів під час випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 2,0 без системи регенерації

Саме перехід до тривалого перебування в області підвищеного  $pH$  збігається з різким падінням  $VE$ . У циклі 5, коли  $pH_{max}$  перевищує 5,0,  $VE$  знижується до 61,64 %, а в циклі 6 — до 49,09 %. Це свідчить, що деградація визначається накопичувальним зміщенням  $pH$ , а не одиничним піковим значенням.

Таблиця 4.7 – Параметри  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 6 циклів

| Цикл | $pH_{\text{start}}$ | $pH_{\text{max}}$ | $t(pH_{\text{max}})$ , хв | $t(pH \geq 4,0)$ , хв | $t(pH \geq 4,3)$ , хв | $t(pH \geq 4,5)$ , хв | $t(pH \geq 5,0)$ , хв |
|------|---------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1    | 2,00                | 2,65              | 3,65                      | 525                   | 0                     | 0                     | 0                     |
| 2    | 2,41                | 3,31              | 4,35                      | 525                   | 265                   | 55                    | 0                     |
| 3    | 3,30                | 4,08              | 4,70                      | 525                   | 720                   | 540                   | 255                   |
| 4    | 3,75                | 4,42              | 4,95                      | 525                   | 720                   | 715                   | 330                   |
| 5    | 4,30                | 4,72              | 5,08                      | 525                   | 720                   | 720                   | 475                   |
| 6    | 4,65                | 4,90              | 5,21                      | 525                   | 720                   | 720                   | 720                   |

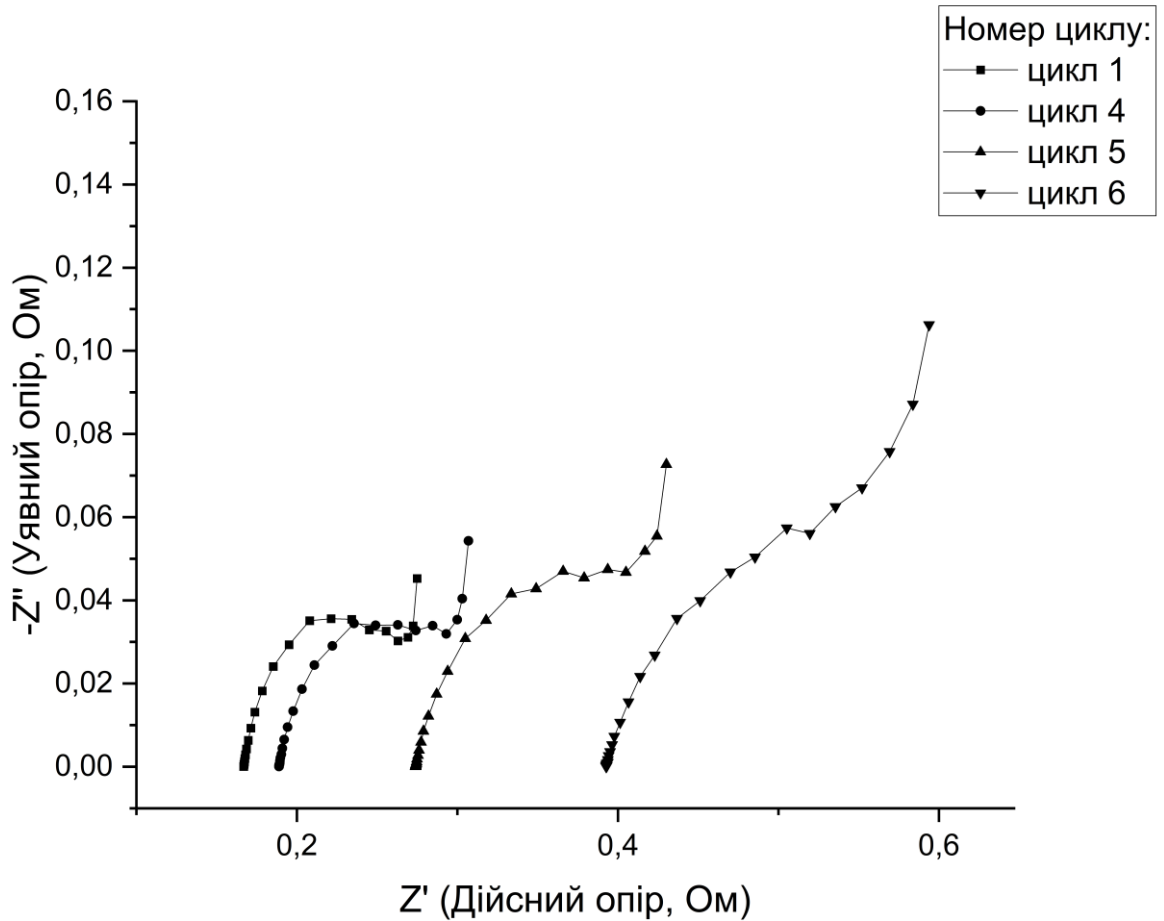


Рисунок 4.10 – Діаграми Найквіста для вибраних циклів під час циклювання AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 2,0 без регенерації

Дані EIS підтверджують прискорений характер деградації: на відміну від режиму  $pH = 1,0$ , помітне зміщення спектрів і збільшення напівкіл фіксується вже між четвертим і п'ятим циклами. Значення  $R_{\Omega}$  зростає від 0,167 до 0,393 Ом після шостого циклу, тобто приблизно у 2,3 рази. Це узгоджується зі зміною профілів  $U(t)$ , падінням  $VE$  та переходом негативного електроліту в область високих значень  $pH$ .

Таким чином, за стартового  $pH$  негативного електроліту 2,0 комірка AIFB демонструє коротший період стабільної роботи порівняно з режимом  $pH = 1,0$ . У циклах 1-3 спостерігається зростання  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$ , однак після четвертого циклу система переходить до деградаційного режиму, що супроводжується тривалим перебуванням електроліту при  $pH \geq 4,3 - 5,0$ , зростанням омичного і поляризаційного опорів та різким падінням  $VE$ .

#### 4.2.6. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 3,0 без системи регенерації

У цьому підрозділі наведено результати циклічних випробувань AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 3,0 без системи регенерації. Цей режим характеризує роботу системи за умов, коли негативний електроліт уже на початку циклювання знаходиться ближче до області ризику гідролізу іонів заліза.

У межах серії виконано 4 послідовні цикли заряд-розряд. За сталої зарядної ємності  $Q_{ch} = 3,000$  А·год розрядна ємність зростала від 2,7060 до 2,8842 А·год, що відповідало збільшенню  $CE$  від 90,20 до 96,14 % (табл. 4.8). Проте  $VE$  знижувалася від 77,42 до 53,23 %, а  $RTE$  після максимуму 70,13 % у другому циклі зменшувалася до 51,17 % у четвертому циклі.

Таблиця 4.8 – Інтегральні показники циклювання AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 3,0 без регенерації

| Цикл | $Q_{ch}$ , А·год | $Q_{dis}$ , А·год | CE, % | VE, % | RTE, % |
|------|------------------|-------------------|-------|-------|--------|
| 1    | 3,0000           | 2,7060            | 90,20 | 77,42 | 69,84  |
| 2    | 3,0000           | 2,8269            | 94,23 | 74,42 | 70,13  |
| 3    | 3,0000           | 2,8548            | 95,16 | 65,48 | 62,31  |
| 4    | 3,0000           | 2,8842            | 96,14 | 53,23 | 51,17  |

Отже, за стартового  $pH = 3,0$  деградація енергетичних характеристик визначається не кулонівськими втратами, а швидким зростанням поляризаційних втрат.

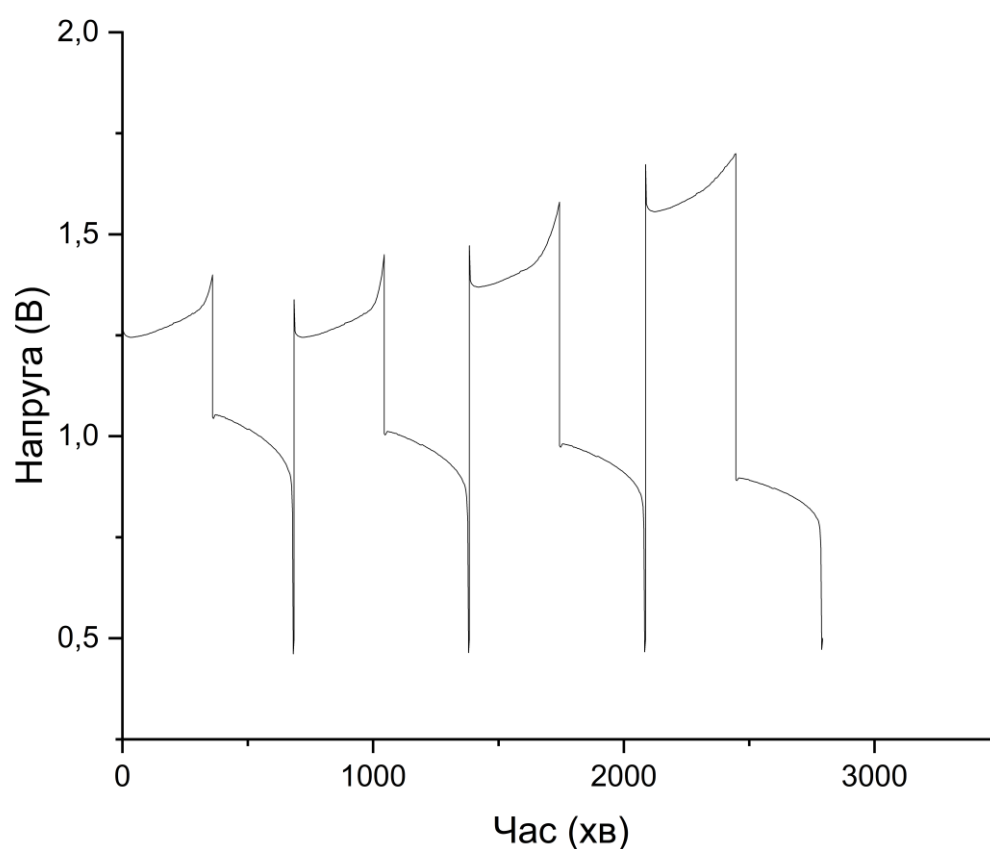


Рисунок 4.11 – Профіль напруги  $U(t)$  протягом 4 циклів під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 3,0 без системи регенерації електроліту

Профілі  $U(t)$  підтверджують ранній перехід до нестабільного режиму. У циклах 1-2 середня напруга заряду становить 1,281 – 1,284 В, тоді як після другого циклу різниця між зарядною та розрядною гілками швидко збільшується. У циклах 3-4  $\bar{U}_{ch}$  зростає до 1,417 та 1,603 В, а  $\bar{U}_{dis}$  знижується до 0,928 та 0,853 В, відповідно (табл. 4.9). Саме ця зміна формує падіння  $VE$  та  $RTE$ , незважаючи на подальше зростання  $CE$ .

Таблиця 4.9 – Параметри вольтаїчних профілів у циклах

| Цикл | $\bar{U}_{ch}$ , В | $U_{ch,min}$ , В | $U_{ch,max}$ , В | $\bar{U}_{dis}$ , В | $U_{dis,min}$ , В | $U_{dis,max}$ , В |
|------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| 1    | 1,2814             | 1,2447           | 1,4000           | 0,9921              | 0,4613            | 1,0538            |
| 2    | 1,2838             | 1,2447           | 1,4500           | 0,9554              | 0,4642            | 1,0125            |
| 3    | 1,4173             | 1,3692           | 1,5800           | 0,9281              | 0,4663            | 0,9817            |
| 4    | 1,6029             | 1,5559           | 1,7000           | 0,8532              | 0,4722            | 0,8974            |

Динаміка  $pH(t)$  демонструє швидке зміщення кислотності негативного електроліту. Значення  $pH_{start}$  зростає від 3,00 у першому циклі до 4,40 у четвертому,  $p\bar{H}$ — від 3,67 до 4,91, а  $pH_{max}$ — від 4,31 до 5,37 (табл. 4.10). Уже в третьому циклі з'являється тривалий інтервал перебування при  $pH \geq 5,0$  тривалістю 215 хв, а в четвертому циклі він збільшується до 330 хв.

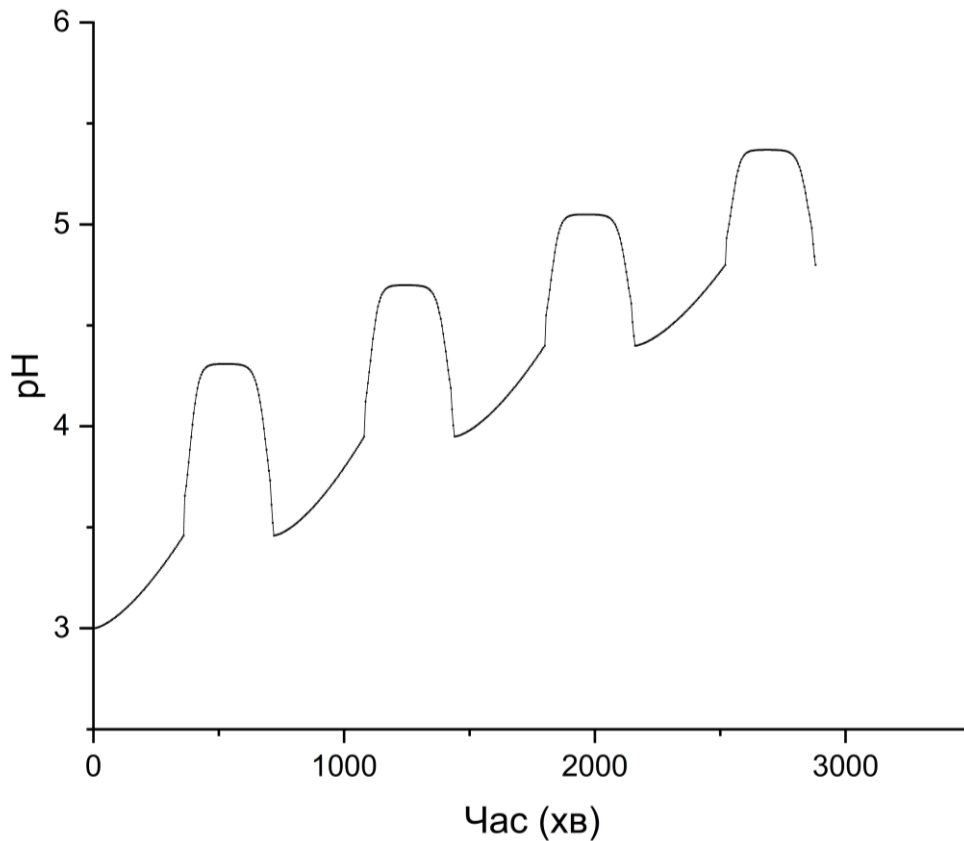


Рисунок 4.12 – Динаміка  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 4 циклів під час випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 3,0 без системи регенерації

Таблиця 4.10 – Параметри  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 4 циклів

| Цикл | $pH_{start}$ | $\bar{pH}$ | $pH_{max}$ | $t(pH_{max})$<br>, хв | $t(pH \geq 4,0)$ ,<br>хв | $t(pH \geq 4,3)$ ,<br>хв | $t(pH \geq 4,5)$ ,<br>хв | $t(pH \geq 5,0)$ ,<br>хв |
|------|--------------|------------|------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1    | 3,00         | 3,67       | 4,31       | 525                   | 285                      | 145                      | 0                        | 0                        |
| 2    | 3,46         | 4,11       | 4,70       | 525                   | 350                      | 310                      | 265                      | 0                        |
| 3    | 3,95         | 4,53       | 5,05       | 525                   | 630                      | 410                      | 350                      | 215                      |
| 4    | 4,40         | 4,91       | 5,37       | 525                   | 720                      | 720                      | 575                      | 330                      |

Зіставлення вольтаїчних даних і параметрів  $pH(t)$  показує, що різке падіння  $VE$  у циклах 3-4 збігається з переходом системи в область тривалого

перебування при підвищеному  $pH$ . Це створює умови для гідролізу іонів заліза, формування малорозчинних продуктів і блокування пористої структури електрода та поверхні мембрани.

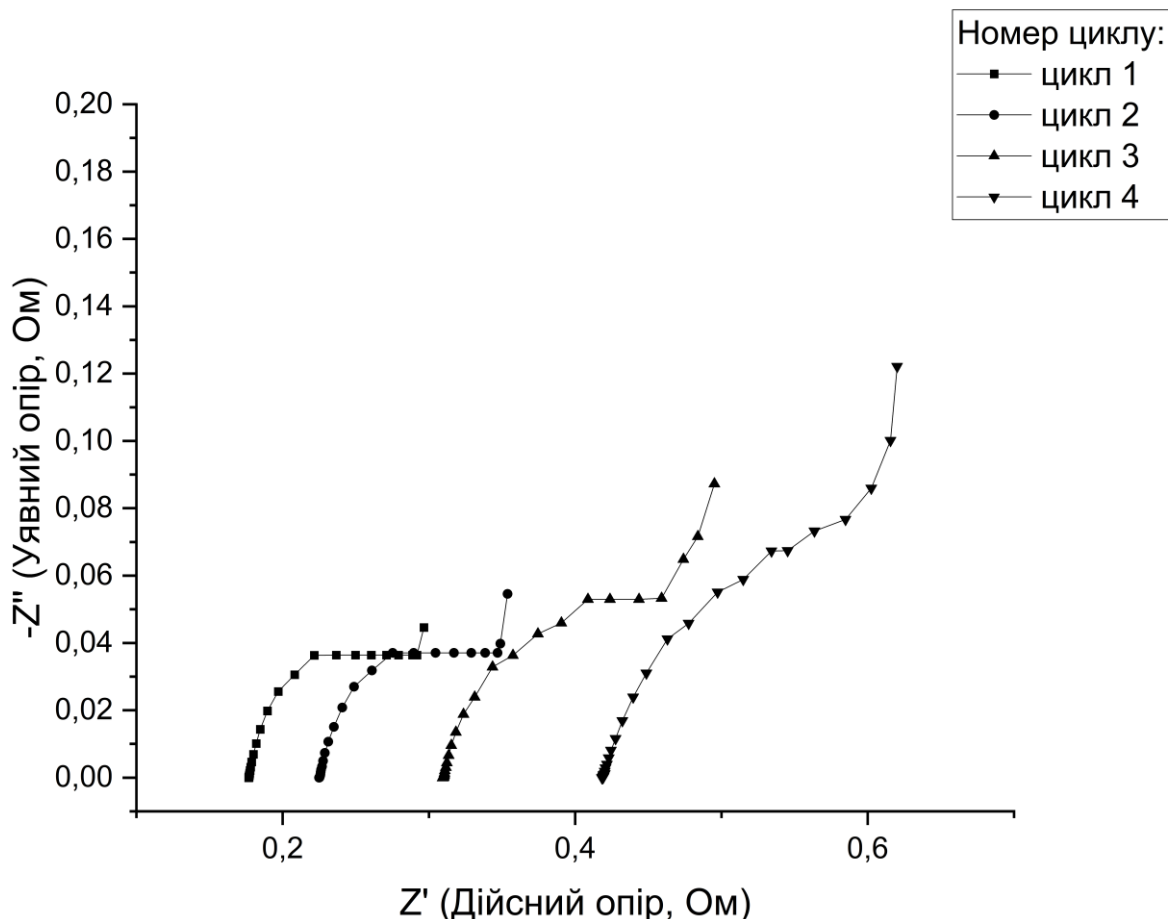


Рисунок 4.13 – Діаграми Найквіста для циклів 1–4 під час циклювання AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 3,0 без системи регенерації

Результати EIS підтверджують більш ранній розвиток деградації порівняно з режимами нижчого стартового  $pH$ . Помітне зростання імпедансу фіксується вже між другим і третім циклами. Омічний опір  $R_{\Omega}$  зростає від 0,177 до 0,418 Ом, тобто приблизно у 2,36 раза, а збільшення ширини напівкіл вказує також на зростання поляризаційної складової опору.

Таким чином, за стартового  $pH$  негативного електроліту 3,0 стабільний період роботи AIFB скорочується ще більше. Незважаючи на зростання  $SE$ , уже після другого циклу система переходить у режим домінування поляризаційних

втрат. Основними ознаками цього переходу є тривале перебування електроліту при  $pH \geq 5,0$ , зростання  $R_{\Omega}$ , збільшення міжфазної поляризації та різке падіння  $VE$ .

#### 4.2.7. Циклічні випробування AIFB при стартовому $pH$ негативного електроліту 4,0 без системи регенерації

У цьому підрозділі наведено результати циклічних випробувань AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 4,0 без системи регенерації. Цей режим є граничним серед досліджених, оскільки негативний електроліт уже на початку роботи перебуває поблизу області, у якій зростає ризик гідролізу іонів заліза та формування малорозчинних відкладень.

У межах серії виконано 3 послідовні цикли за сталої зарядної ємності  $Q_{ch} = 3,00$  А·год. Розрядна ємність зростала від 2,8650 до 2,9481 А·год, що відповідало високим значенням  $CE = 95,50 - 98,27$  % уже з першого циклу (табл. 4.11). Однак  $VE$  зменшувалася від 78,44 % у циклі 1 до 54,33 % у циклі 2 та 44,70 % у циклі 3. Відповідно,  $RTE$  знижувалася від 74,91 до 43,93 %, незважаючи на подальше зростання  $CE$ .

Таблиця 4.11 – Інтегральні показники циклювання AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 4,0 без регенерації

| Цикл | $Q_{ch}$ , А·год | $Q_{dis}$ , А·год | $CE$ , % | $VE$ , % | $RTE$ , % |
|------|------------------|-------------------|----------|----------|-----------|
| 1    | 3,0000           | 2,8650            | 95,50    | 78,44    | 74,91     |
| 2    | 3,0000           | 2,9019            | 96,73    | 54,33    | 52,56     |
| 3    | 3,0000           | 2,9481            | 98,27    | 44,70    | 43,93     |

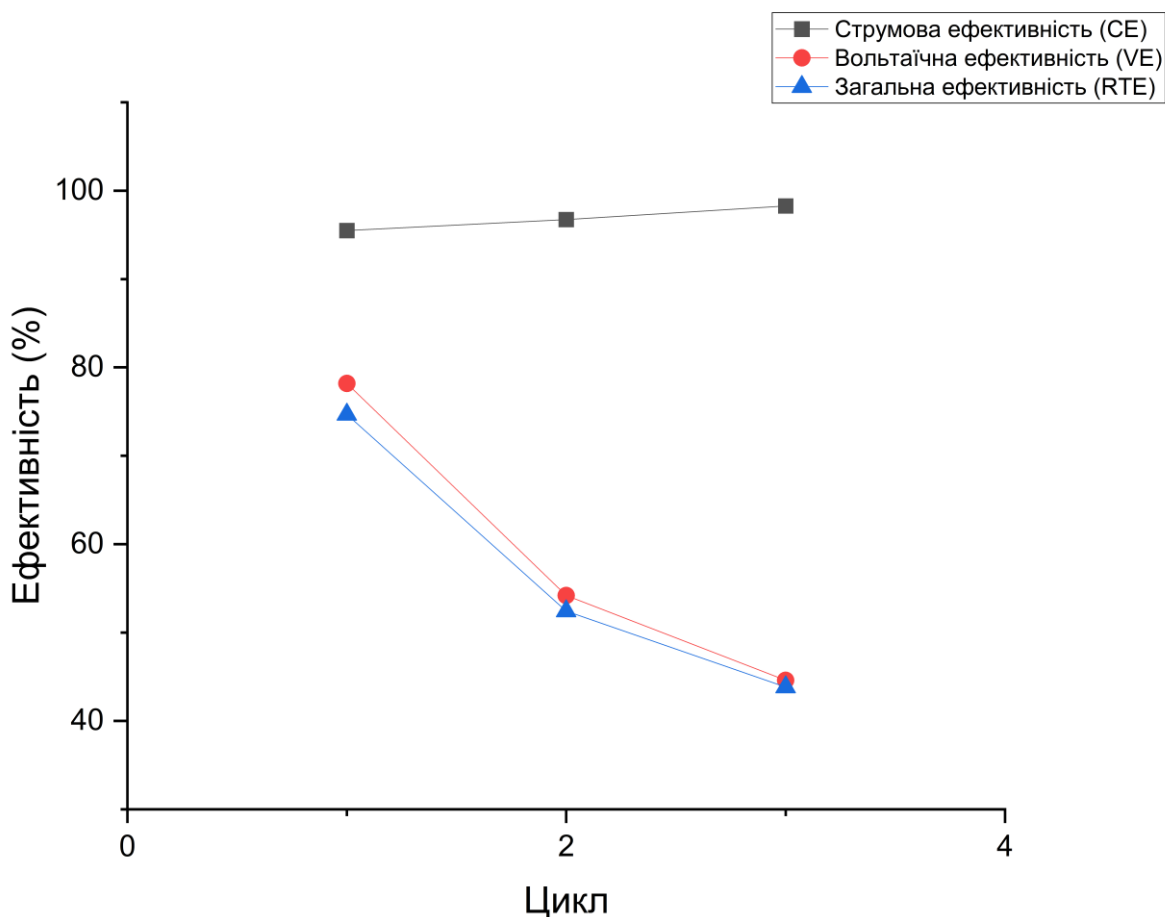


Рисунок 4.14 – Зміна  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$  за номером циклу під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 4,0 без системи регенерації

Отже, за стартового  $pH = 4,0$  кулонівські втрати є відносно малими, однак основним лімітуючим чинником стає швидке зростання поляризаційних втрат.

Вольтаїчні профілі  $U(t)$  підтверджують різке погіршення роботи комірки вже після першого циклу. Середня напруга заряду зростає від 1,282 В у циклі 1 до 1,593 В у циклі 2 та 1,839 В у циклі 3. Одночасно середня напруга розряду знижується від 1,006 до 0,866 та 0,822 В, відповідно (табл. 4.12). Унаслідок цього протягом лише трьох циклів формується значний розрив між зарядною та розрядною гілками, що безпосередньо визначає падіння  $VE$  та  $RTE$ .

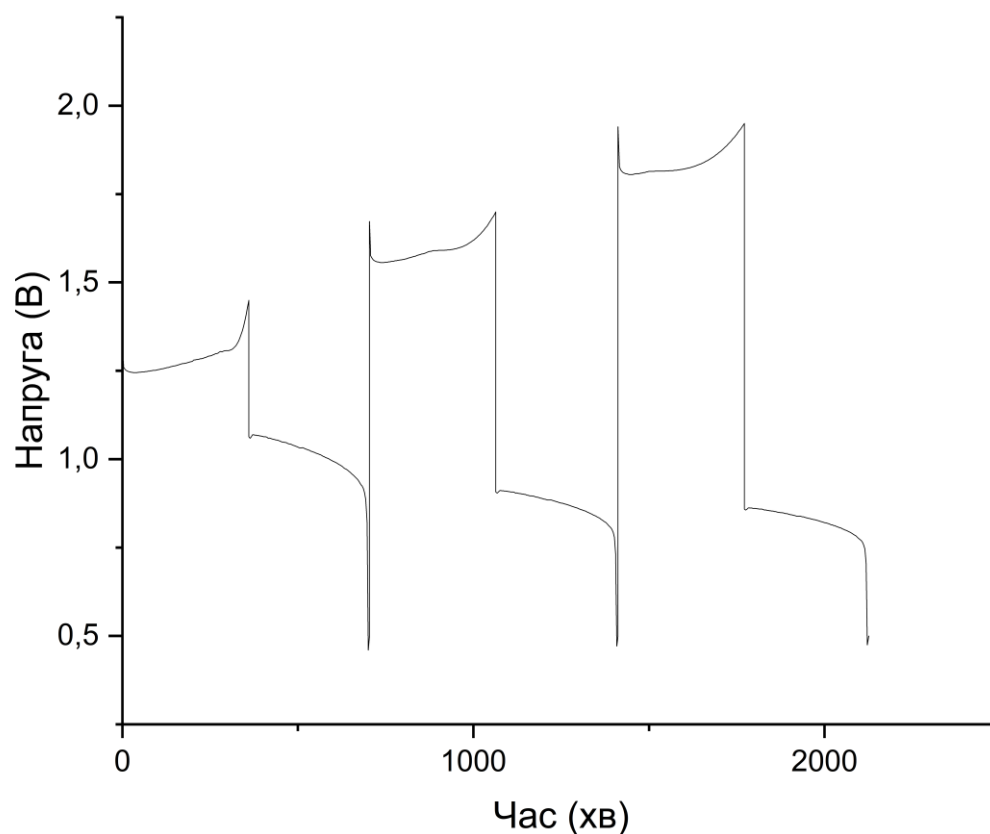


Рисунок 4.15 – Профіль напруги  $U(t)$  протягом 3 циклів під час циклічних випробувань AIFB при стартовому  $pH$  негативного електроліту 4,0 без системи регенерації

Таблиця 4.12 – Параметри вольтаїчних профілів у циклах

| Цикл | $\bar{U}_{ch}$ , В | $U_{ch,min}$ , В | $U_{ch,max}$ , В | $\bar{U}_{dis}$ , В | $U_{dis,min}$ , В | $U_{dis,max}$ , В |
|------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| 1    | 1,282              | 1,2447           | 1,4500           | 1,006               | 0,4602            | 1,0694            |
| 2    | 1,593              | 1,5559           | 1,7000           | 0,866               | 0,4712            | 0,9116            |
| 3    | 1,839              | 1,8049           | 1,9500           | 0,822               | 0,4746            | 0,8626            |

Таблиця 4.13 – Параметри  $pH(t)$  у контурі негативного електроліту протягом 3 циклів

| Цикл | $pH_{\text{start}}$ | $\bar{pH}$ | $pH_{\text{max}}$ | $t(pH_{\text{max}})$<br>, хв | $t(pH \geq 4,3)$ , хв | $t(pH \geq 4,5)$ , хв | $t(pH \geq 5,0)$ , хв |
|------|---------------------|------------|-------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1    | 4,00                | 4,45       | 4,85              | 525                          | 395,2                 | 334,9                 | 0,0                   |
| 2    | 4,35                | 4,79       | 5,20              | 525                          | 720,0                 | 515,4                 | 290,1                 |
| 3    | 4,70                | 5,14       | 5,53              | 525                          | 720,0                 | 720,0                 | 395,2                 |

Аналіз  $pH(t)$  показує, що система дуже швидко переходить у зону високого ризику гідролізу.  $pH_{\text{max}}$  зростає від 4,85 у першому циклі до 5,20 у другому та 5,53 у третьому. Одночасно тривалість перебування при  $pH \geq 5,0$  збільшується від 0 хв у першому циклі до 290 хв у другому та 395 хв у третьому. Саме після появи тривалих інтервалів перебування в цій області спостерігається різке падіння  $VE$ .

Дані EIS підтверджують найшвидший розвиток деградації серед усіх досліджених стартових значень  $pH$ . Суттєве зростання імпедансу фіксується вже між першим і другим циклами.  $R_{\Omega}$  збільшується приблизно від 0,193 Ом після першого циклу до 0,396 Ом після другого та 0,547 Ом після третього циклу. Тобто після третього циклу омичний опір зростає приблизно у 2,8 раза, а розширення напівкіл свідчить також про збільшення поляризаційної складової.

Таким чином, за стартового  $pH$  негативного електроліту 4,0 комірка AIFB демонструє найвищу початкову кулонівську ефективність, але найнижчу вольтаїчну стабільність. Уже впродовж перших трьох циклів система переходить у режим домінування омичних і поляризаційних втрат. Отримані результати підтверджують загальну закономірність: підвищення стартового  $pH$  зменшує кулонівські втрати, але без активного контролю кислотності істотно прискорює деградацію вольтаїчних характеристик AIFB.

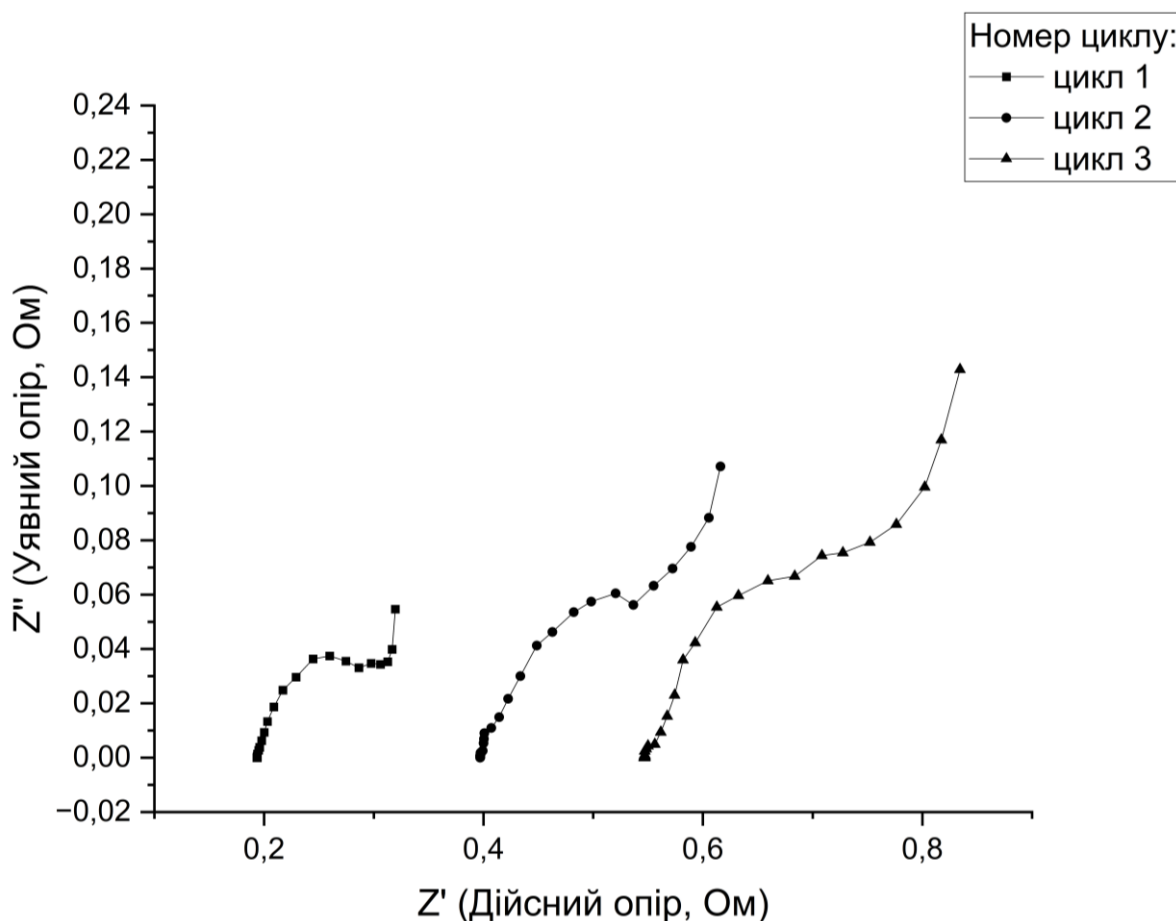


Рисунок 4.16 – Діаграми Найквіста для циклів 1–3 AIFB за стартового  $pH$  негативного електроліту 4,0 без регенерації.

4.2.8. Загальні висновки та спостереження за результатами циклічних випробувань при різних стартових значеннях  $pH$  негативного електроліту (без регенерації)

У підрозділах 4.2.4–4.2.7 наведено результати циклічних випробувань AIFB за стартових значень  $pH$  негативного електроліту 1,0; 2,0; 3,0 і 4,0 без застосування системи регенерації. Порівняння інтегральних показників  $CE$ ,  $VE$ ,  $RTE$ , вольтаїчних профілів  $U(t)$ , динаміки  $pH(t)$  та даних EIS дозволило встановити загальні закономірності переходу комірки в деградаційний режим.

Для всіх досліджених режимів характерним є зростання або збереження високих значень  $CE$  зі збільшенням стартового  $pH$ . При підвищенні стартового  $pH$  від 1,0 до 4,0 кулонівська ефективність уже в перших циклах наближається

до 95 – 98 %, що свідчить про зменшення частки заряду, яка витрачається на побічне виділення водню. Отже, підвищення  $pH$  негативного електроліту дійсно зменшує кулонівські втрати, однак саме по собі не забезпечує довготривалої енергетичної стабільності.

Ключовим результатом є те, що деградація циклічної роботи в усіх режимах визначається насамперед падінням  $VE$ , а не погіршенням  $CE$ . У кожній серії  $CE$  продовжує зростати або залишається високою, тоді як  $VE$  після певного циклу різко зменшується, що спричиняє падіння  $RTE$ . Цей перехід настає тим раніше, чим вищим є стартовий  $pH$ : при  $pH = 4,0$  різке зниження  $VE$  відбувається вже з другого циклу, при  $pH = 3,0$  — у циклах 3-4, при  $pH = 2,0$  — у циклах 5-6, а при  $pH = 1,0$  — у циклах 6-7.

Для всіх режимів без регенерації зафіксовано міжцикловий дрейф  $pH$  у бік менш кислих значень. Крім того, у кожному циклі спостерігається внутрішньоциклічний максимум  $pH$ , який досягається приблизно через 525 хв від початку циклу. Саме перехід від короточасних максимумів до тривалого перебування електроліту в зоні підвищеного  $pH$  є критичним для розвитку деградації. У вольтаїчних профілях це проявляється як одночасне зростання  $\bar{U}_{ch}$  і зниження  $\bar{U}_{dis}$ , що безпосередньо зменшує  $VE$ .

Кількісне зіставлення результатів показує, що падіння  $VE$  корелює не лише з величиною  $pH_{max}$ , а насамперед із тривалістю перебування системи в області підвищеного  $pH$ . Для стартового  $pH = 1,0$  критичний перехід спостерігається після появи тривалого перебування при  $pH \geq 4,3$ . Для режимів  $pH = 2,0$  і  $pH = 3,0$  різке зниження  $VE$  збігається з появою тривалих інтервалів при  $pH \geq 5,0$ . Для  $pH = 4,0$  такі умови формуються вже на ранніх циклах, що пояснює найшвидший розвиток деградації.

Дані EIS підтверджують зростання внутрішніх втрат при переході до деградаційного режиму. Для всіх стартових значень  $pH$  спостерігається збільшення омичного опору  $R_{\Omega}$  та розширення напівкіл на діаграмах Найквіста.

Це свідчить про одночасне погіршення іонного транспорту, зростання міжфазної поляризації та ускладнення масоперенесення. Найшвидше зростання  $R_{\Omega}$  зафіксовано для стартового  $pH = 4,0$ , де вже протягом трьох циклів система переходить у режим значних омичних і поляризаційних втрат.

Отримані результати показують, що підвищення стартового  $pH$  має подвійний ефект. З одного боку, воно зменшує інтенсивність виділення водню та підвищує  $CE$ . З іншого боку, без активного контролю кислотності таке підвищення скорочує кількість стабільних циклів, оскільки електроліт швидше переходить у зону, сприятливу для гідролізу іонів заліза, утворення малорозчинних продуктів і блокування пористої структури електрода та поверхні мембрани.

Таким чином, оптимізація роботи AIFB лише шляхом вибору стартового  $pH$  є недостатньою. Низькі значення  $pH$  зменшують ризик осадоутворення, але супроводжуються вищими кулонівськими втратами на виділення водню. Вищі значення  $pH$  підвищують  $CE$ , але прискорюють деградацію  $VE$ . Отже, для стабільної роботи AIFB необхідна система керування кислотністю, здатна підтримувати електроліт у робочому вікні та обмежувати тривалість перебування в області високих значень  $pH$ .

#### 4.2.9. Кількісне визначення виділення водню при різних стартових значеннях $pH$ негативного електроліту під час циклу

Для кількісної оцінки побічного виділення водню проведено безперервну реєстрацію накопиченого об'єму газу  $V_{H_2}(t)$  під час одного циклу роботи AIFB за стартових значень  $pH$  негативного електроліту 1,0; 2,0; 3,0 і 4,0. Цикл включав заряд тривалістю  $t_{ch} = 360$  хв з подальшим повним розрядом.

Для розмежування газу, зареєстрованого під час заряду та розряду, використовували часову межу  $t = 360$  хв:

$$V_{H_2}^{ch} = V_{H_2}(360) - V_{H_2}(0) \quad (4.3)$$

$$V_{H_2}^{dis} = V_{H_2}(t_{end}) - V_{H_2}(360) \quad (4.4)$$

де  $t_{end}$  — час завершення циклу (кінець повного розряду)

Величина  $V_{H_2}^{dis}$  характеризує об'єм газу, що вийшов із системи під час розряду, однак не обов'язково відповідає лише електрохімічному утворенню водню саме на цій стадії. До цього об'єму можуть входити газ, утворений хімічно, запізніле виділення розчиненого водню та вивільнення бульбашок із пористої структури електрода. У межах цієї роботи основним припущенням є те, що домінуючий внесок  $V_{H_2}^{dis}$  пов'язаний із корозією осадженого заліза в кислому середовищі.

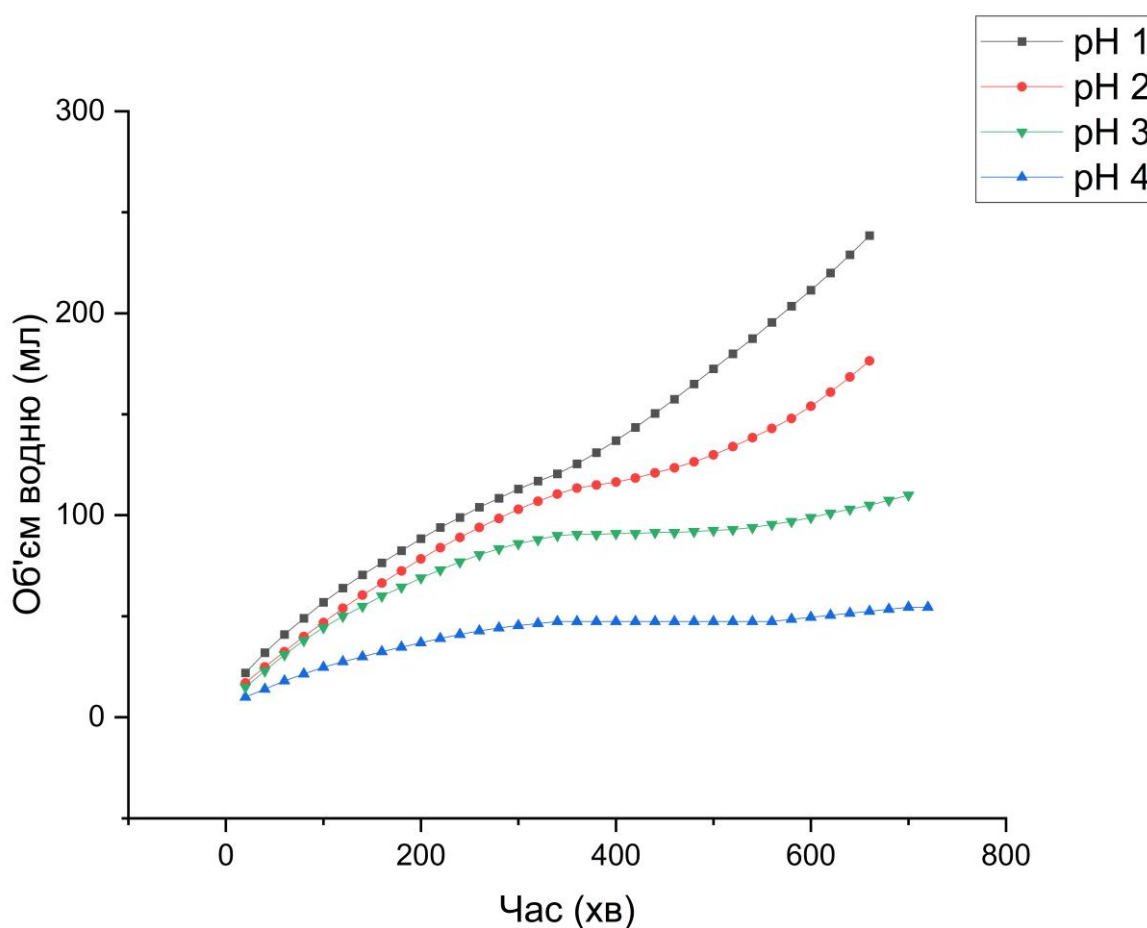


Рисунок 4.17 – Залежності накопиченого об'єму водню  $V_{H_2}(t)$  для стартових  $pH$  негативного електроліту 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 під час циклу.

Залежності  $V_{H_2}(t)$ , наведені на рис. 4.17, показують монотонне зменшення кількості водню зі збільшенням стартового  $pH$ . Наприкінці 6-годинного заряду

об'єм водню становив 125,5 мл для  $pH = 1,0$ , 113,5 мл для  $pH = 2,0$ , 90,5 мл для  $pH = 3,0$  та 47,5 мл для  $pH = 4,0$ . Після завершення повного циклу кінцеві об'єми становили відповідно 238,5; 176,5; 110,0 та 54,5 мл. Отже, підвищення стартового  $pH$  від 1,0 до 4,0 зменшує сумарний об'єм зареєстрованого водню приблизно у 4,4 рази.

Таблиця 4.16 – Розподіл зареєстрованого водню між зарядом і розрядом.

| Стартовий $pH$ | $V_{H_2}^{ch}$ , мл | $V_{H_2}^{dis}$ , мл | Частка $V_{H_2}^{dis}$ , % | Середня швидкість на заряді, мл/хв | Середня швидкість на розряді, мл/хв |
|----------------|---------------------|----------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1,0            | 125,5               | 113,0                | 47,38                      | 0,349                              | 0,377                               |
| 2,0            | 113,5               | 63,0                 | 35,69                      | 0,315                              | 0,210                               |
| 3,0            | 90,5                | 19,5                 | 17,73                      | 0,251                              | 0,057                               |
| 4,0            | 47,5                | 7,0                  | 12,84                      | 0,132                              | 0,019                               |

За даними табл. 4.16, зі зростанням стартового  $pH$  зменшується не лише сумарний об'єм водню, але й частка газу, зареєстрованого під час розряду. При  $pH = 1,0$  на стадію розряду припадає 47,38 % усього водню, тоді як при  $pH = 4,0$  цей показник становить лише 12,84 %. Така залежність свідчить, що низький  $pH$  посилює не тільки електрохімічне виділення водню під час заряду, але й процеси, які супроводжуються виходом газу під час розряду.

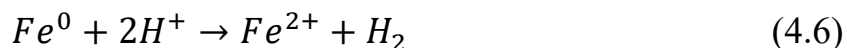
Під час заряду негативний електрод працює в катодному режимі, тому разом із цільовим осадженням заліза може перебігати побічна реакція відновлення протонів:



Зменшення  $V_{H_2}^{ch}$  зі 125,5 мл при  $pH = 1,0$  до 47,5 мл при  $pH = 4,0$  узгоджується зі зниженням активності протонів у менш кислих умовах. Це

пояснює зростання  $CE$  при підвищенні стартового  $pH$ , зафіксоване у підрозділах 4.2.4-4.2.7.

Водень, що реєструється під час розряду, імовірно, значною мірою пов'язаний із хімічною корозією металевого заліза, осадженого на стадії заряду:



Це припущення узгоджується з різким зменшенням  $V_{H_2}^{dis}$  зі збільшенням  $pH$ : від 113,0 мл при  $pH = 1,0$  до 7,0 мл при  $pH = 4,0$ . Крім того, частка водню, зареєстрованого під час розряду, також монотонно зменшується від 47,38 до 12,84 %. Водночас ці дані самі по собі не виключають додаткових внесків, зокрема дегазації розчиненого водню або вивільнення бульбашок із пористої структури електрода.

Таким чином, результати газометрії пояснюють одну з причин зростання  $CE$  при підвищенні стартового  $pH$ : менш кислі умови зменшують інтенсивність виділення водню як під час заряду, так і в інтервалі розряду. Водночас ці результати доповнюють висновки циклічних випробувань: підвищення стартового  $pH$  зменшує кулонівські втрати, але без керування кислотністю воно прискорює перехід системи до області високого  $pH$ , де домінують осадоутворення, зростання опору та деградація  $VE$ .

#### Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що стартовий  $pH$  негативного електроліту суттєво впливає на баланс між кулонівськими та вольтаїчними втратами в AIFB. Підвищення початкового  $pH$  зменшує інтенсивність виділення водню та підвищує  $CE$ , однак не забезпечує стабільної роботи комірки впродовж серії циклів.
2. Показано, що основною причиною деградації енергетичних характеристик без регенерації є не зниження  $CE$ , а різке падіння  $VE$ . У всіх досліджених режимах  $CE$  зростає або залишається високою, тоді як  $VE$  після досягнення

критичного стану електроліту швидко зменшується, що призводить до падіння  $RTE$ .

3. Встановлено, що під час циклічної роботи без керування кислотністю відбувається міжцикловий дрейф  $pH$  у бік менш кислих значень. Критичним фактором є не лише максимальне значення  $pH$ , а тривалість перебування електроліту в зоні підвищеного  $pH$ , де посилюються процеси гідролізу іонів заліза та формування малорозчинних продуктів.
4. За даними EIS підтверджено, що перехід до деградаційного режиму супроводжується зростанням омичного опору  $R_{\Omega}$  та поляризаційної складової імпедансу. Це узгоджується з погіршенням вольтаїчних профілів, зниженням  $VE$  та візуально зафіксованим утворенням відкладень на елементах комірки.
5. Кількісне визначення об'єму водню показало, що підвищення стартового  $pH$  від 1,0 до 4,0 зменшує сумарний об'єм зареєстрованого водню приблизно у 4,4 рази. Водночас частка водню, що виходить під час розряду, також зменшується, що узгоджується з припущенням про корозію осажденного заліза в кислому середовищі.
6. Доведено, що вибір лише стартового  $pH$  не дозволяє одночасно забезпечити високу кулонівську ефективність і довготривалу вольтаїчну стабільність. Низький  $pH$  посилює виділення водню, тоді як високий  $pH$  прискорює осадоутворення та зростання внутрішніх втрат. Отже, стабільна робота AIFB потребує активного керування кислотністю електролітів за допомогою системи регенерації.

## РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЇ КОМІРКИ Fe/H<sub>2</sub> ДЛЯ СИСТЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІТІВ AIFB

У розділі 4 встановлено, що під час циклічної роботи AIFB без активного керування станом електролітів відбувається дрейф  $pH$  негативного електроліту, зростання омичного опору  $R_{\Omega}$ , посилення поляризаційних втрат і зниження  $VE$ . Ці результати показують, що система регенерації має розглядатися не як допоміжний вузол, а як функціонально необхідна підсистема стабілізації електрохімічного стану акумулятора. У цьому розділі наведено розробку регенеративної комірки Fe/H<sub>2</sub>, вибір її ключових компонентів, встановлення механізму деградації та спосіб підвищення довготривалої стабільності за рахунок TEOS-модифікації мембрани.

### 5.1. Постановка задачі стабілізації роботи AIFB засобами регенерації

Результати попереднього розділу показали, що робота AIFB обмежується двома протилежними факторами. За надмірно низького  $pH$  зростають кулонівські втрати через побічне виділення водню, тоді як перехід до діапазону  $pH = 4,0 - 4,5$  сприяє гідролізу іонів заліза, утворенню малорозчинних продуктів, блокуванню пористої структури електродів і зростанню внутрішнього опору.

На основі отриманих експериментальних даних найбільш доцільним робочим вікном для негативного електроліту визначено діапазон  $pH = 3 - 4$ , у якому досягається компроміс між пригніченням побічного газовиділення та запобіганням осадоутворенню. Тому задача регенерації полягає в підтриманні кислотності електроліту в цьому діапазоні, мінімізації часу перебування системи

при  $pH > 4$  та обмеженні деградаційних процесів, що проявляються у зростанні  $R_{\Omega}$  і зниженні  $VE$ .

Основними параметрами контролю для такої системи є поточне значення  $pH_{neg}(t)$ , швидкість зміни  $dpH/dt$ , динаміка омичного опору  $R_{\Omega}(t)$ , ступінь перетворення  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  та середня робоча напруга регенеративної комірки.

### 5.2.1. Вибір оптимального каталітичного шару водневого електрода

Одним із ключових елементів регенеративної комірки  $Fe/H_2$  є газодифузійний електрод із Pt-вмісним каталітичним шаром. Для вибору оптимального Pt-навантаження порівнювали три комерційні GDE з навантаженням 0,1; 0,2 та 0,5 мг/см<sup>2</sup>. Метою було визначити мінімальне навантаження Pt, яке забезпечує достатню швидкість реакції окиснення водню без надмірного зростання матеріаломісткості електрода.

Первинну оцінку водневих електродів виконували методом циклічної вольтамперометрії у фоновому електроліті 0,5 М  $H_2SO_4$ . Електрохімічно активну площу поверхні Pt визначали за зарядом адсорбції-десорбції водню в області  $H_{upd}$ . Зі збільшенням Pt-навантаження зростала сумарна доступна активна поверхня каталізатора (рис. 5.1, табл. 5.1). Для електрода з навантаженням 0,2 мг/см<sup>2</sup> геометрично нормована  $ECSA_{geo}$  була в 1,6 раза більшою, ніж для 0,1 мг/см<sup>2</sup>, тоді як для 0,5 мг/см<sup>2</sup> вона зростала у 3,16 раза відносно базового зразка.

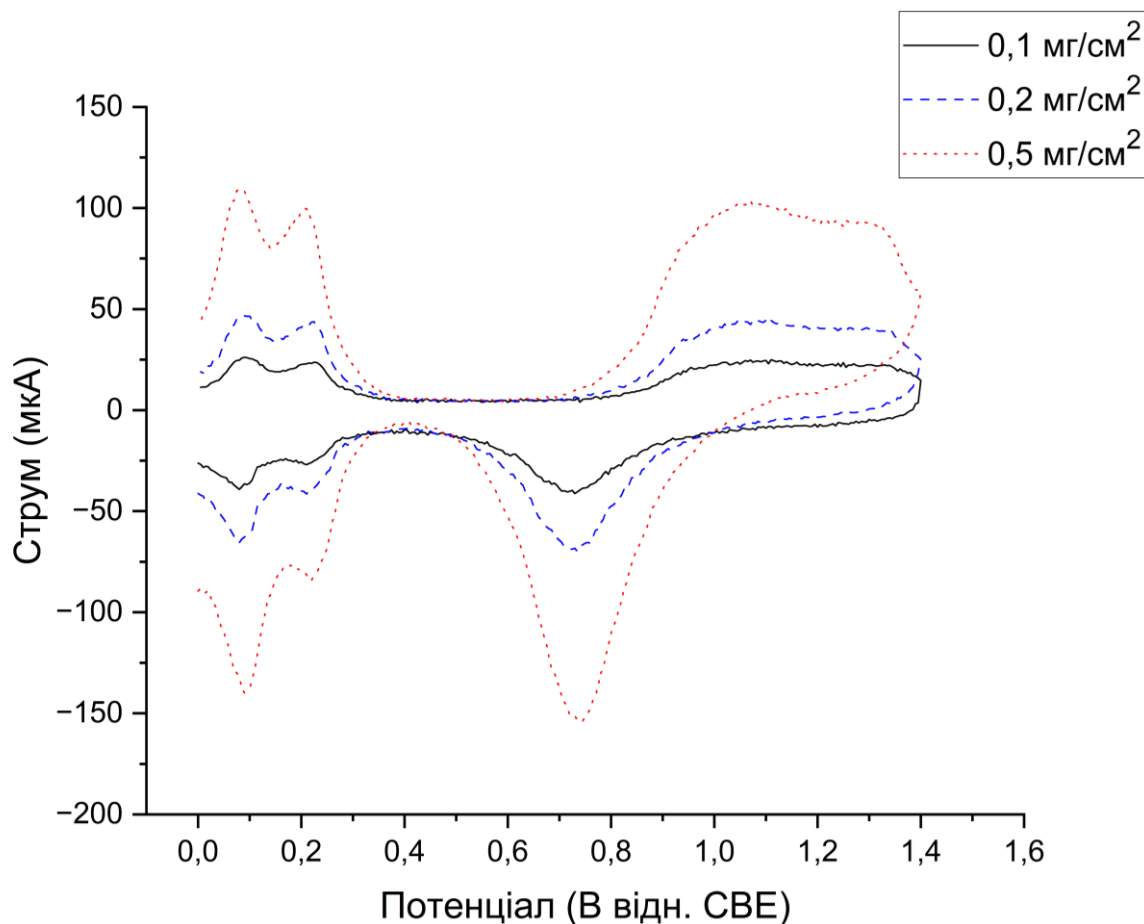


Рисунок 5.1 – Циклічні вольтамперограми газодифузійних електродів із навантаженням Pt 0.1, 0.2 та 0.5 мг/см<sup>2</sup> у 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Подальше порівняння виконували у складі повної регенеративної комірки за однакових умов: мембрана Nafion 115, густина струму 100 мА/см<sup>2</sup>, тривалість тесту 4 години. Комірка працювала в режимі паливного елемента, тому критерієм ефективності була вища напруга за сталого навантаження.

Таблиця - 5.1. Порівняльна оцінка газодифузійних електродів із різним навантаженням Pt

| Pt-<br>навантаже<br>ння,<br>мг/см <sup>2</sup> | Абсолютн<br>ий заряд<br>$Q_H$ , мкКл | ЕССА,<br>см <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> | Питома<br>ЕССА <sub>geo</sub> ,<br>см <sup>2</sup> <sub>Pt</sub> /<br>см <sup>2</sup> <sub>geo</sub> | Питома<br>ЕССА <sub>mass</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г <sub>Pt</sub> | Середня<br>напруга<br>комірки в<br>гальваност<br>атичному<br>режимі, В | Приріст<br>напруги<br>відносно<br>0,1 мг/см <sup>2</sup> ,<br>мВ |
|------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 0,1                                            | 399                                  | 1,90                                   | 5,94                                                                                                 | 5,94                                                                | 0,386                                                                  | 0                                                                |
| 0,2                                            | 644                                  | 3,07                                   | 9,59                                                                                                 | 4,79                                                                | 0,601                                                                  | +215                                                             |
| 0,5                                            | 1262                                 | 6,01                                   | 18,78                                                                                                | 3,76                                                                | 0,617                                                                  | +232                                                             |

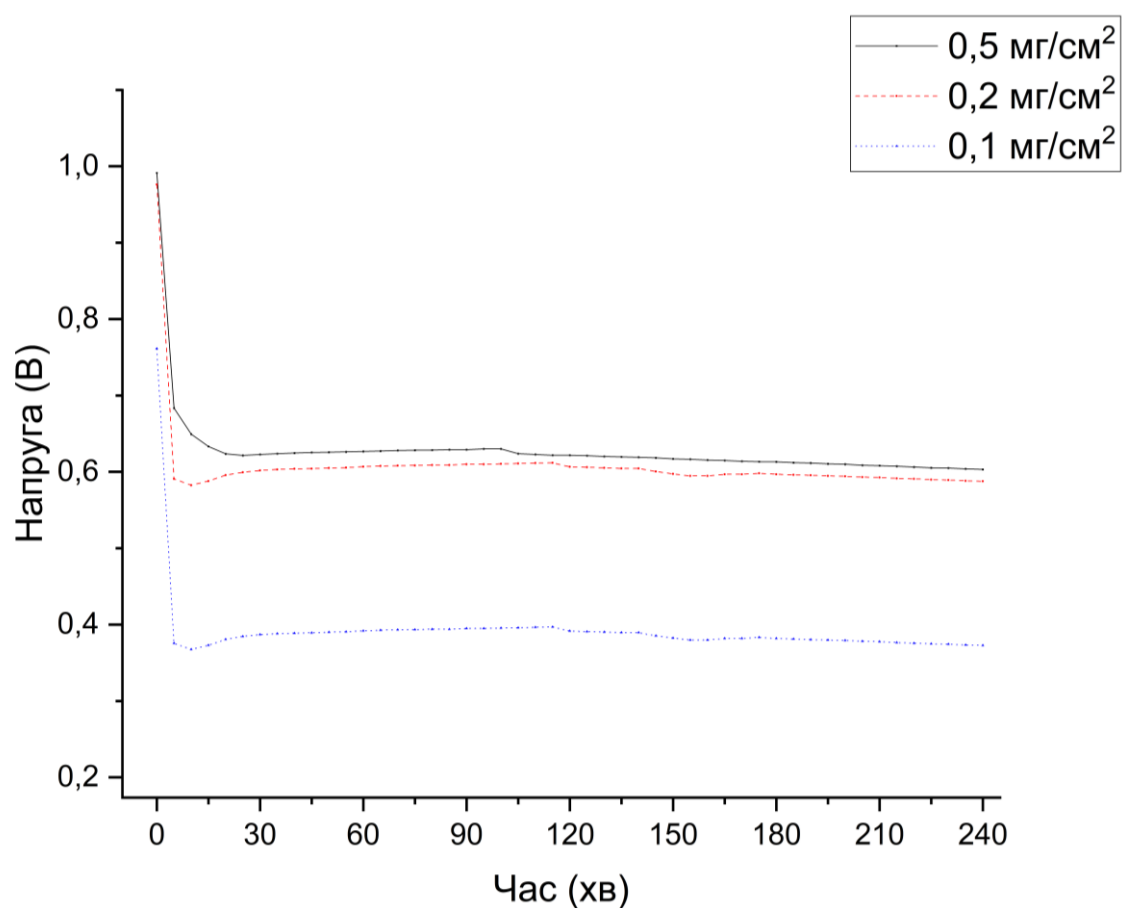


Рисунок 5.2 — Зміна напруги регенеративної комірки з газодифузійними електродами різного Pt-навантаження в гальваностатичному режимі при 100 мА/см<sup>2</sup>

Перехід від 0,1 до 0,2 мг/см<sup>2</sup> забезпечив суттєве підвищення середньої напруги комірки з 0,386 до 0,601 В. Подальше збільшення навантаження до 0,5 мг/см<sup>2</sup> дало лише незначний приріст — до 0,617 В. Отже, збільшення Pt-навантаження понад 0,2 мг/см<sup>2</sup> не супроводжується пропорційним покращенням характеристик повної комірки, оскільки після цього рівня визначальними стають не лише кінетика окиснення водню, а й омичні та концентраційні втрати.

Таким чином, GDE з навантаженням Pt 0,2 мг/см<sup>2</sup> обрано як оптимальний варіант для базової конфігурації регенеративної комірки. Він забезпечує суттєве покращення робочої напруги порівняно з 0,1 мг/см<sup>2</sup>, але не потребує надмірного збільшення кількості дорогоцінного металу, як у випадку 0,5 мг/см<sup>2</sup>.

Такий висновок є важливим для подальшої логіки дослідження, оскільки свідчить, що після оптимізації водневого електрода основні резерви підвищення характеристик регенеративної комірки слід шукати не в подальшому нарощуванні Pt-навантаження, а в зменшенні омичних втрат на мембрані та покращенні кінетики і масопереносу на електроді позитивного електроліту. Саме тому наступним етапом роботи стало порівняння мембран різної товщини.

#### 5.2.2. Порівняння мембран Nafion різної товщини та вибір базової мембрани регенеративної комірки

Після вибору каталітичного шару водневого електрода було проведено порівняння мембран Nafion 211, Nafion 212 та Nafion 115 у складі регенеративної комірки Fe/H<sub>2</sub>. Мембрана в цій системі виконує дві функції: забезпечує протонний транспорт і водночас обмежує небажаний перенос компонентів електроліту до простору водневого електрода. Тому її вибір є компромісом між низькими омичними втратами та достатніми бар'єрними властивостями.

Короткотривалі чотиригодинні тести показали, що тонші мембрани Nafion 211 та Nafion 212 забезпечують вищу початкову напругу комірки, ніж Nafion 115, що узгоджується з їхнім нижчим іонним опором. Однак вони характеризуються

значно швидшим падінням напруги. Для Nafion 211 напруга зменшувалася від 0,613 до 0,365 В, для Nafion 212 — від 0,598 до 0,435 В, тоді як для Nafion 115 падіння становило лише 60 мВ: від 0,567 до 0,507 В (рис. 5.3).

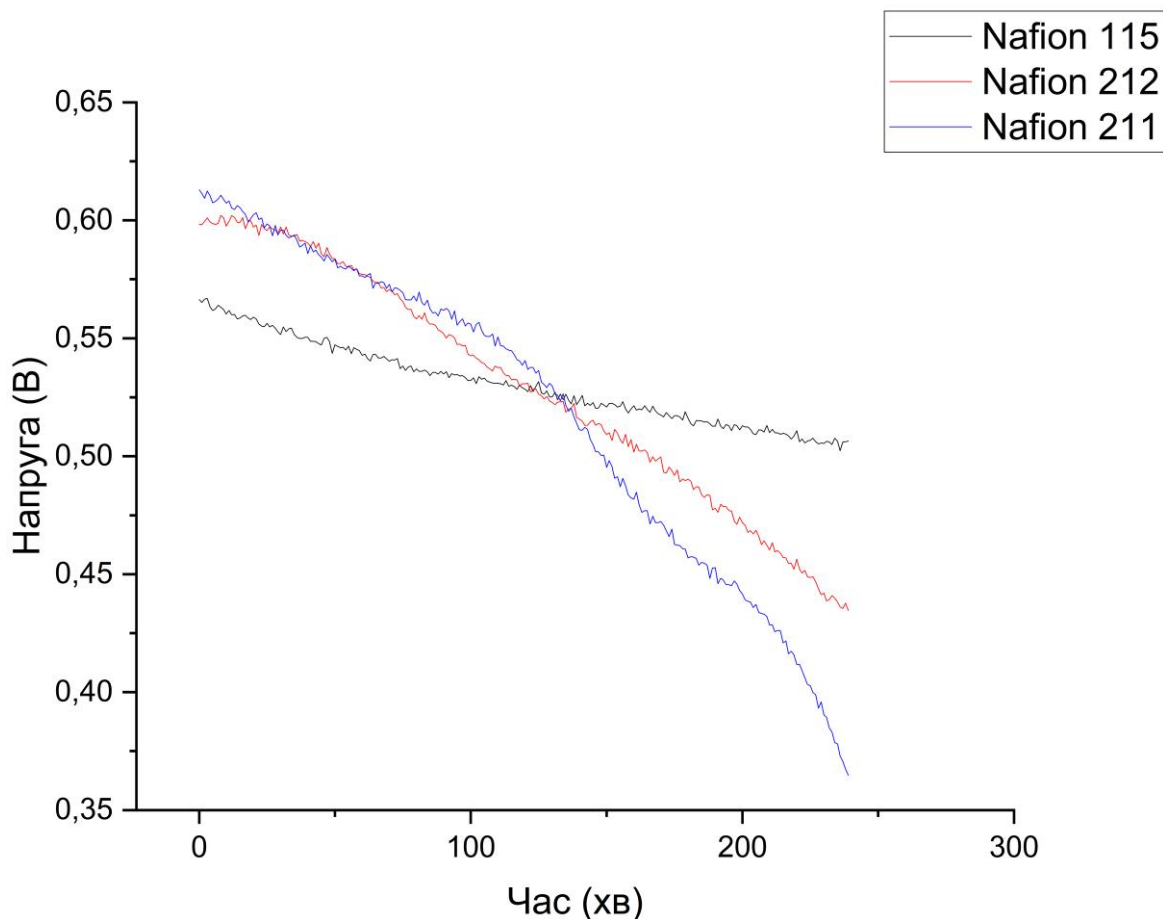


Рисунок 5.3 – Зміна напруги регенеративної комірки з мембранами Nafion 211, Nafion 212 та Nafion 115 упродовж 4-годинного тесту в гальваностатичному режимі  $100 \text{ mA/cm}^2$

Довготривалі випробування до досягнення напруги відсічки 0,2 В підтвердили цю закономірність. Комірка з Nafion 211 досягала граничної напруги приблизно через 5,58 год, з Nafion 212 — через 7,18 год, тоді як з Nafion 115 — лише через 9,97 год (рис. 5.4). Отже, зменшення товщини мембрани дає початковий виграш у нарузі, але суттєво скорочує тривалість стабільної роботи.

Встановлений характер деградації не може бути пов'язаний із випаданням осадів гідроксидів заліза в позитивному електроліті, оскільки дослідження

проводили за значень рН позитивного електроліту близько 0,6, де утворення малорозчинних сполук заліза є малоімовірним. За таких умов більш імовірною причиною прискореного падіння напруги при використанні тонших мембран є деградація каталітичного шару водневого електрода, зумовлена кросовером компонентів електроліту через мембрану. Інакше кажучи, зменшення товщини мембрани знижує омичні втрати, але водночас критично погіршує її бар'єрні властивості, що прискорює втрату активності платиновмісного каталізатора.

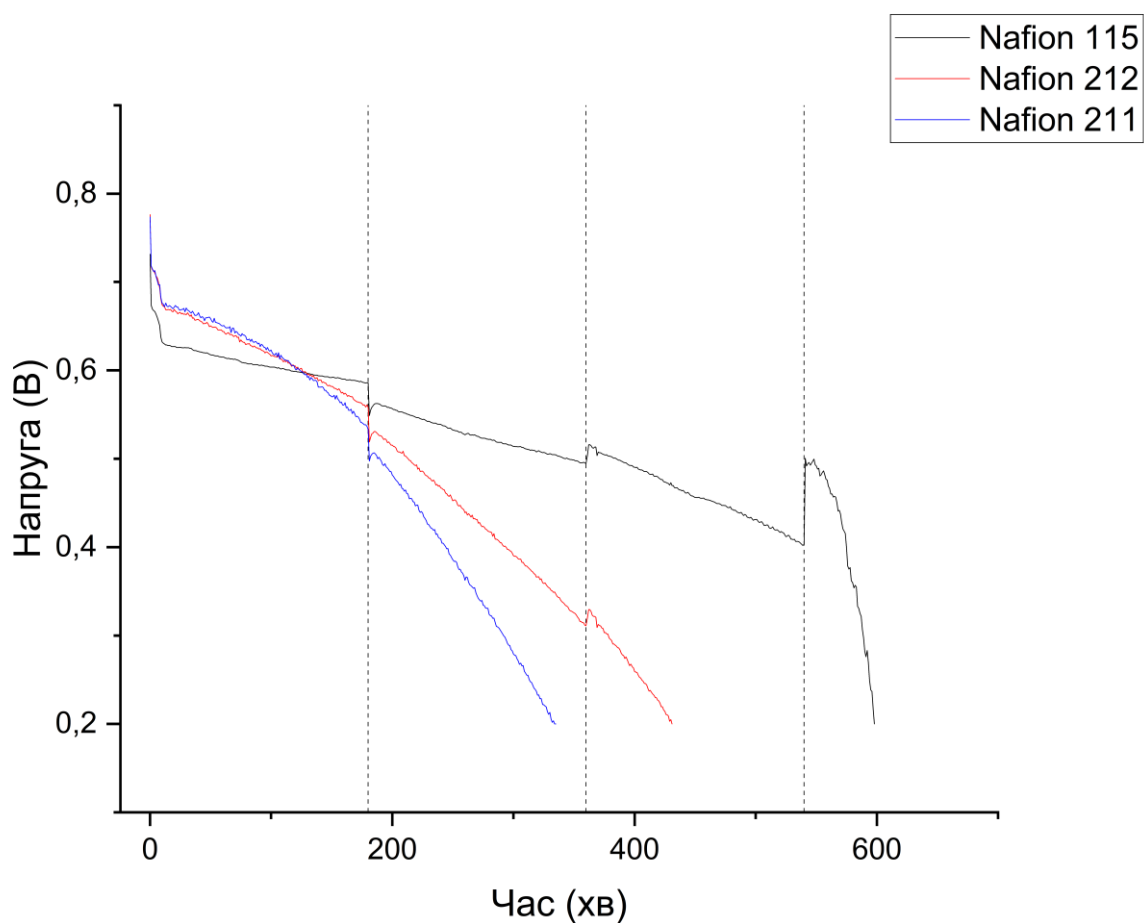


Рисунок 5.4 – Довготривала стабільність регенеративної комірки з мембранами Nafion 211, Nafion 212 та Nafion 115 до досягнення напруги відсічки 0.2 В.

Таким чином, Nafion 115 обрано як базову комерційну мембрану для подальших досліджень. Незважаючи на дещо нижчу початкову напругу, вона забезпечує найвищу стабільність у короткотривалих і довготривалих тестах.

### 5.2.3. Оцінка деградації каталітичного шару за зміною електрохімічно активної площі поверхні Pt

Для перевірки гіпотези про деградацію водневого електрода було порівняно електрохімічно активну площу поверхні Pt до та після роботи регенеративної комірки. Оцінку *ECSA* виконували методом циклічної вольтамперометрії у 0,5 М  $H_2SO_4$  за зарядом адсорбції-десорбції водню в області  $H_{upd}$ .

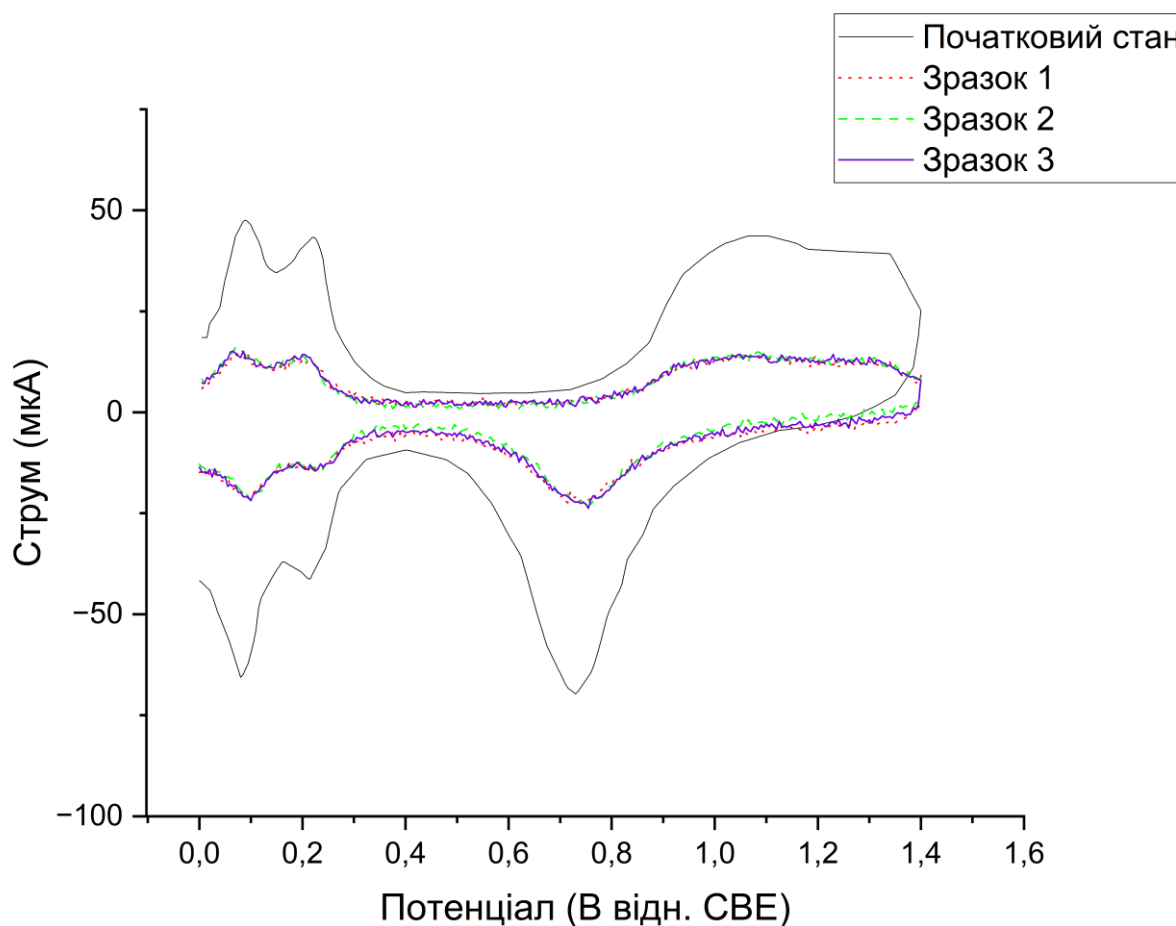


Рисунок 5.5 – Циклічні вольтамперограми водневого електрода в початковому стані та після роботи регенеративної комірки в контурі регенерації позитивного електроліту.

Після експлуатації регенеративної комірки інтенсивність піків адсорбції-десорбції водню різко зменшується, а вольтамперограма набуває згладженого вигляду (рис. 5.5). Це свідчить про суттєве зниження кількості електрохімічно

доступних Pt-центрів. Відтворюваність цього ефекту підтверджено для трьох незалежних зразків після роботи комірки (рис. 5.6).

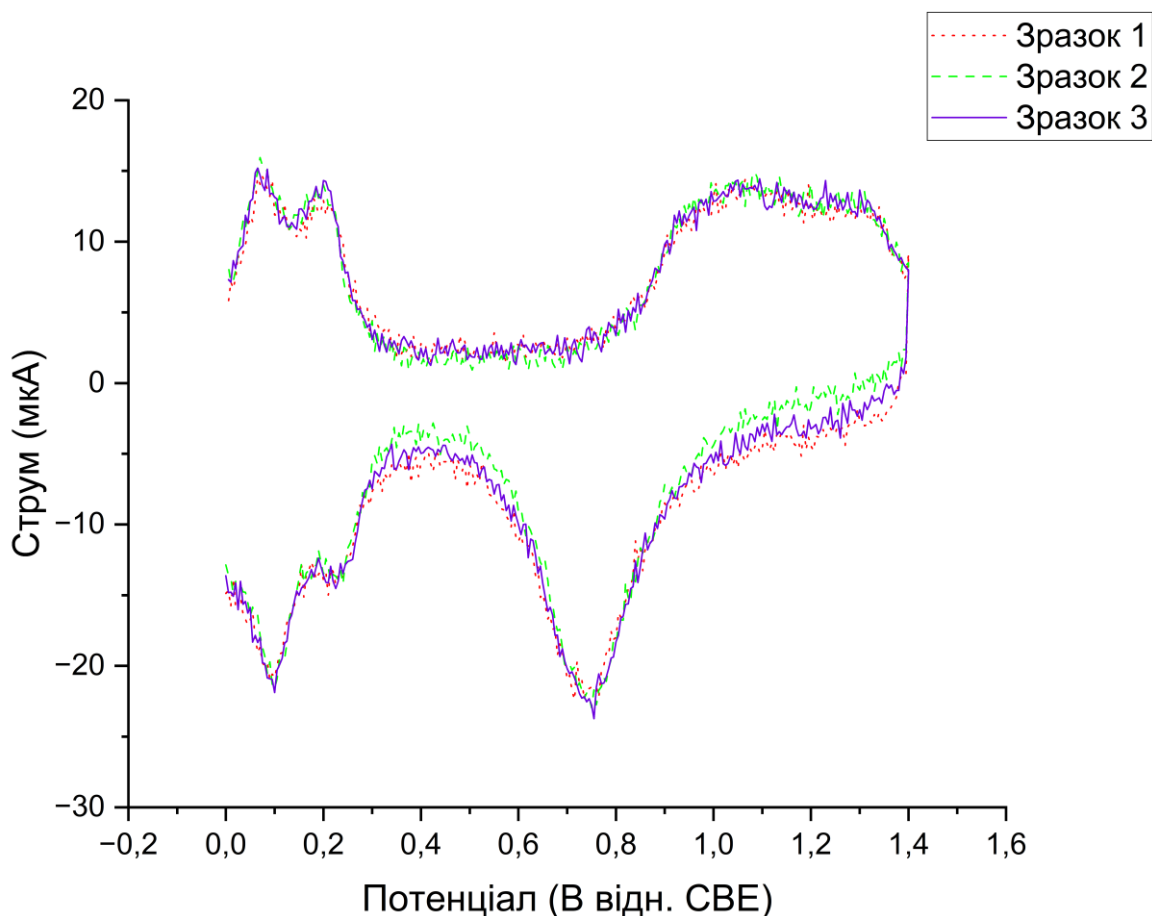


Рисунок 5.6 – Циклічні вольтамперограми трьох деградованих зразків водневого електрода після роботи регенеративної комірки.

За результатами інтегрування області  $H_{upd}$  встановлено, що після роботи комірки зберігається лише близько 29-33 % від початкової  $ECSA$ , тобто втрата активної площі Pt становить 67-71 %. Якщо вихідне значення для базового електрода становило  $3,07 \text{ cm}^2$ , то після експлуатації воно зменшувалося приблизно до  $0,9-1,0 \text{ cm}^2$ .

Оскільки позитивний електроліт мав кисле середовище, найбільш імовірною причиною втрати  $ECSA$  є не осадоутворення, а пасивація або отруєння Pt-центрів компонентами, що проникають крізь мембрану з боку позитивного електроліту. Цей механізм узгоджується з двома незалежними спостереженнями:

швидшою деградацією комірок із тоншими мембранами та істотним зменшенням *ECSA* після роботи.

Отже, довготривала нестабільність регенеративної комірки визначається не лише омичними втратами, а й деградацією каталітичного шару водневого електрода. Це обґрунтовує необхідність зменшення кросоверу компонентів позитивного електроліту до простору водневого електрода.

### 5.3. Модифікація мембрани шаром $\text{SiO}_2$ , сформованим із TEOS

Результати попередніх підрозділів показали, що основним напрямом підвищення стабільності регенеративної комірки має бути обмеження кросоверу компонентів позитивного електроліту до простору водневого електрода. Для цього запропоновано модифікацію мембрани Nafion неорганічним шаром  $\text{SiO}_2$ , сформованим із використанням тетраетоксисилану TEOS.

Мікроструктурний аналіз модифікованої мембрани показав формування однорідного поверхневого шару без виражених дефектів і розривів. SEM-зображення демонструють рівномірну морфологію поверхні, а EDX-аналіз підтверджує гомогенний розподіл Si по площі мембрани (рис. 5.7). Це свідчить про контрольований характер модифікації та формування силікатної нанофази. Детальні EDX-спектри та результати кількісного елементного аналізу для досліджених ділянок наведено в додатку А. Ці дані додатково підтверджують формування на поверхні мембрани силікатної нанофази.

Таким чином, TEOS-модифікацію мембрани слід розглядати не як допоміжне технологічне вдосконалення, а як рішення, спрямоване на розв'язання конкретної причини деградації регенеративної комірки, а саме кросоверу  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та супутніх аніонів до простору водневого електрода.

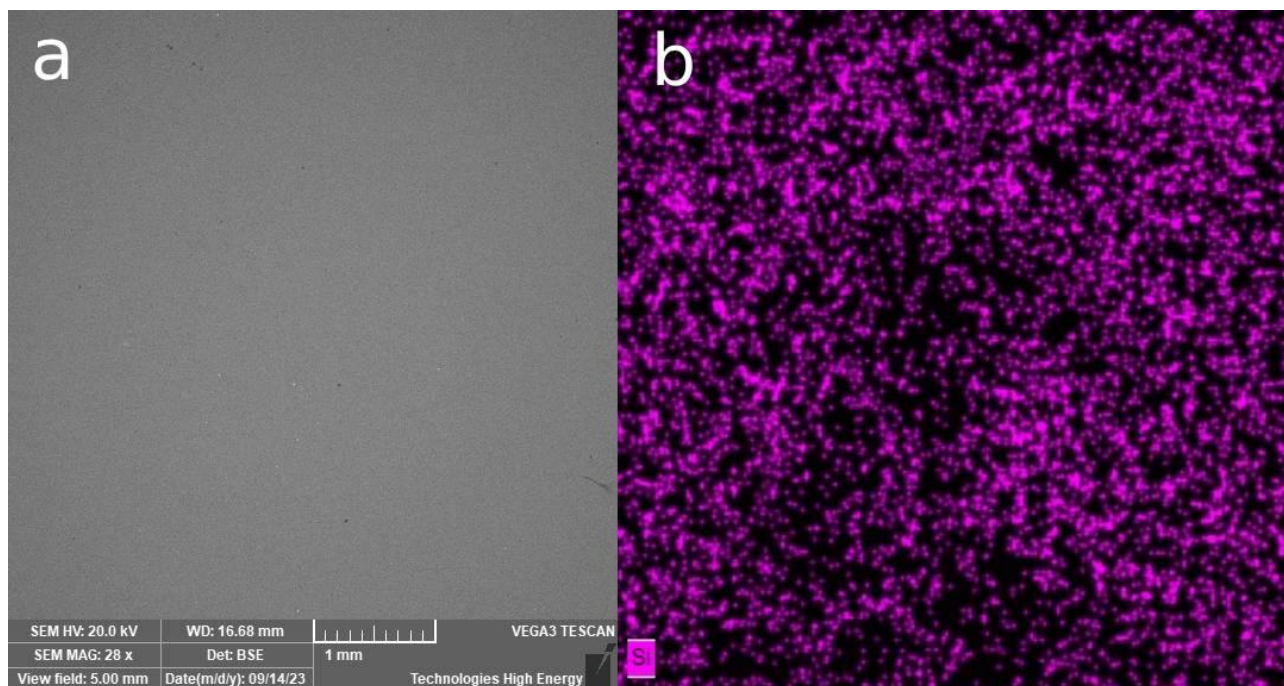


Рисунок 5.7 – а - SEM-мікрофотографія поверхні мембрани Nafion, модифікованої наночаром діоксиду кремнію  $SiO_2$ ; б - аналіз просторового розподілу елементів методом EDX.

#### 5.4. Вплив TEOS-модифікації мембрани на робочі характеристики та циклічну стабільність регенеративної комірки

Для оцінки впливу TEOS-модифікації на робочі характеристики проведено порівняльні випробування регенеративних комірок із немодифікованою та модифікованою мембранами Nafion 115. Циклічну стабільність оцінювали під час послідовної регенерації позитивного електроліту від 0,3 М  $FeCl_3$  до 0,15 М  $FeCl_3$ , що відповідало регенерації 10 % ємності позитивного електроліту.

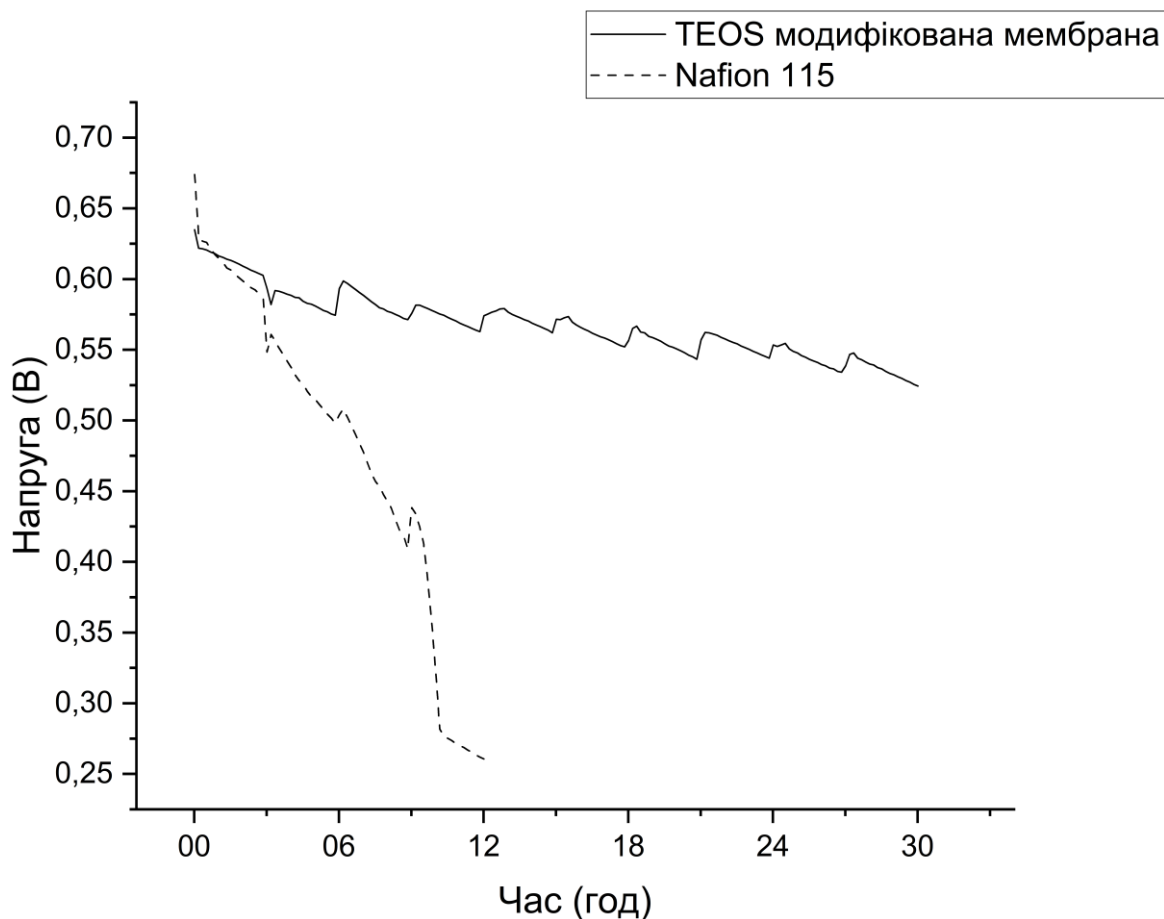


Рисунок 5.8 – Порівняння циклічної стабільності напруги регенеративної комірки з не модифікованою та TEOS-модифікованою мембранами Nafion.

Комірка з не модифікованою Nafion 115 зберігала стабільну роботу лише протягом перших трьох послідовних циклів, після чого напруга різко знижувалася. Натомість комірка з TEOS-модифікованою мембраною зберігала стабільний профіль напруги впродовж 10 послідовних циклів (рис. 5.8). Отже, модифікація забезпечила подовження ресурсу роботи щонайменше втричі.

Такий результат свідчить, що силікатна нанофаза не погіршує робочі характеристики регенеративної комірки, а навпаки — зменшує швидкість її деградації. Імовірною причиною є поєднання достатньої протонної провідності з покращеними бар'єрними властивостями щодо перенесення компонентів електроліту до водневого електрода.

### 5.5. Вплив TEOS-модифікації мембрани на збереження електрохімічно активної площі поверхні Pt-каталізатора

Для встановлення механізму стабілізуючої дії TEOS-модифікації порівнювали *ECSA* Pt/C-каталізатора до та після роботи комірки з немодифікованою та модифікованою мембранами Nafion 115. Оцінювання проводили методом циклічної вольтамперометрії за областю адсорбції-десорбції водню.

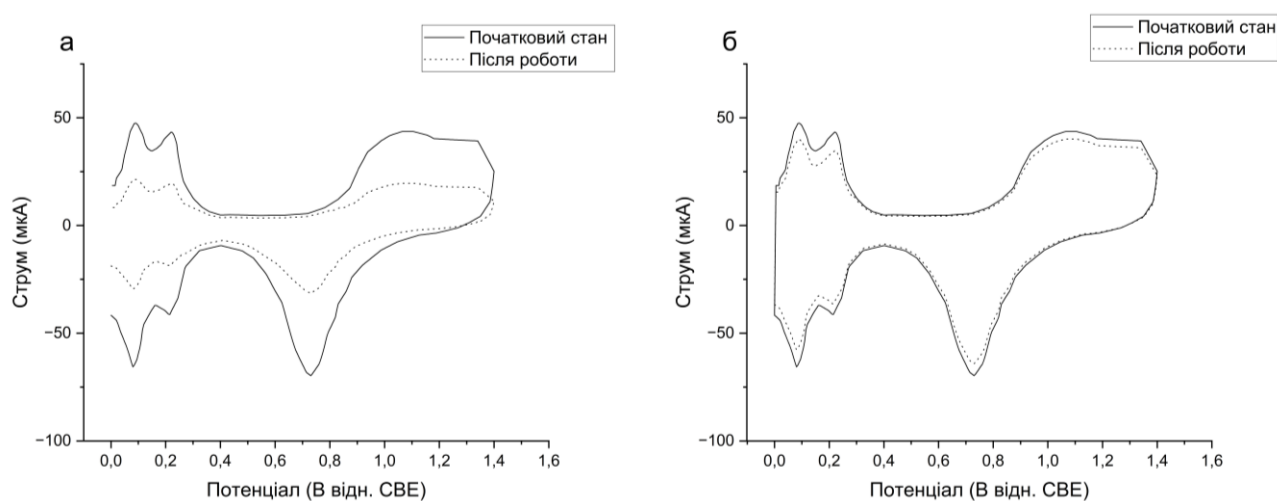


Рисунок 5.9 – Циклічні вольтамперограми Pt/C-каталізатора до та після роботи регенеративної комірки з немодифікованою Nafion N115 (а) та TEOS-модифікованою мембраною (б).

Для комірки з немодифікованою мембраною після експлуатації спостерігається різке зменшення струмового відгуку в області  $H_{upd}$ , що відповідає суттєвій втраті електрохімічно активної площі Pt. У випадку TEOS-модифікованої мембрани зміни вольтамперограми є значно менш вираженими, а форма кривої в області  $H_{upd}$  залишається ближчою до вихідної.

Це свідчить, що TEOS-модифікація сприяє збереженню активних центрів Pt/C-каталізатора під час роботи регенеративної комірки. Найімовірніше, сформований кремнеземний шар зменшує проникність мембрани щодо  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $Cl^-$ , але не блокує цільовий протонний транспорт. Унаслідок цього

зменшується імовірність пасивації Pt-центрів і сповільнюється деградація водневого електрода.

Отже, підвищення циклічної стабільності комірки з TEOS-модифікованою мембраною безпосередньо пов'язане зі збереженням *ECSA* платиного каталізатора.

### 5.6. Довготривала стабільність регенеративної комірки з TEOS-модифікованою мембраною

Завершальним етапом оцінювання TEOS-модифікації стало довготривале випробування регенеративної комірки в режимі повторного циклювання. Було проведено 36 послідовних циклів тривалістю 4 години кожен, що відповідає сумарній тривалості випробування 144 години.

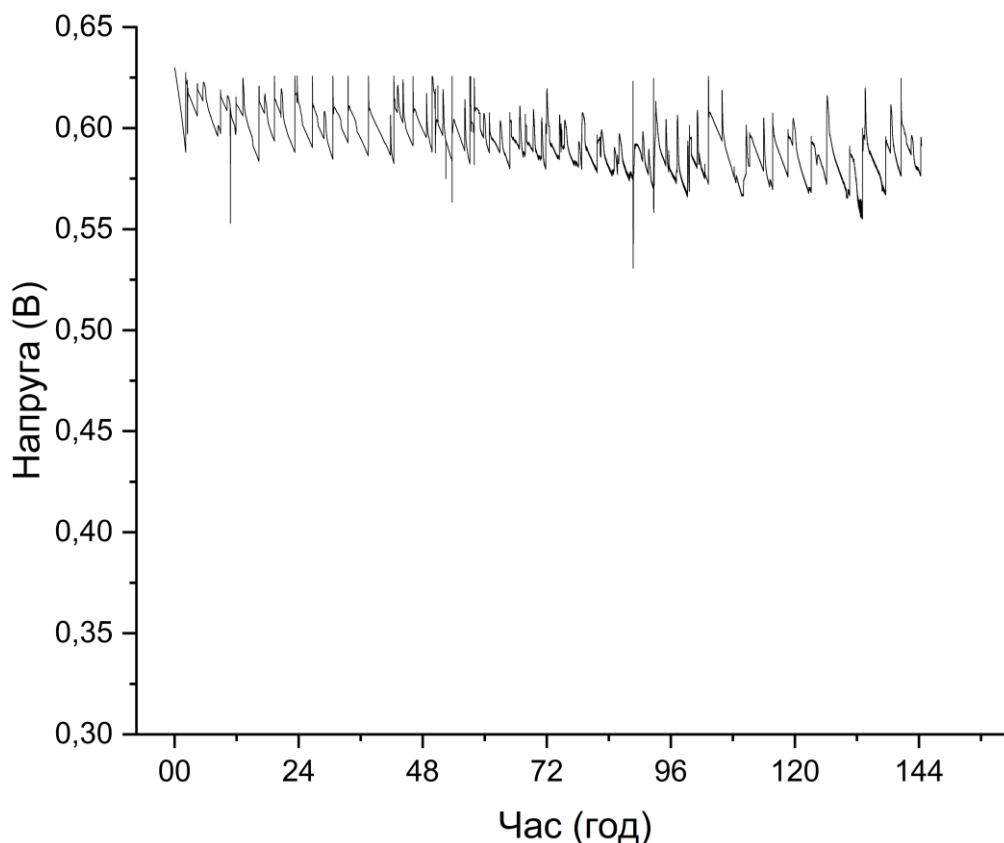


Рисунок 5.10 – Довготривала стабільність регенеративної комірки з TEOS-модифікованою мембраною упродовж 36 послідовних циклів по 4 години.

Результати показали, що регенеративна комірка з TEOS-модифікованою мембраною зберігає стабільний профіль напруги протягом усього періоду спостереження (рис. 5.10). У межах окремих циклів реєструються лише незначні коливання напруги, тоді як різкого падіння, характерного для немодифікованих мембран, не спостерігається.

Отриманий результат підтверджує, що ефект TEOS-модифікації не є короткочасним. Модифікована мембрана одночасно обмежує кросовер компонентів електроліту, сприяє збереженню активності Pt-каталізатора та забезпечує стабільну роботу регенеративної комірки в умовах багаторазового циклювання.

Таким чином, довготривале випробування протягом 144 годин підтвердило ефективність TEOS-модифікованої мембрани як рішення для підвищення ресурсу регенеративної комірки  $Fe/H_2$ .

## Висновки до розділу 5

1. Розроблено та експериментально обґрунтовано базову архітектуру регенеративної комірки  $Fe/H_2$  для підтримання електрохімічного балансу електролітів в залізо-залізному проточному акумуляторі (AIFB). Доведено, що ефективність і довготривала стабільність комірки визначаються комплексною взаємодією газодифузійного водневого електрода та іонообмінної мембрани.

2. За результатами скринінгу газодифузійних електродів (ГДЕ) із навантаженням  $Pt$  0.1, 0.2 та 0.5 мг/см<sup>2</sup> встановлено, що збільшення маси платини очікувано приводить до зростання сумарної електрохімічно активної площі поверхні  $ECSA$ . Водночас приріст робочої напруги регенеративної комірки при переході від 0.2 до 0.5 мг/см<sup>2</sup> є незначним 17 мВ, що свідчить про зміщення лімітуючої стадії процесу від кінетики окиснення водню до омичних та концентраційних обмежень системи. На цій підставі як оптимальний компроміс

між продуктивністю та матеріаломісткістю обрано ГДЕ з навантаженням  $Pt$  0.2 мг/см<sup>2</sup>.

3. На основі порівняння мембран різної товщини встановлено закономірність їхньої експлуатаційної поведінки в складі системи регенерації електролітів AIFB: класичний пріоритет високої протонної провідності (характерний для традиційних паливних елементів) у цьому випадку критично поступається необхідності забезпечення жорстких бар'єрних властивостей. Доведено, що використання тонких мембран призводить до швидкої деградації системи регенерації.

4. Доведено, що деградація регенеративної комірки зумовлена втратою активності водневого електрода. За допомогою циклічної вольтамперометрії встановлено зменшення  $ECSA$  платини на 67 – 71% після кількох годин експлуатації, що є наслідком отруєння каталітичних центрів іонами заліза, які проникають крізь мембрану (кросовер).

5. Для подолання виявленого механізму деградації запропоновано новий підхід — золь-гель модифікацію мембрани тетраетоксисиланом (TEOS). Обґрунтовано, що формування наночастинок  $SiO_2$  діє як специфічний бар'єр, який блокує кросовер іонів  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , проте зберігає високу протонну провідність полімерної матриці. Порівняльні циклічні випробування довели, що TEOS-модифікація істотно підвищує експлуатаційну стабільність системи. Ресурс безперебійної роботи комірки з модифікованою плівкою зріс більш ніж утричі порівняно з базовою немодифікованою мембраною. Цей ефект прямо корелює із збереженням  $ECSA$ , що підтверджує захисну роль шару  $SiO_2$ .

6. У довготривалому експерименті продемонстровано, що оптимізована регенеративна комірка з TEOS-модифікованою мембраною здатна зберігати стабільні робочі характеристики протягом 36 послідовних циклів по 4 години (загалом 144 години безперервної роботи). Це доводить, що запропонована модифікація є не локальним покращенням, а фундаментальним вирішенням проблеми довговічності системи регенерації.

7. Узагальнюючи, у розділі вирішено науково-практичне завдання стабілізації роботи регенеративної системи  $Fe/H_2$ . Отримані результати створюють надійне підґрунтя для переходу до фінального етапу роботи — інтеграції розробленої стабільної системи регенерації у систему акумулювання на основі залізо-залізного проточного акумулятору.

## РОЗДІЛ 6. ІНТЕГРАЦІЯ СИСТЕМИ РЕГЕНЕРАЦІЇ В СИСТЕМУ АКУМУЛЮВАННЯ ТА СТАБІЛІЗАЦІЯ ЇЇ РОБОТИ

### 6.1. Постановка задачі інтеграції системи регенерації в AIFB

Однією з ключових причин зниження стабільності роботи залізо-залізного проточного акумулятора є поступове порушення кислотно-основного та речовинного балансу електролітів у процесі тривалого циклування. Під час роботи системи без зовнішнього керування станом електролітів у негативному та позитивному контурах відбуваються зміни  $pH$ , накопичення дисбалансу між формами заліза та погіршення енергетичних характеристик батареї. Наслідком цього є поступове зниження вольтаїчної ефективності  $VE$ , погіршення стабільності зарядно-розрядної поведінки та обмеження тривалості безперервної циклічної роботи.

У попередніх розділах дисертації було показано, що основним дестабілізуючим чинником для AIFB є не лише перебіг побічних електродних реакцій, але й пов'язане з ними зміщення кислотності електролітів і порушення співвідношення між окисненою та відновленою формами заліза. При цьому локальне або загальне підвищення  $pH$  негативного електроліту створює умови для осадоутворення, зростання поляризаційних втрат та прискорення деградації робочих характеристик системи.

У зв'язку з цим метою даного розділу є дослідження системного ефекту інтеграції регенеративної комірки в систему акумулювання енергії на основі залізо-залізного проточного акумулятору та встановлення її впливу на стабілізацію роботи акумулятора в умовах циклічної роботи. Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі основні завдання: розробити схему включення регенеративної комірки в гідравлічний контур батареї; визначити режим її роботи в процесі циклування; оцінити вплив інтегрованої регенерації на

профілі  $pH$  позитивного та негативного електролітів; проаналізувати зміну зарядно-розрядних характеристик AIFB, зокрема  $CE$ ,  $VE$  та  $RTE$ ; а також встановити, як інтеграція системи регенерації позначається на зміні концентрацій форм заліза та на ступені накопичення речовинного дисбалансу в електролітах.

Концептуально інтеграція системи регенерації передбачає пропускання частини позитивного електроліту з основного контуру AIFB, його через регенеративну комірку та повернення в загальний резервуар після електрохімічного перетворення. Такий підхід дає змогу поєднати роботу основної батареї та допоміжної комірки регенерації в єдину функціональну систему, у якій регенератор виконує роль засобу корекції кислотно-основного стану та редокс-складу електроліту без зупинки основного циклу роботи батареї.

Отже, у розділі 6 регенеративна комірка розглядається вже не як окремий лабораторний об'єкт, а як складова інтегрованої електрохімічної системи. Саме такий підхід дає можливість перейти від аналізу локальної працездатності окремого вузла до оцінки його реального внеску в підвищення циклічної стабільності, ефективності та керованості AIFB у цілому.

## **6.2. Схема інтеграції системи регенерації та методика системних випробувань**

Для оцінювання впливу електрохімічної регенерації на роботу залізо-залізного проточного акумулятора було реалізовано інтегровану лабораторну схему, у якій регенеративну комірку  $Fe/H_2$  включали безпосередньо до контуру позитивного електроліту AIFB. Такий підхід дав змогу дослідити роботу системи регенерації не в автономному режимі, а в умовах реального функціонування акумулятора, коли зміна складу електролітів, дрейф  $pH$  та зміна напруги відбуваються одночасно і взаємопов'язано.

Схему експериментальної установки наведено на рис. 6.1. Основним вузлом системи був електрохімічний реактор AIFB 1, через який окремими циркуляційними контурами прокачували негативний і позитивний електроліти. Негативний електроліт із резервуара 5 подавався насосом 3 у відповідний простір акумуляторного стека, після чого повертався в той самий резервуар. Позитивний електроліт із резервуара 6 подавався насосом 4 до відповідного простору стека, а далі після виходу з нього спрямовувався до регенеративної комірки 2. Після проходження через рідинний простір регенеративної комірки позитивний електроліт повертався в основний резервуар 6. Таким чином, регенеративну комірку було гідравлічно підключено послідовно саме в контур позитивного електроліту, що забезпечувало контрольоване електрохімічне відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  безпосередньо під час роботи батареї.

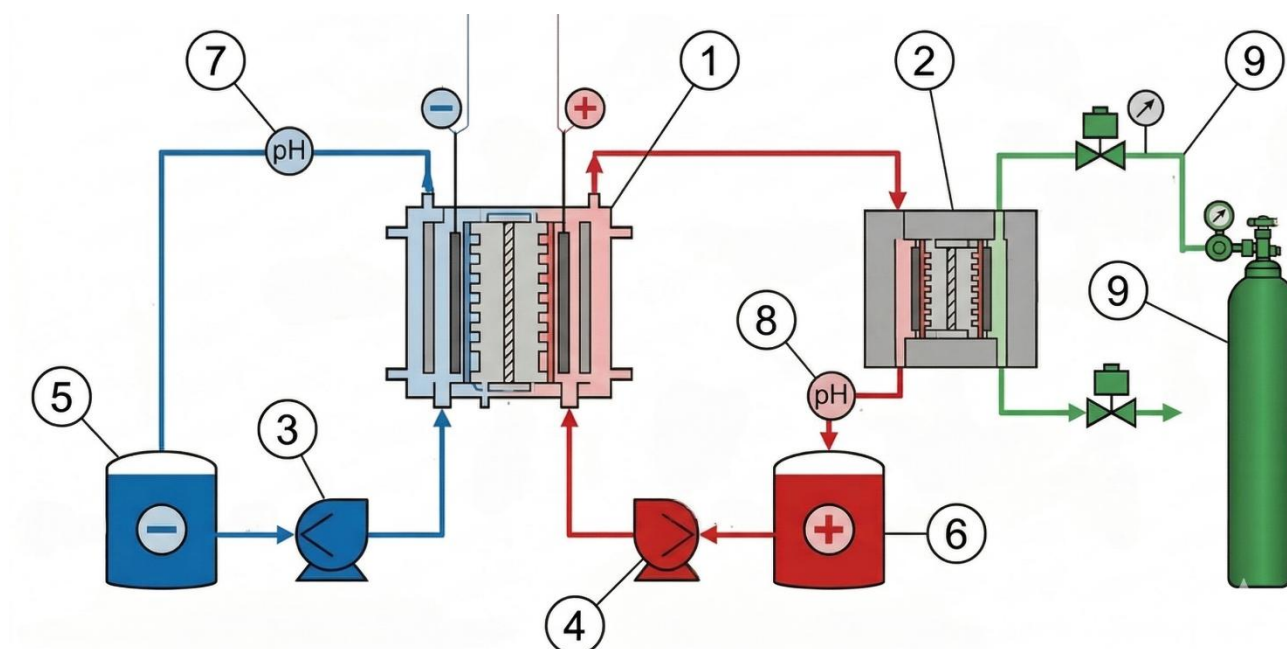


Рисунок 6.1 – Схема інтеграції регенеративної комірки  $\text{Fe}/\text{H}_2$  в контур позитивного електроліту залізо-залізного проточного акумулятора: 1 –стек AIFB; 2 – регенеративна комірка; 3 – насос негативного контуру; 4 – насос позитивного контуру; 5 – резервуар негативного електроліту; 6 – резервуар позитивного електроліту; 7 – датчик  $pH$  негативного електроліту; 8 – датчик  $pH$  позитивного електроліту; 9 – система подачі та регулювання водню. (згенеровано ШІ Nano Banana Pro)

На протилежний електрод регенеративної комірки подавався газоподібний водень із балона 9 через систему регулювання витрати та тиску. На водневому електроді відбувалося його електрохімічне окиснення.

Контроль кислотності електролітів здійснювали в обох циркуляційних контурах у безперервному режимі. Для цього в контурі негативного електроліту встановлювали датчик  $pH$  7, а в контурі позитивного електроліту після регенеративної комірки датчик  $pH$  8. Крім того, упродовж усього експерименту безперервно реєстрували температуру електролітів і напругу на електрохімічних комірках. Такий набір параметрів дозволяв одночасно відстежувати як стан основного акумуляторного стека, так і режим роботи регенеративної комірки.

Роботу регенеративної комірки контролювали за допомогою окремого каналу приладу IVIUM у гальваностатичному режимі за густини струму  $100 \text{ mA/cm}^2$ . У першому циклі роботи AIFB регенеративну комірку не вмикали, оскільки цей цикл використовували як базовий для визначення фактичної кулонівської ефективності стека в заданих умовах експерименту.

Зменшення кількості електрики, що повертається під час розряду, порівняно з кількістю електрики, витраченою на заряд, тобто різниця між  $Q_{ch}$  та  $Q_{dis}$ , зумовлене перебігом побічних процесів, насамперед реакції виділення водню на негативному електроді. У межах прийнятої моделі вважали, що цей дефіцит заряду еквівалентний накопиченню відповідної кількості недовідновлених іонів  $Fe^{3+}$  у позитивному електроліті. Тому заряд, який необхідно було відпрацювати регенеративною коміркою в наступному циклі, розраховували за дефіцитом заряду попереднього циклу:

$$Q_{reg,i+1} = Q_{ch,i} - Q_{dis,i} \quad (6.1)$$

Оскільки у регенеративній комірці реалізується одноелектронне відновлення  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , тривалість стадії регенерації за фіксованого струму  $I_{reg}$  визначали на основі закону Фарадея:

$$\tau_{reg} = \frac{Q_{reg}}{I_{reg}} = \frac{F \cdot n_{Fe^{3+}}}{I_{reg}} \quad (6.2)$$

де  $n_{Fe^{3+}}$  — кількість речовини іонів  $Fe^{3+}$ , що підлягають відновленню для компенсації виявленого зарядового дефіциту, а  $F$  — стала Фарадея.

Такий підхід давав змогу адаптувати тривалість роботи регенеративної комірки до фактичних втрат кулонівської ефективності, зафіксованих у кожному попередньому циклі, і таким чином узгоджувати інтенсивність регенерації з реальним ступенем розбалансування електролітної системи.

Критерієм увімкнення регенеративної комірки слугувало різке зростання  $pH$  негативного електроліту, тобто за максимумом приросту  $dpH/dt$ , яке фіксували за показами датчика 7. Саме цей момент розглядали як індикатор розвитку кислотно-основного дисбалансу в системі, за якого регенерація ставала доцільною. Таким чином, регенеративна комірка працювала не безперервно, а в керованому режимі, узгодженому з поточним станом акумулятора.

Системні випробування проводили в режимі 50 послідовних зарядно-розрядних циклів. Основний акумуляторний стек із площею активної поверхні  $50 \text{ см}^2$  працював у гальваностатичному режимі за густини струму  $50 \text{ мА/см}^2$ . Тривалість стадії заряду становила 6 год. Початковий склад обох електролітів включав  $1,5 \text{ MFeCl}_2$  та  $2,0 \text{ MNH}_4\text{Cl}$ . Після 10, 20, 30, 40 і 50 циклів із системи відбирали проби електролітів для подальшого визначення зміни їхнього складу та оцінювання накопичення дисбалансу під час тривалої експлуатації.

Побудова такої методики дозволила поєднати безперервний моніторинг електрохімічних і фізико-хімічних параметрів із керованою роботою регенеративної комірки. У результаті було отримано можливість оцінити, якою мірою інтеграція системи регенерації впливає на динаміку  $pH$  обох електролітів, основні якісні характеристики акумуляторного стека, режим роботи самої регенеративної комірки та зміну складу електролітів упродовж багатьох послідовних циклів.

### 6.3. Вплив системи регенерації на динаміку $pH$ негативного та позитивного електролітів

Одним із ключових критеріїв ефективності інтегрованої системи регенерації є її здатність стабілізувати кислотно-основний стан обох електролітів AIFB у процесі тривалої циклічної роботи. Саме тому в цьому підрозділі проаналізовано профілі зміни в часі  $pH_{neg}(t)$  і  $pH_{pos}(t)$  упродовж 50 послідовних зарядно-розрядних циклів роботи системи з інтегрованою регенеративною коміркою, а також виконано пряме порівняння з базовим експериментом без регенерації за тих самих стартових умов, зокрема за початкового  $pH$  негативного електроліту 3.

На рис. 6.2 наведено суміщені профілі  $pH$  негативного та позитивного електролітів упродовж 50 циклів роботи AIFB з інтегрованою системою регенерації. Отримані результати показують, що протягом усього експерименту між контурами зберігається чітке розділення стартових кислотно-основних режимів: негативний електроліт функціонує в області помірно кислих значень  $pH$ , тоді як позитивний електроліт залишається суттєво кислішим. Відсутність зближення або перетину робочих діапазонів  $pH$  свідчить про те, що інтегрована регенерація не лише впливає на стан позитивного електроліту, а й забезпечує загальну стабілізацію кислотно-основної структури всієї електролітної системи.

Для профілю  $pH_{neg}(t)$  характерні виражені внутрішньоциклові коливання, що відображають періодичну зміну стану негативного електроліту під час заряду і розряду. У режимі з інтегрованою регенерацією миттєві значення  $pH_{neg}$  упродовж 50 циклів змінювалися в межах від 2.47 до 4.11, тоді як характерні значення на початку окремих циклів перебували в інтервалі 2.48 – 3.11, а значення в кінці циклу — в інтервалі 2.62 – 3.27. Максимальні значення  $pH_{max}$  для негативного електроліту в більшості циклів залишалися нижчими за 4.0, а перевищення цього рівня спостерігалось лише наприкінці серії, що вказує на ефективне стримування зміщення  $pH$  негативного електроліту до лужних

значень. Отже, навіть за наявності істотних внутрішньоциклових коливань система регенерації забезпечує утримання негативного електроліту в контрольованому робочому діапазоні без переходу до тривалого режиму високих значень  $pH$ .

Водночас аналіз результатів впродовж 50 циклів показує, що повного усунення довготривалого дрейфу кислотності не відбувається. Для негативного електроліту спостерігається поступове зміщення характерних значень  $pH$  у бік вищих значень. Зокрема, у першому циклі значення  $pH_{start}$ ,  $pH_{max}$  і  $pH_{end}$  становили відповідно 2.77, 3.75 і 2.89, у 25-му циклі — 2.78, 3.61 і 2.79, а у 50-му циклі — 2.96, 3.95 і 3.11. Таким чином, упродовж тривалої циклічної роботи спостерігається помірне підвищення як базового рівня кислотності, так і верхньої межі внутрішньоциклових коливань, однак цей дрейф не набуває характеру швидкої дестабілізації системи.

Профіль  $pH_{pos}(t)$  має інший характер. Позитивний електроліт протягом усього експерименту залишався значно кислішим за негативний, а амплітуда його внутрішньоциклових коливань була істотно меншою. Миттєві значення  $pH_{pos}$  змінювалися в межах від 0.46 до 0.94, а характерні значення на початку та в кінці окремих циклів залишалися в області приблизно 0.54 – 0.87 та 0.62 – 0.91 відповідно. У першому циклі для позитивного електроліту значення  $pH_{start}$ ,  $pH_{max}$  і  $pH_{end}$  становили відповідно 0.79, 0.79 і 0.74, у 25-му циклі — 0.79, 0.79 і 0.69, а в 50-му циклі — 0.85, 0.87 і 0.84. Це свідчить, що позитивний електроліт зберігає більш стабільний кислотний стан, а повільний дрейф його  $pH$  до вищих значень є значно слабшим, ніж у негативному електроліті.

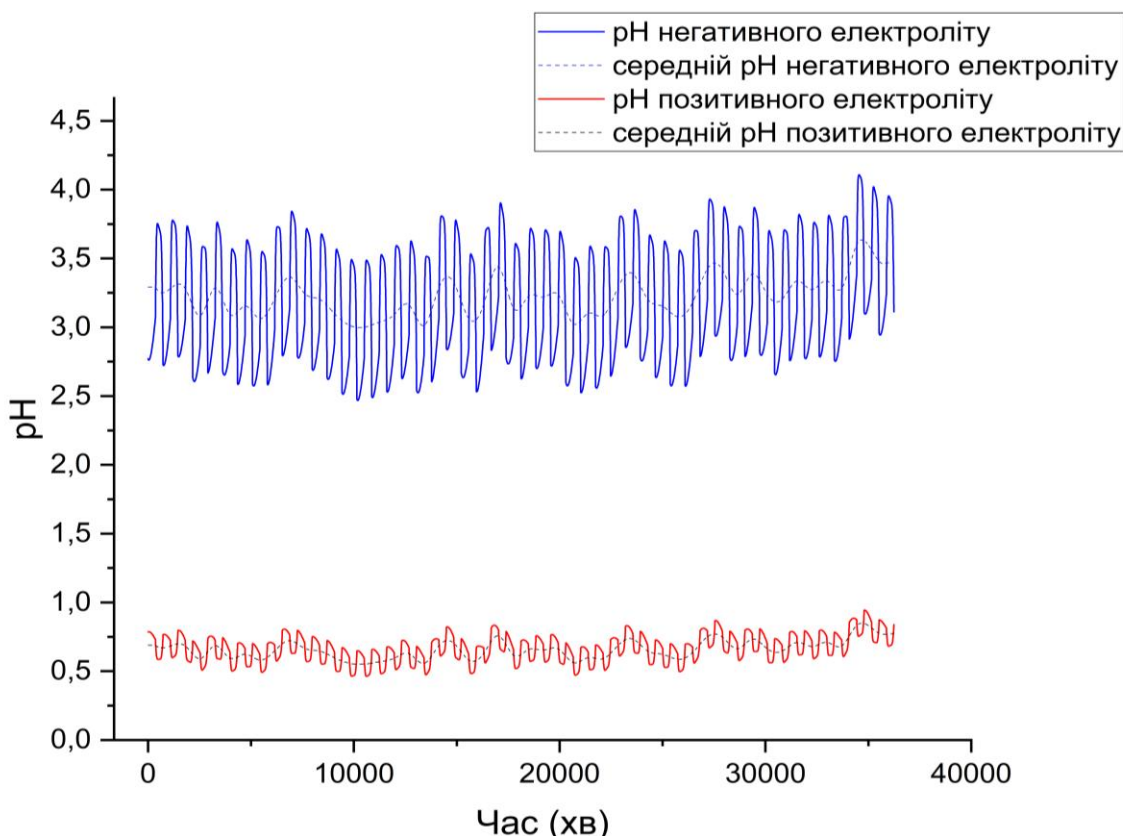


Рисунок 6.2 – Профілі  $pH_{\text{neg}}(t)$  та  $pH_{\text{pos}}(t)$  упродовж 50 циклів роботи AIFB з інтегрованою системою регенерації.

Аналіз профілів  $pH(t)$  двох електролітів показує, що основна кислотно-основна динаміка системи локалізована саме в негативному електроліті. Для нього характерні значні внутрішньоциклові коливання та вищі абсолютні значення  $pH$ , тоді як позитивний електроліт функціонує у значно вужчому й стабільнішому кислотному інтервалі. Така відмінність узгоджується з функціональним призначенням регенеративної комірки, інтегрованої в позитивний контур, яка виконує роль засобу корекції редокс-стану позитивного електроліту та опосередковано впливає на кислотно-основний баланс усієї системи.

Для оцінки системного ефекту інтегрованої регенерації результати тесту 50 послідовних циклів було порівняно з базовим експериментом без регенеративної комірки, виконаним за тих самих стартових умов (п. 4.2.6., рис. 4.12).

Як видно з рис. 6.3, у режимі без регенерації вже впродовж перших чотирьох циклів спостерігався різкий монотонний дрейф  $pH_{neg}$  у бік вищих значень. Зокрема,  $pH_{start}$  зріс від 3.00 у першому циклі до 4.40 у четвертому,  $pH_{max}$  — від 4.31 до 5.37, а  $pH_{end}$  — від 3.46 до 4.80. Таким чином, без регенерації система вже протягом кількох перших циклів переходить у режим стабільно підвищених значень  $pH$ , за якого істотно зростає ймовірність утворення осадів малорозчинних сполук заліза та поляризаційних втрат.

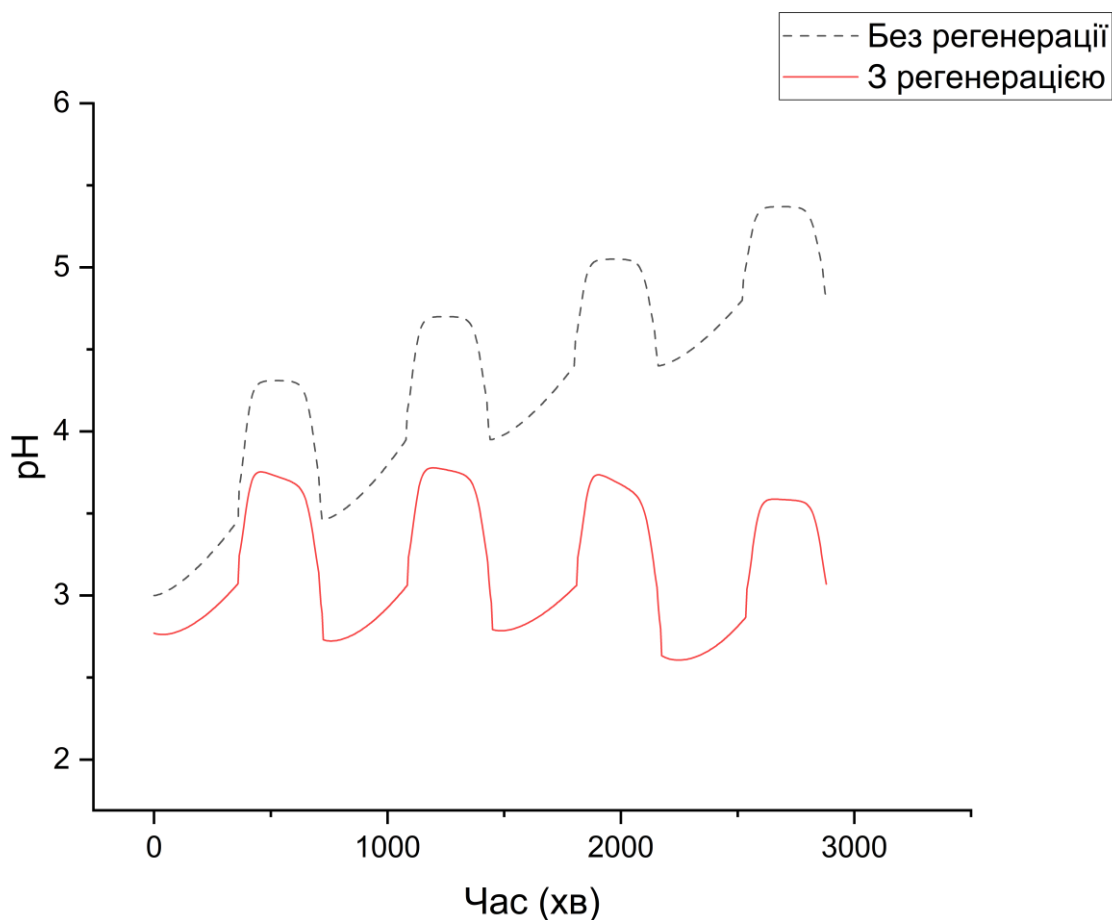


Рисунок 6.3 – Порівняння профілів  $pH$  негативного електроліту в режимах без регенерації та з інтегрованою системою регенерації.

На відміну від цього, у режимі з інтегрованою регенерацією навіть після 50 циклів значення  $pH_{start}$ ,  $pH_{max}$  і  $pH_{end}$  негативного електроліту залишалися істотно нижчими, ніж у базовому режимі без регенерації вже на 3-4 циклі. Отже, застосування регенеративної комірки не просто гальмує дрейф  $pH$ , а якісно

трансформує динаміку кислотно-основного стану електролітів: замість стрімкого залужнення система переходить у стабільний і керований режим, придатний для тривалого багатоциклового функціонування. Відповідно, отримані результати можна розглядати як прямий доказ того, що інтегрована регенерація є дієвим інструментом стабілізації кислотно-основного стану електролітів AIFB.

Разом із тим результати тесту 50 послідовних циклів з регенерацією показують, що навіть за наявності ефективного механізму корекції кислотності повного усунення повільного дрейфу  $pH$  не досягається. Імовірно, це пов'язано з тим, що система регенерації компенсує не всі процеси, які зумовлюють розбалансування електролітів, зокрема перехресний перенос іонних форм через мембрану, накопичення концентраційного дисбалансу між контурами та зміну співвідношення буферних компонентів електроліту. Отже, інтегрована регенерація істотно сповільнює розвиток кислотно-основної нестабільності, однак не усуває повністю потребу в подальшій оптимізації мембранних і транспортних характеристик системи.

Таким чином, результати цього експерименту показали, що інтеграція регенеративної комірки  $Fe/H_2$  забезпечує стабілізацію кислотно-основного стану обох електролітних контурів AIFB на рівні, достатньому для тривалої відтворюваної багатоциклової роботи. Основний ефект системи регенерації полягає в обмеженні надмірного зростання  $pH$  негативного електроліту, зменшенні дрейфу  $pH$  позитивного електроліту та збереженні розділення кислотних режимів між контурами. Пряме порівняння з базовим експериментом без регенерації показало, що без регенеративної корекції система вже протягом кількох перших циклів переходить у режим швидкого залужнення негативного електроліту та різкої вольтаїчної деградації, тоді як у досліді з інтеграцією регенеративної комірки цей сценарій вдається істотно стримати. Отже, регенеративна комірка виконує не лише функцію довідновлення  $Fe^{3+}$ , а й забезпечує системну стабілізацію електрохімічного режиму роботи залізо-залізного проточного акумулятора.

#### 6.4. Робота регенеративної комірки в процесі інтегрованого циклування AIFB

Для оцінювання працездатності регенеративної комірки  $Fe/H_2$  в умовах інтегрованої роботи з AIFB було проаналізовано профілі її напруги в гальваностатичному режимі під час усіх актів регенерації, починаючи з другого циклу. За таких умов напруга комірки визначалася поточним електрохімічним станом системи, тоді як тривалість її роботи безпосередньо задавалася необхідністю компенсації дефіциту  $CE$  попереднього циклу.

Аналіз профілів  $U_{reg}(t)$  показав, що в усіх циклах, регенерації позитивного електроліту, напруга комірки змінювалася за однотипним законом: на початку стадії регенерації спостерігалось максимальне значення напруги, після чого впродовж усього етапу відбувалося її плавне зниження. Така форма профілю свідчить про відсутність нестійких режимів роботи або стрибкоподібних аномалій і вказує, що в складі інтегрованої системи регенеративна комірка функціонувала відтворювано. Репрезентативні профілі для 2-го, 25-го та 50-го циклів наведено на рис. 6.4. Імовірно, поступове зниження  $U_{reg}(t)$  у межах окремого циклу пов'язане зі зміною складу позитивного електроліту внаслідок перебігу реакції  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$  та відповідним зменшенням рушійної сили процесу.

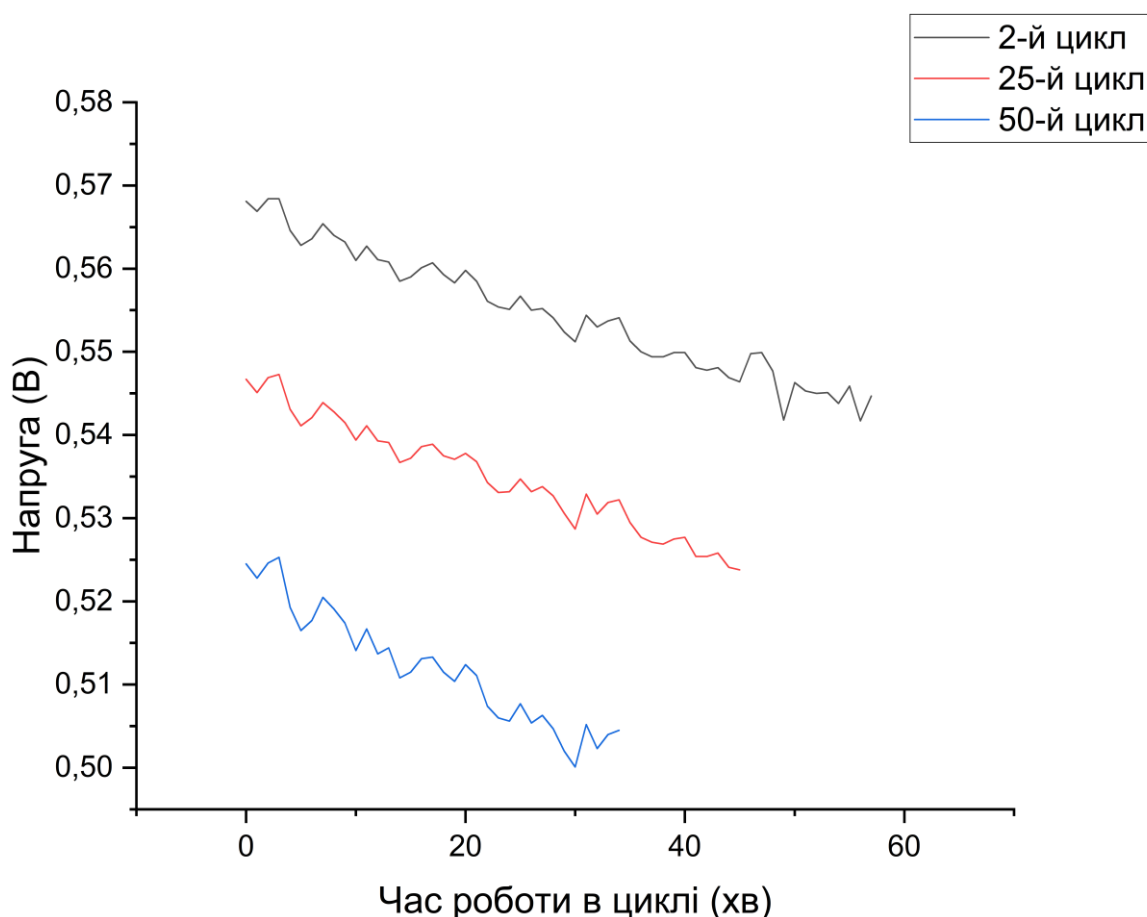


Рисунок 6.4 – Профілі  $U_{\text{reg}}(t)$  регенеративної комірки Fe/H<sub>2</sub> у 2-му, 25-му та 50-му циклах інтегрованого тесту AIFB.

Репрезентативні цикли 2, 25 і 50 демонструють загальну тенденцію режиму роботи регенератора впродовж усього 50-циклового випробування. Для другого циклу значення початкової, середньої та кінцевої напруги становили відповідно 0.5681, 0.5546 і 0.5449 В. Для 25-го циклу ці значення зменшилися до 0.5467, 0.5351 і 0.5239 В, а для 50-го циклу — до 0.5245, 0.5120 і 0.5045 В. Отже, за весь час роботи системи регенерації відбулося плавне зміщення всього профілю  $U_{\text{reg}}(t)$  у бік нижчих значень напруги без зміни його загальної форми.

У загальному масштабі середня робоча напруга регенеративної комірки поступово зменшувалася зі зростанням номера циклу, що добре видно із загального графіка на рис. 6.5. Зокрема, середня напруга знизилася від 0.5546 В у другому циклі до 0.5120 В у 50-му циклі, тобто на 7.67%. Аналогічно кінцева

напруга зменшилася від 0.5449 до 0.5045 В. Це свідчить про наявність помірної деградації електрохімічних характеристик регенеративної комірки в процесі тривалої роботи. Водночас відсутність різких провалів напруги або швидкої втрати працездатності показує, що така деградація не має катастрофічного характеру і не перешкоджає виконанню основної функції регенератора протягом усього дослідження.

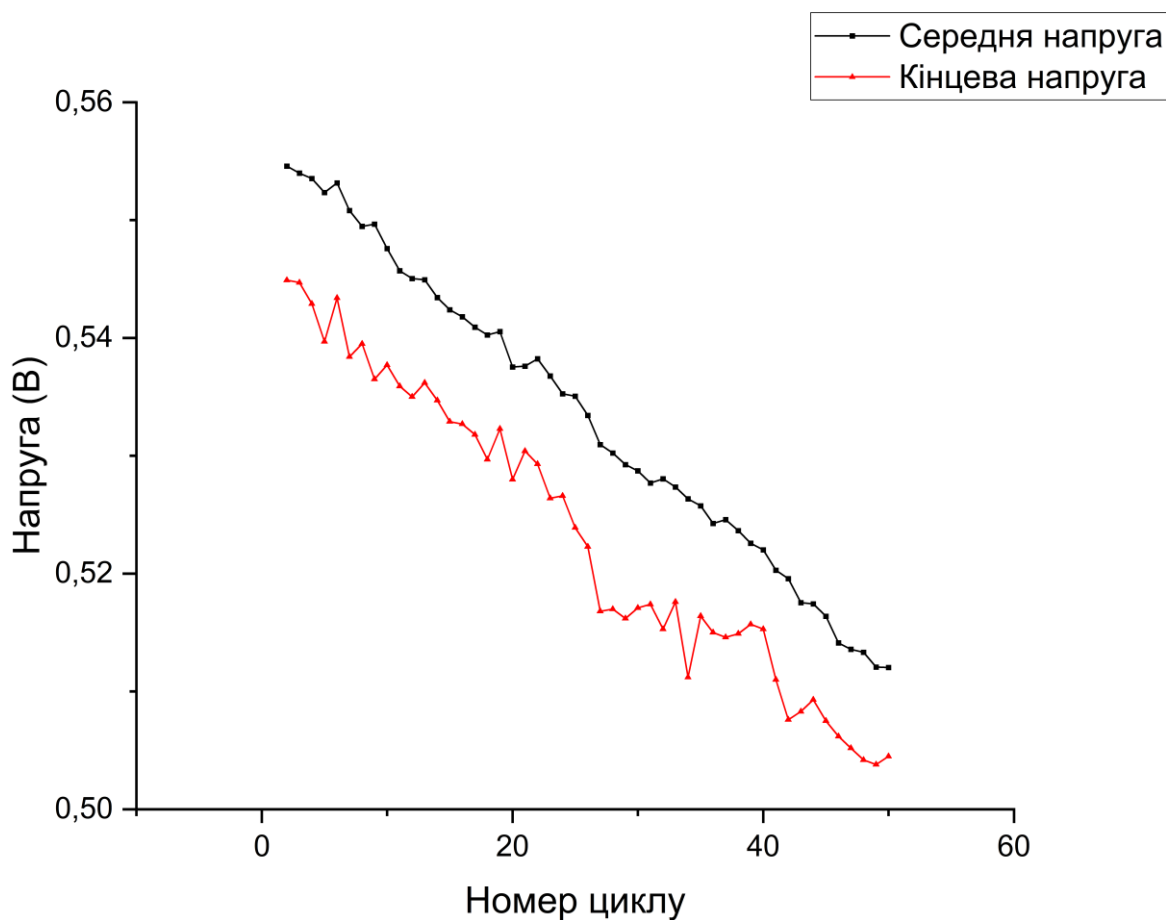


Рисунок 6.5 – Зміна середньої та кінцевої напруги регенеративної комірки залежно від номера циклу впродовж 50 послідовних циклів.

Для більш повного уявлення про поведінку регенеративної комірки в інтегрованому режимі доцільно також розглянути неперервний запис її напруги протягом усіх актів регенерації. На рис. 6.6 наведено сумарний профіль  $U_{reg}$  як функцію сумарного часу активної роботи регенератора. Цей графік добре демонструє повторювану пилкоподібну структуру окремих актів регенерації та

підтверджує, що навіть у міру тривалої циклічної роботи системи акумулювання, регенеративна комірка зберігає відтворюваний характер зміни напруги. Одночасно простежується повільне зміщення всього масиву значень у бік нижчих напруг, що узгоджується з даними рис. 6.6.

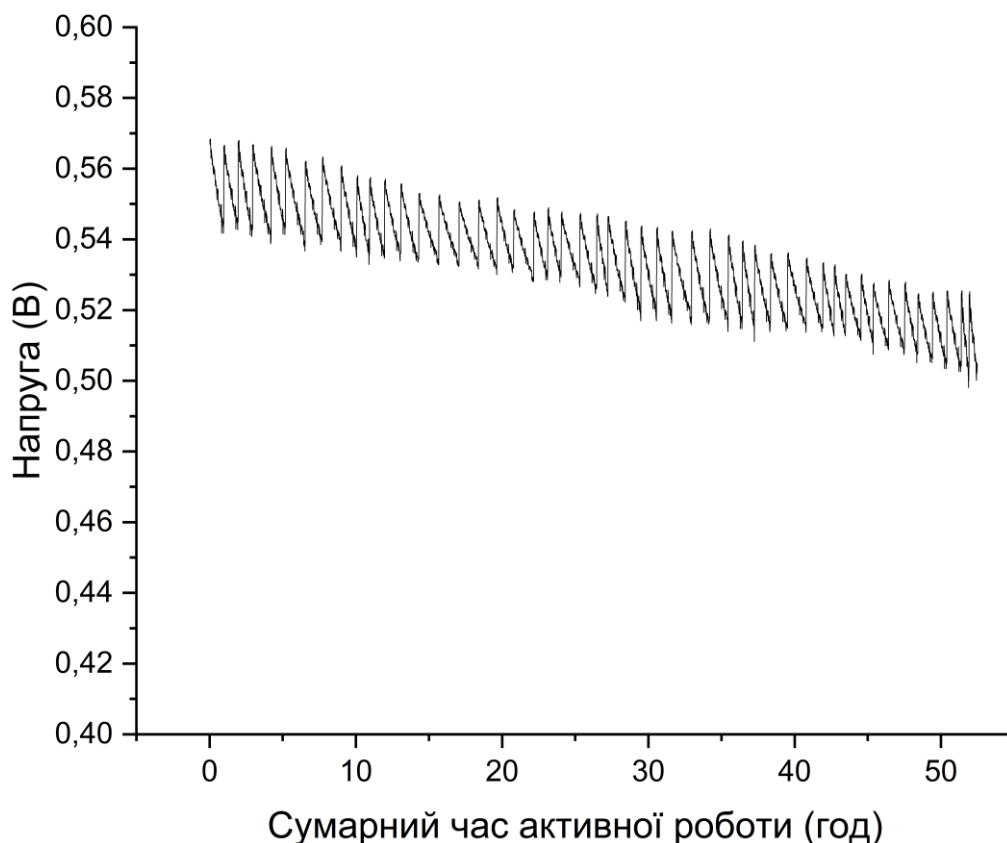


Рисунок 6.6 – Сумарний профіль напруги регенеративної комірки як функція сумарного часу її активної роботи впродовж 50 послідовних циклів.

Окремо слід відзначити, що навантаження на регенеративну комірку в процесі циклування не залишалося сталим. Хоча момент увімкнення регенерації визначався станом системи, тривалість її роботи змінювалася залежно від дефіциту попереднього циклу. Мінімальна тривалість регенерації становила близько 32 хв у завершальних циклах, тоді як максимальна досягала приблизно

83 хв у середині серії. Динаміка тривалості роботи регенератора та величини пропущеного заряду наведена на рис. 6.7.

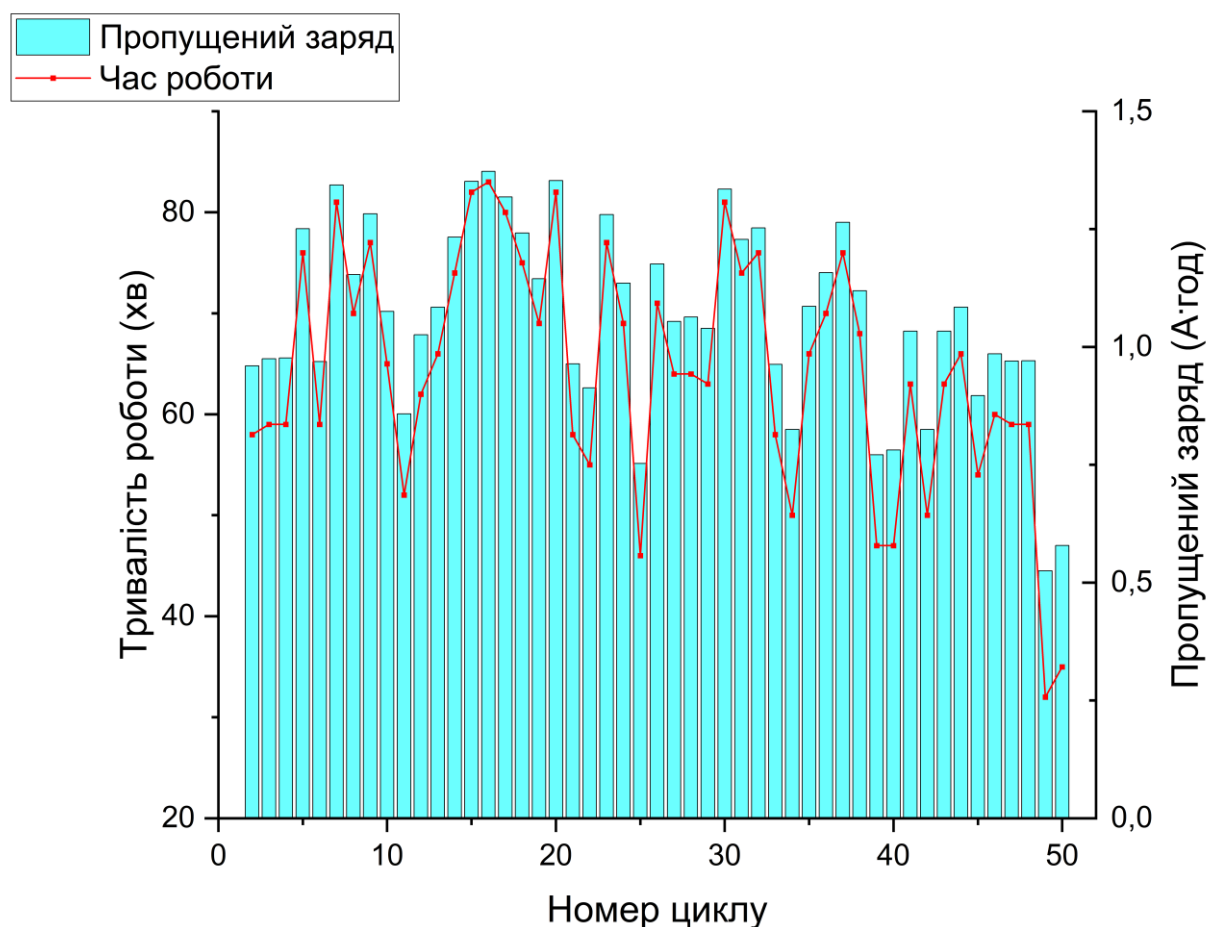


Рисунок 6.7 – Тривалість роботи регенеративної комірки та пропущений через неї заряд у послідовних циклах інтегрованого тесту.

Узагальнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що регенеративна комірка у складі інтегрованої системи працює стабільно та відтворювано впродовж 50 послідовних циклів. Для неї характерні регулярні спадні профілі  $U_{\text{reg}}(t)$  у межах окремих актів регенерації (рис. 6.4), поступове зниження середньої та кінцевої робочої напруги за номером циклу (рис. 6.5), а також збереження повторюваної структури сигналу як у координатах сумарного часу активної роботи, так і в межах усього експерименту (рис. 6.6). Змінна тривалість стадії регенерації та пропущений заряд (рис. 6.7) підтверджують

адаптивний характер функціонування регенератора відповідно до фактичних потреб системи. Отже, в умовах циклічної роботи AIFB система регенерації не лише зберігає функціональність, а й дозволяє гнучко змінювати інтенсивність роботи залежно від ступеня дисбалансу електролітів.

### **6.5. Вплив інтегрованої регенерації на зарядно-розрядні характеристики AIFB**

Після аналізу впливу інтегрованої регенерації на кислотно-основний стан електролітів і режиму роботи регенеративної комірки доцільно перейти до оцінювання її системного ефекту на електрохімічні характеристики всієї системи. У цьому підрозділі розглянуто зарядно-розрядні криві AIFB у процесі 50 послідовних циклів роботи системи з інтегрованою регенерацією, а також проаналізовано зміну кулонівської ефективності  $CE$ , вольтаїчної ефективності  $VE$  та енергетичної ефективності  $RTE$  залежно від номера циклу. Це дозволяє перейти від опису стабілізації  $pH$  до безпосереднього ефекту стабілізації робочих характеристик акумулятора.

Аналіз результатів експерименту з інтегрованою регенерацією показав, що форма зарядно-розрядних кривих AIFB упродовж усього експерименту залишається відтворюваною. Для циклів 1, 25 і 50 зарядна крива зміни напруги зберігає рівень середньої напруги, а розрядна гілка не демонструє прогресуючого зсуву до нижчих потенціалів, який був би характерний для інтенсивного наростання поляризаційних втрат (рис. 6.8). Середня зарядна напруга в цих циклах залишається близькою до 1.31 В, а середня розрядна — до 0.976 В, що відповідає  $VE \approx 74.48\%$ . Така сталість форми кривих свідчить, що інтегрована регенерація запобігає швидкій деградації зарядно-розрядного профілю батареї в процесі багатоциклової роботи.

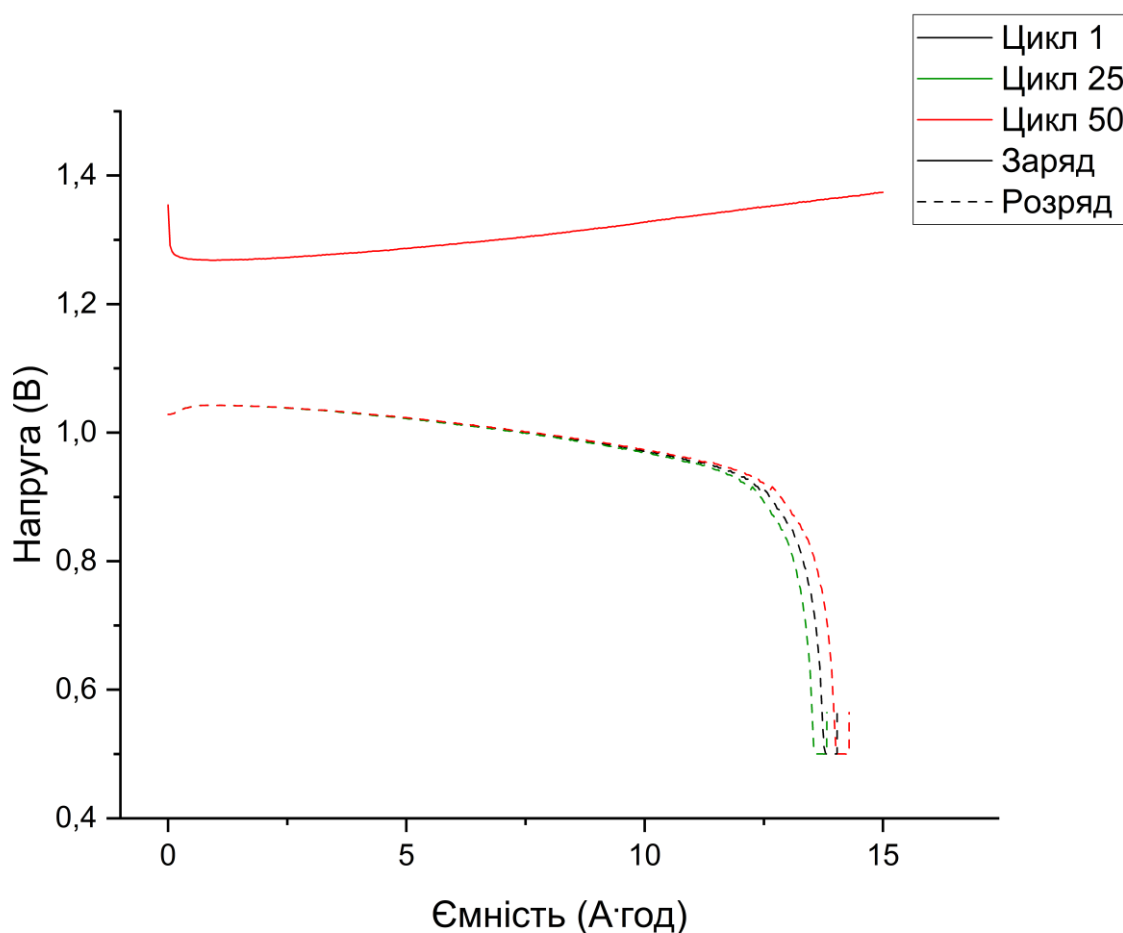


Рисунок 6.8 – Репрезентативні зарядно-розрядні криві AIFB у 1-му, 25-му та 50-му циклах тестування з системою регенерації.

Кулонівська ефективність впродовж 50 послідовних циклів з інтегрованою системою регенерації, змінювалася в межах від 90.85% до 96.50%, а її середнє значення становило 92.99%. Для прикладу в циклах 1, 25 і 50 значення  $CE$  дорівнювали відповідно 93.60%, 92.16% і 95.28%. Отже, впродовж усього випробування не спостерігалось монотонної деградації кулонівської ефективності; навпаки, система зберігала стабільний робочий рівень  $CE$  без ознак послідовного накопичення незворотних втрат ємності.

Вольтаїчна ефективність  $VE$  у експерименті з регенерацією змінювалася незначно й утримувалася на рівні близько 74.5%, тоді як енергетична ефективність  $RTE$ , була в межах 67.67 – 71.87% за середнього значення 69.26%. Для циклів 1, 25 і 50 значення  $RTE$  становили відповідно 69.71%, 68.64% і

70.97%. Таким чином, інтегрована регенерація забезпечує не лише стабілізацію кулонівської ефективності, а й утримання енергетичної ефективності на відтворюваному рівні протягом усіх послідовних 50 циклів.

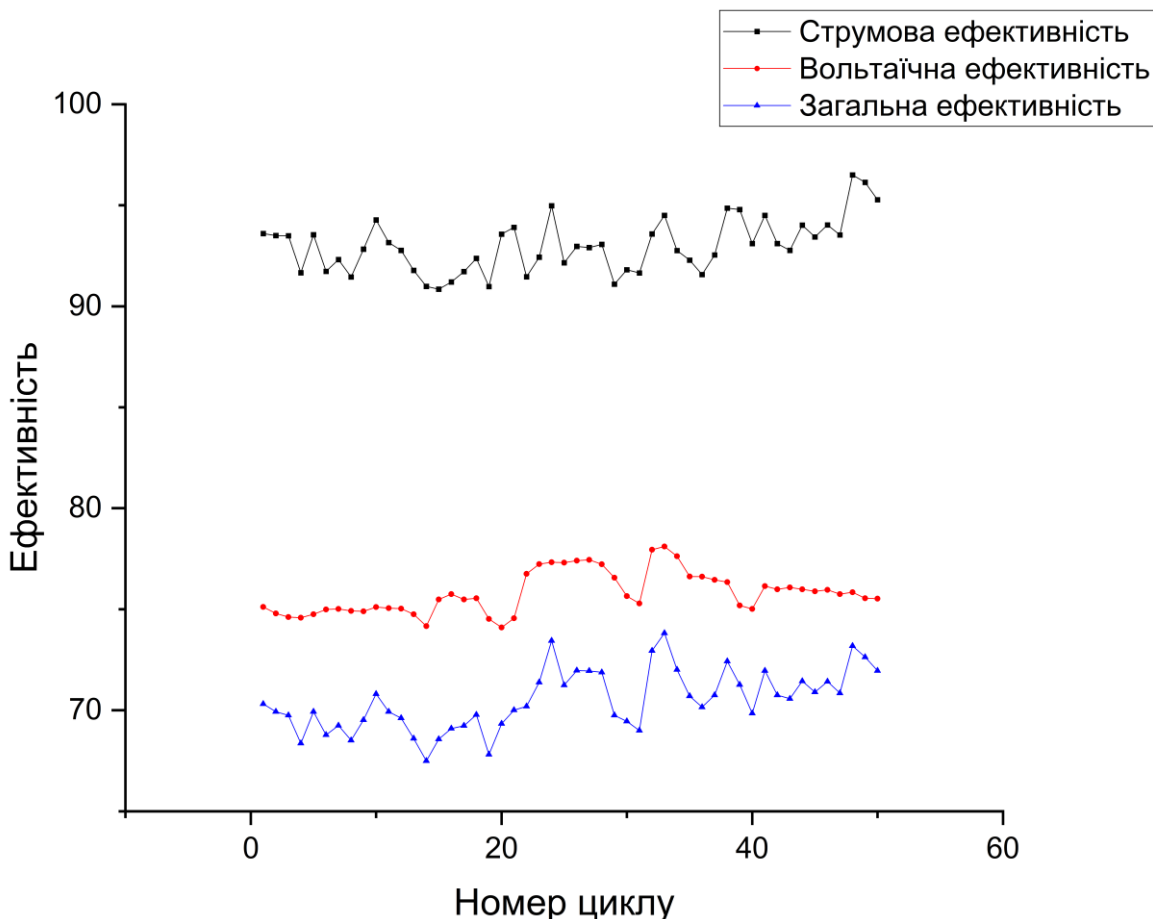


Рисунок 6.9 – Залежності кулонівської ефективності  $CE$ , вольтаїчної ефективності  $VE$  та енергетичної ефективності  $RTE$  від номера циклу для AIFB

Принципово важливим є порівняння з контрольним експериментом без регенерації за стартового  $pH$  негативного електроліту, близького до 3, де всі інші початкові умови були збережені. В експерименті без регенерації вже впродовж перших чотирьох циклів спостерігалася швидка деградація зарядно-розрядного профілю.

Отримане порівняння має важливий фізико-хімічний зміст. У системі без регенерації підвищення  $CE$  супроводжується різким зниженням  $VE$ , що узгоджується з результатами розділу 4 та пов'язане з дрейфом  $pH$ , накопиченням

електролітного дисбалансу та зростанням поляризаційних втрат. Натомість у системі з інтегрованою регенерацією зарядно-розрядний профіль зберігає відтворювану форму, а  $CE$ ,  $VE$  і  $RTE$  не демонструють швидкого розходження. Отже, головний системний ефект регенерації полягає не в простій зміні  $pH$ , а в реальному пригніченні процесів деградації системи акумулювання, які в іншому випадку призводять до втрати робочої ефективності AIFB.

Особливо показовим є те, що за наявності регенерації батарея зберігає відтворюваний режим роботи протягом усіх 50 циклів, а у контрольній серії без регенерації ознаки дестабілізації проявляються вже на ранньому етапі. Це означає, що інтегрована система регенерації виконує роль не лише допоміжного коригувального вузла, а фактично одного з ключових елементів забезпечення довготривалої циклічної стабільності AIFB.

Результати цього експерименту підтверджують, що інтеграція регенеративної комірки  $Fe/H_2$  у контур AIFB забезпечує стабілізацію зарядно-розрядних характеристик батареї в режимі довготривалої циклічної роботи. У системі з регенерацією протягом 50 циклів утримуються відтворювані значення  $CE$ , зберігається практично сталий рівень  $VE$  та забезпечується стабільна  $RTE$ . У контрольному ж експерименті без регенерації спостерігається швидка деформація зарядно-розрядних кривих і різке погіршення вольтаїчної складової ефективності. Це дає підстави стверджувати, що інтегрована регенерація є ефективним засобом системної стабілізації роботи залізо-залізного проточного акумулятора.

## 6.6. Узагальнення ефекту інтеграції системи регенерації.

Проведене дослідження безперервної циклічної роботи системи показало, що основний ефект інтеграції системи регенерації полягає у пригніченні кисло-основного дисбалансу електролітів, що забезпечує стабілізацію

зарядно-розрядних характеристик акумулятора в режимі довготривалого функціонування.

Інтегрована система регенерації істотно впливає на динаміку  $pH$  електролітів. Система акумулювання з регенерацією зберігала досить чіткий профіль  $pH$  електролітів і не допускала швидкого переходу негативного електроліту в область високих значень  $pH$ .

Порівняння з контрольною серією без регенерації показує, що саме інтеграція регенеративної комірки є визначальним чинником такої стабілізації. У базовій системі без регенерації вже за перші чотири цикли  $pH_{start}$  негативного електроліту зростав від 3.00 до 4.40,  $pH_{max}$ — від 4.31 до 5.37, а  $pH_{end}$ — від 3.46 до 4.80. Без регенерації система дуже швидко виходить у режим деградації, що призводить до зростання поляризаційних втрат і зниження вольтаїчної ефективності.

На рівні електрохімічних характеристик батареї інтегрована регенерація забезпечує стабільну роботу AIFB упродовж, як мінімум 50 послідовних циклів (600 год.). Кулонівська ефективність  $CE$  в режимі роботи з регенерацією змінювалася в межах 90.85–96.50%, а її середнє значення становило 92.99%. Найважливішим є те, що ці значення не супроводжувалися швидкою деградацією зарядно-розрядного профілю. На відміну від цього, в контрольній серії без регенерації вже в перших чотирьох циклах спостерігалось різке падіння  $VE$  від 77.2% до 53.1%, а  $RTE$ — від 69.6% до 51.1%. Практичне значення інтегрованої регенерації полягає не в ізолюванні зміни  $CE$ , а в пригніченні тих процесів, які безпосередньо призводять до втрати енергетичної ефективності батареї.

Водночас результати тестування показують, що регенерація не усуває повільний дрейф повністю, а лише переводить його в керований режим. Саме тому в реальній системі електрохімічна регенерація має поєднуватися з періодичним аналітичним контролем складу електролітів.

На підставі отриманих результатів можна сформулювати такі практичні рекомендації щодо експлуатації AIFB з інтегрованою системою регенерації.

### 1. Робочі межі $pH$ .

Для негативного електроліту доцільно підтримувати  $pH$  на початку циклу в області приблизно 2.6–3.0, а середній цикловий рівень — у межах близько 3.0–3.5. Критичним слід вважати режим, за якого  $pH_{\max}$  негативного електроліту стабільно перевищує 4.0. Саме перехід у цю область у контрольній серії без регенерації супроводжувався швидкою деградацією системи. Для позитивного електроліту доцільно утримувати  $pH$  в інтервалі близько 0.6–0.8, не допускаючи його систематичного зростання до  $\sim 0.9$  і вище.

### 2. Критерії запуску регенерації.

Запуск регенеративної комірки доцільно здійснювати не за фіксованим часом, а за станом системи. Основним оперативним критерієм має бути початок різкого зростання  $pH$  негативного електроліту, зафіксований відповідним датчиком. З практичної точки зору це означає, що регенерацію слід запускати ще до досягнення  $pH_{\text{neg}}$  значень, близьких до 4.0; як робочий запобіжний орієнтир доцільно використовувати зону  $pH_{\text{neg}} \approx 3.4\text{--}3.6$ , якщо саме в цій області починається прискорений дрейф. Кількість заряду, яку має відпрацювати регенератор у наступному циклі, доцільно визначати з дефіциту заряду попереднього циклу за співвідношенням  $Q_{\text{reg},i+1} = Q_{\text{ch},i} - Q_{\text{dis},i}$ .

### 3. Цільові показники напруги регенеративної комірки.

Для справної роботи системи регенерації доцільно орієнтуватися на середню робочу напругу близько  $0.53 \pm 0.02$  В, а кінцеву напругу — не нижче приблизно 0.50 В. Поступовий спад напруги в часі є допустимим, однак систематичне зниження середньої напруги більш ніж на  $\sim 10\%$  від початкового рівня слід розглядати, як ознаку необхідності перевірки стану мембрани та каталізатора.

#### 4. Доцільний режим роботи регенератора.

Найбільш раціональним є адаптивний режим, за якого регенеративна комірка працює в гальваностатичних умовах, але тривалість її ввімкнення визначається не наперед, а фактичним дефіцитом системи та поточною динамікою  $pH$  негативного електроліту. Такий режим дозволяє уникнути як недокомпенсації, так і надлишкової регенерації, тобто забезпечує узгодження роботи допоміжного контуру з реальними потребами батареї.

Інтеграція регенеративної комірки  $Fe/H_2$  у AIFB має розглядатися як ефективний інструмент стабілізації роботи системи. Вона стримує зростання  $pH$  негативного електроліту, підтримує відтворювані зарядно-розрядні характеристики батареї та створює підґрунтя для переходу від короткочасних лабораторних тестів до довготривалої керованої роботи проточного акумулятора. Саме тому для практичного впровадження AIFB регенерацію доцільно розглядати не як допоміжну опцію, а як один із базових елементів системи акумулювання.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

У розділі експериментально обґрунтовано системний ефект інтеграції електрохімічної регенеративної комірки  $Fe/H_2$  у гідравлічний контур залізо-залізного проточного акумулятора (AIFB). За результатами досліджень зроблено такі висновки:

1. Доведено ефективність стабілізації кислотно-основного стану електролітів. Інтегрована регенерація запобігає неконтрольованому залужненню системи: протягом 50 циклів  $pH$  негативного електроліту утримувався в безпечному робочому діапазоні (не вище 4.11), тоді як у контрольній системі без регенерації критичний рівень  $pH$  негативного електроліту досягався вже за перші 4 цикли.

2. Підтверджено стабілізацію енергетичних характеристик акумулятора. Показано, що пригнічення дрейфу  $pH$  безпосередньо зупиняє деградацію батареї. Система з регенерацією підтримувала кулонівську ефективність на рівні  $\approx 93\%$  без падіння вольтаїчної ефективності, порівняно з втратою  $VE$  (з  $77.2\%$  до  $53.1\%$ ), що спостерігалася в системі без регенерації.
3. Встановлено високу експлуатаційну надійність регенеративної комірки. Упродовж 50 послідовних циклів (600 год. безперервної роботи системи) комірка функціонувала стабільно та відтворювано, демонструючи незначне (менше  $8\%$ ) зниження середньої робочої напруги, що підтверджує її придатність до тривалої експлуатації в системі акумулювання на основі AIFB.
4. Розроблено адаптивний протокол керування регенерацією. Обґрунтовано перехід від регенерації за фіксованим часом до керування на основі фактичного стану системи (запуск за початком дрейфу  $pH_{neg}$ , тривалість — за величиною дефіциту заряду попереднього циклу). Сформульовано практичні інженерні межі для довготривалої експлуатації AIFB на пілотному чи промисловому рівнях.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено визначальний вплив кислотності електроліту на механізми системної деградації AIFB. Експериментально доведено, що підвищення стартового рН негативного електроліту з 1,0 до 4,0 дозволяє знизити об'єм побічного виділення водню з 238,5 мл до 54,5 мл за цикл, що супроводжується зростанням початкової кулонівської ефективності. За відсутності активного керування кислотністю спостерігається незворотний дрейф рН у більш лужну область ( $\text{pH} > 4,3\text{--}5,0$ ), що ініціює інтенсивний гідроліз іонів заліза, блокування пор електродів нерозчинними осадами та критичне падіння вольтаїчної ефективності через стрімке зростання поляризаційних і омичних втрат.
2. Науково обґрунтовано та доведено ефективність застосування регенераційної комірки  $\text{Fe}/\text{H}_2$  як активної підсистеми стабілізації AIFB. Застосування комірки дозволяє використати водень для електрохімічного відновлення надлишкових іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до електрохімічно активної форми  $\text{Fe}^{2+}$  із одночасною генерацією протонів, що компенсує залужнення та відновлює редокс-баланс системи.
3. Виявлено механізм експлуатаційної деградації самої регенеративної комірки, який полягає у кросовері компонентів електроліту крізь протонпровідну мембрану до водневого електрода. Це явище спричиняє отруєння Pt-каталізатора та незворотну втрату 67–71% його електрохімічно активної площі поверхні (ECSA). Встановлено, що використання тонких мембран з метою мінімізації омичного опору є концептуально хибним через швидку втрату бар'єрних властивостей та прискорену деградацію комірки.
4. Розроблено новий підхід до підвищення довговічності мембранно-електродного блоку шляхом золь-гель модифікації мембрани Nafion тетраетилортосилікатом (TEOS). Сформований у структурі мембрани наночастинок  $\text{SiO}_2$  діє як селективний бар'єр, що ефективно блокує кросовер

багатозарядних іонів заліза, не знижуючи при цьому протонної провідності матриці. Це дозволило зберегти активність Pt-каталізатора та більш ніж утричі збільшити ресурс безперебійної роботи регенеративної комірки (понад 144 години).

5. Успішно реалізовано інтеграцію системи регенерації у гідравлічний контур AIFB та розроблено адаптивний протокол її керування. Керування на основі фактичного стану системи (запуск за індикатором приросту рН та тривалість на основі фактичного кулонівського дефіциту) забезпечує оптимальну інтенсивність регенерації та зменшує розбалансування контурів.
6. Експериментально підтверджено системний стабілізуючий ефект розробленого рішення під час довготривалих випробувань. Упродовж 50 послідовних циклів (600 годин безперервної роботи) інтегрована система регенерації забезпечила стабільний кислотно-основний стан негативного електроліту, утримуючи його рН на безпечному рівні  $\leq 4,11$ . На відміну від базової системи, яка переходила в режим швидкої деградації вже за перші 4 цикли, модифікована система AIFB підтримувала стабільну кулонівську (на рівні  $\approx 93\%$ ) та відтворювану вольтаїчну ефективність без ознак накопичення незворотних втрат і осадоутворення.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J.-M. (2011). Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science*, 334(6058), 928–935.  
<https://doi.org/10.1126/science.1212741>
2. He, C., Zhang, Y., Zhang, S., Peng, X., Noack, J., Skyllas-Kazacos, M., Wang, L., & Luo, B. (2025). Aqueous iron-based redox flow batteries for large-scale energy storage. *National Science Review*, 12(7), nwaf218.  
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwaf218>
3. Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S., & Saleem, M. (2011). Progress in flow battery research and development. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8), R55–R79.  
<https://doi.org/10.1149/1.3599565>
4. Leung, P., Li, X., de León, C. P., Berlouis, L., Low, C. T. J., & Walsh, F. C. (2012). Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications. *RSC Advances*, 2(27), 10125–10156.  
<https://doi.org/10.1039/C2RA21342G>
5. Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., & Liu, Q. (2011). Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10), 1137–1164. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>
6. Sánchez-Díez, E., Ventosa, E., Guarnieri, M., Trovò, A., Flox, C., Marcilla, R., Soavi, F., Mazur, P., Aranzabe, E., & Ferret, R. (2021). Redox flow batteries: Status and perspective. *Journal of Power Sources*, 481, 228804.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228804>
7. Skyllas-Kazacos, M., & Grossmith, F. (1987). Efficient vanadium redox flow cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(12), 2950–2953.  
<https://doi.org/10.1149/1.2100321>
8. Arenas, L. F., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2019). The vanadium redox flow battery. *Current Opinion in Electrochemistry*, 16, 117–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.007>

9. Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. (2019). Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100844.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>
10. Alghamdi, N. S., Rana, M., Peng, X., Hou, J., Liang, J., Xia, Z., Zhao, H., & Yan, C. (2023). Zinc-bromine rechargeable batteries: From device configuration, electrochemistry, material to performance evaluation. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 209.  
<https://doi.org/10.1007/s40820-023-01174-7>
11. Park, M., Ryu, J., Wang, W., & Cho, J. (2016). Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies. *Nature Reviews Materials*, 2(1), 16080.  
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.80>
12. Zhang, S., Gao, S., Zhang, Y., Song, Y., Gentle, I. R., Wang, L., & Luo, B. (2025). All-soluble all-iron aqueous redox flow batteries: Towards sustainable energy storage. *Energy Storage Materials*, 75, 104004.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2025.104004>
13. Yu, S., Yue, X., Holoubek, J., Xing, X., Pan, E., Pascal, T., & Liu, P. (2021). A low-cost sulfate-based all iron redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 513, 230457.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230457>
14. Moore, J. W. (1991). Iron. In *Inorganic Contaminants of Surface Water* (pp. 140–154). Springer.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3004-5_13)
15. Adeniran, A., Bates, A., Schuppert, N., Menon, A., & Park, S. (2022). Recent advances in aqueous redox flow battery research. *Journal of Energy Storage*, 56(Part A), 106000.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106000>

16. Tucker, M. C., Phillips, A., & Weber, A. Z. (2015). All-iron redox flow battery tailored for off-grid portable applications. *ChemSusChem*, 8(23), 3996–4004.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201500845>
17. Belongia, S., Wang, X., & Zhang, X. (2024). Progresses and perspectives of all-iron aqueous redox flow batteries. *Advanced Functional Materials*, 34(5), 2302077.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202302077>
18. Lei, T., Xu, Y., Li, Y., Huang, L., Ma, L., Si, D., Wang, K., Wang, F., Liu, J., Lei, L., Cao, L., & Yang, Y. (2025). Recent advances in all-iron flow batteries (AIFBs). *Current Opinion in Electrochemistry*, 52, 101702.  
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2025.101702>
19. Darling, R. M. (2022). Techno-economic analyses of several redox flow batteries using levelized cost of energy storage. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 37, 100855.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100855>
20. International Renewable Energy Agency. (2017). Electricity storage and renewables: Costs and markets to 2030. International Renewable Energy Agency.
21. Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D., & Schubert, U. S. (2017). Redox-flow batteries: From metals to organic redox-active materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(3), 686–711.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201604925>
22. Ke, X., Prael, J. M., Alexander, J. I. D., Wainright, J. S., Zawodzinski, T. A., & Savinell, R. F. (2018). Rechargeable redox flow batteries: Flow fields, stacks and design considerations. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8721–8743.  
<https://doi.org/10.1039/C8CS00072G>
23. Rana, M., Alghamdi, N. S., Peng, X., Huang, Y., Wang, B., Wang, L., Gentle, I. R., Hickey, S., & Luo, B. (2023). Scientific issues of zinc-bromine flow batteries and mitigation strategies. *Exploration*, 3(6), 20220073.  
<https://doi.org/10.1002/EXP.20220073>

24. Xu, Z., Li, J., & Wu, M. (2024). A high-rate and long-life zinc-bromine flow battery. *Journal of Power Sources*, 613, 234869.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234869>
25. Manohar, A. K., Malkhandi, S., Yang, B., Yang, C., Prakash, G. K. S., & Narayanan, S. R. (2012). A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(8), A1209–A1214.  
<https://doi.org/10.1149/2.034208jes>
26. Bailey, J. J., Pahlevaninezhad, M., Gunaratne, H. Q. N., O'Connor, H., Thompson, K., Sharda, P., Kavanagh, P., Istrate, O. M., Glover, S., Klusener, P. A. A., Roberts, E. P. L., & Nockemann, P. (2024). All-iron redox flow battery in flow-through and flow-over set-ups: The critical role of cell configuration. *Energy Advances*, 3(6), 1329–1341.  
<https://doi.org/10.1039/D4YA00179F>
27. Liu, X., Li, T., Yuan, Z., & Li, X. (2022). Low-cost all-iron flow battery with high performance towards long-duration energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 73, 438–445.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.041>
28. Gong, K., Xu, F., Grunewald, J. B., Ma, X., Zhao, Y., Gu, S., Yan, Y., & Liu, J. (2016). All-soluble all-iron aqueous redox-flow battery. *ACS Energy Letters*, 1(1), 89–93.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00049>
29. Gao, M., Salla, M., Zhang, F., Zhi, Y., & Wang, Q. (2022). Membrane fouling in aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 527, 231180.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231180>
30. Engler, M., Stich, M., Baumer, C., & Bund, A. (2024). Investigating the iron plating and stripping of anolytes for all-iron redox-flow batteries. *J*, 7(4), 571–583.  
<https://doi.org/10.3390/j7040034>

31. Bard, A. J., Parsons, R., & Jordan, J. (Eds.). (1985). Standard potentials in aqueous solution. Marcel Dekker.
32. Zhang, H., & Sun, C. (2021). Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: A review. *Journal of Power Sources*, 493, 229445.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229445>
33. Rodby, K. E., Perry, M. L., & Brushett, F. R. (2021). Assessing capacity loss remediation methods for asymmetric redox flow battery chemistries using levelized cost of storage. *Journal of Power Sources*, 506, 230085.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230085>
34. Hawthorne, K. L., Petek, T. J., Miller, M. A., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. (2015). An investigation into factors affecting the iron plating reaction for an all-iron flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), A108–A113.  
<https://doi.org/10.1149/2.0591501jes>
35. Jayathilake, B. S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A., & Narayanan, S. R. (2018). Improvements to the coulombic efficiency of the iron electrode for an all-iron redox-flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(9), A1630–A1638.  
<https://doi.org/10.1149/2.0451809jes>
36. Sinclair, N., Vasil, M., Kellamis, C., Nagelli, E. A., Wainright, J. S., Savinell, R., & Wnek, G. E. (2023). Membrane considerations for the all-iron hybrid flow battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(5), 050516.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/acced2>
37. Yang, J., Zhou, C., Xiang, Y., Bi, Y., Tan, X., Robertson, A. W., Cheng, Y., & Sun, Z. (2025). Research progress and prospect of all-iron redox flow battery anolyte. *ChemSusChem*, 18(14), e202500384.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202500384>
38. Furquan, M., Ali, S., Hussaini, S. R., Bhat, Z. M., Sial, M. A. Z. G., Alzahrani, A. S., Yamani, Z. H., & Qamar, M. (2024). Electrolyte additives and 3D X-ray tomography study of all iron redox flow batteries in a full-cell configuration for

- high capacity retention. *Energy & Fuels*, 38(5), 4699–4710.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04842>
39. Kumar, C. S. V. A., Tübke, J., Pinkwart, K., & Noack, J. (2025). A multi-parameter analysis of iron/iron redox flow batteries: Effects of operating conditions on electrochemical performance. *Energy Advances*, 4(9), 1179–1200.  
<https://doi.org/10.1039/D5YA00139K>
  40. Devi, N., Mishra, J. N., Singh, P., & Chen, Y.-S. (2024). Physiochemical and Electrochemical Properties of a Heat-Treated Electrode for All-Iron Redox Flow Batteries. *Nanomaterials*, 14(9), 800.  
<https://doi.org/10.3390/nano14090800>
  41. Qadeer, M. A., Zhang, X., Farid, M. A., Tanveer, M., Yan, Y., Du, S., Huang, Z.-F., Tahir, M., & Zou, J.-J. (2024). A review on fundamentals for designing hydrogen evolution electrocatalyst. *Journal of Power Sources*, 613, 234856.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234856>
  42. Zhang, Y., Ye, Q., & Ma, Z. (2024). Effects of trace amount of copper, nickel and bismuth on hydrogen evolution reaction of the carbon felt electrode in a hydrochloride-based flow battery. *Journal of Energy Storage*, 103, 114329.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114329>
  43. Boz, E. B., Bondre, A., de Bruijne, R., & Forner-Cuenca, A. (2025). Conductive polymer coatings control reaction selectivity in all-iron redox flow batteries. *Advanced Materials*, 37(26), e2414596.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202414596>
  44. Ligthart, N. E. G., Sommer, J., Bleeker, J., Baumgartner, L. M., Padding, J. T., & Vermaas, D. A. (2025). Imaging local pH in boundary layers at 3D electrodes in electrochemical flow systems. *Chemical Engineering Journal*, 507, 160474.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160474>
  45. Wan, C. T. C., Aarão Reis, F. D., & Brushett, F. R. (2023). Engineering redox flow battery electrodes with spatially tailored architectures. *Energy Technology*, 11(7), 2300137.  
<https://doi.org/10.1002/ente.202300137>

46. Selverston, S., Nagelli, E., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. (2019). All-iron hybrid flow batteries with in-tank rebalancing. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10), A1725–A1731.  
<https://doi.org/10.1149/2.0281910jes>
47. Noack, J., Wernado, M., Roznyatovskaya, N., Ortner, J., & Pinkwart, K. (2020). Studies on Fe/Fe redox flow batteries with recombination cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(16), 160527.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abcf50>
48. Cui, R., Zhang, Z., Wang, Y., Liu, F., Wang, H., Bi, C., Yu, C., & Zhou, Y. (2024). Effect of cations (Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) contamination in Nafion membrane: A molecular simulations study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50(Part A), 635–649.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.295>
49. Gimenez Garcia, I., & Forner Cuenca, A. (2024). Elucidating the influence of electrolyte additives on iron electroplating performance. *Electrochimica Acta*, 498, 144509.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144509>
50. Wang, Y., Mu, A., Wang, W., Yang, B., & Wang, J. (2024). A review of capacity decay studies of all-vanadium redox flow batteries: Mechanism and state estimation. *ChemSusChem*, 17(14), e202301787.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.202301787>
51. Puleston, T., Serra, M., & Costa-Castelló, R. (2024). Vanadium redox flow battery capacity loss mitigation strategy based on a comprehensive analysis of electrolyte imbalance effects. *Applied Energy*, 355, 122271.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122271>
52. Puleston, T., Trovò, A., Marini, G., Serra, M., Costa-Castelló, R., & Guarnieri, M. (2024). Design and experimental validation of an optimal remixing procedure for vanadium flow batteries affected by faradaic imbalance. *Journal of Power Sources*, 624, 235487.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235487>

53. Noack, J., Berkers, M., Ortner, J., & Pinkwart, K. (2021). The influence of some electrolyte additives on the electrochemical performance of Fe/Fe<sup>2+</sup> redox reactions for iron/iron redox flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(4), 040529.  
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf5a3>
54. Manohar, A. K., Kim, K. M., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A., Rawlings, S., & Narayanan, S. R. (2016). A high efficiency iron-chloride redox flow battery for large-scale energy storage. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1), A5118–A5125.  
<https://doi.org/10.1149/2.0161601jes>
55. Nambafu, G. S., Hollas, A. M., Zhang, S., Rice, P. S., Boglaienko, D., Fulton, J. L., Li, M., Huang, Q., Zhu, Y., Reed, D. M., Sprenkle, V. L., & Li, G. (2024). Phosphonate-based iron complex for a cost-effective and long cycling aqueous iron redox flow battery. *Nature Communications*, 15, 2566.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-45862-3>
56. Hollas, A. M., Nambafu, G. S., Boglaienko, D., Reed, D. M., Sprenkle, V. L., & Li, G. (2025). Non-nitrogenous bisphosphonate as a ligand for an all-soluble iron flow battery anolyte. *Cell Reports Physical Science*, 6(6), 102615.  
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2025.102615>
57. Roznyatovskaya, N., Herr, T., Küttinger, M., Fühl, M., Noack, J., Pinkwart, K., & Tübke, J. (2016). Detection of capacity imbalance in vanadium electrolyte and its electrochemical regeneration for all-vanadium redox-flow batteries. *Journal of Power Sources*, 302, 79–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.021>
58. Poli, N., Schäffer, M., Trovò, A., Noack, J., Guarnieri, M., & Fischer, P. (2021). Novel electrolyte rebalancing method for vanadium redox flow batteries. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126583.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126583>
59. Guarnieri, M., Trovò, A., D’Anzi, A., & Alotto, P. (2018). Developing vanadium redox flow technology on a 9-kW 26-kWh industrial scale test facility: Design

- review and early experiments. *Applied Energy*, 230, 1425–1434.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.021>
60. Poli, N., Trovò, A., Fischer, P., Noack, J., & Guarnieri, M. (2023). Electrochemical rebalancing process for vanadium flow batteries: Sizing and economic assessment. *Journal of Energy Storage*, 58, 106404.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106404>
  61. Cantera, M., Lubián, L., Cavusoglu, K., Rubio-Presa, R., Sanz, R., Ruiz, V., Cámara, J. M., & Ventosa, E. (2024). An automatized rebalancing system to address faradaic imbalance and prolong cycle life in alkaline ferrocyanide–anthraquinone redox flow batteries. *Batteries & Supercaps*, 7(8), e202400086.  
<https://doi.org/10.1002/batt.202400086>
  62. Bondar, A., & Kolosovskyi, Y. (2024). A method for regenerating electrolytes of an all-iron flow battery (WO2024191401A1). World Intellectual Property Organization.
  63. Savinell, R. F., & Litt, M. H. (2016). *Method and system for rebalancing electrolytes in a redox flow battery system* (U.S. Patent No. 9,509,011 B2). U.S. Patent and Trademark Office.
  64. Evans, C. E., & Song, Y. (2019). *Method and system to maintain electrolyte stability for all-iron redox flow batteries* (U.S. Patent No. 10,230,125 B2). U.S. Patent and Trademark Office.
  65. Tucker, M. C., Srinivasan, V., Ross, P. N., & Weber, A. Z. (2013). Performance and cycling of the iron-ion/hydrogen redox flow cell with various catholyte salts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43(7), 637–644.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-013-0553-2>
  66. Selverston, S., Savinell, R. F., & Wainright, J. S. (2016). In-tank hydrogen-ferric ion recombination. *Journal of Power Sources*, 324, 674–678.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.126>
  67. Kolosovskyi, Y., Kosohin, O., & Linyucheva, O. (2025). Enhancing regeneration system cyclic stability for all-iron flow batteries through Nafion

membrane modification with a silica nanolayer. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 60(5), 823–831.

<https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i5.2025.13>

68. Zeng, Y. K., Zhao, T. S., Zhou, X. L., Zou, J., & Ren, Y. X. (2017). A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 352, 77–82.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.125>

69. Wan, C. T.-C., Rodby, K. E., Perry, M. L., Chiang, Y.-M., & Brushett, F. R. (2023). Hydrogen evolution mitigation in iron-chromium redox flow batteries via electrochemical purification of the electrolyte. *Journal of Power Sources*, 554, 232248.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232248>

70. International Organization for Standardization. (1989). Iron ores — Determination of acid-soluble iron(II) content — Titrimetric method (ISO 9035:1989). International Organization for Standardization

71. Bureau of Indian Standards. (1959). Methods of chemical analysis of iron ores (IS 1493:1959). Bureau of Indian Standards.

72. Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., & Denney, R. C. (1989). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis* (5th ed.). Longman Scientific & Technical.

73. Mauritz, K. A. (1998). Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides. *Materials Science and Engineering: C*, 6(2-3), 121–133.

[https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(98\)00042-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(98)00042-3)

74. Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical impedance spectroscopy: A tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162–193.

<https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>

75. Schneider, J., Tichter, T., Khadke, P., Zeis, R., & Roth, C. (2020). Deconvolution of electrochemical impedance data for the monitoring of

- electrode degradation in VRFB. *Electrochimica Acta*, 336, 135510.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135510>
76. Sharma, H., & Kumar, M. (2021). Enhancing power density of a vanadium redox flow battery using modified serpentine channels. *Journal of Power Sources*, 494, 229753.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229753>
  77. Trasatti, S., & Petrii, O. A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5), 711–734.  
<https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
  78. OECD Nuclear Energy Agency. (2013). Chemical thermodynamics of iron, part 1. OECD Nuclear Energy Agency.
  79. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2025). Formation constant. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book)*.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook.F02485>
  80. International Union of Pure and Applied Chemistry. (2025). Stability constant. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book)*.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook.ST06785>
  81. Derkowski, A., & Kuligiewicz, A. (2022). Thermal analysis and thermal reactions of smectites: A review of methodology, mechanisms, and kinetics. *Clays and Clay Minerals*, 70(6), 946–972.  
<https://doi.org/10.1007/s42860-023-00222-y>
  82. Khoe, G. H., Brown, P. L., Sylva, R. N., & Robins, R. G. (1986). The hydrolysis of metal ions. Part 9. Iron(III) in perchlorate, nitrate, and chloride media (1 mol dm<sup>-3</sup>). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1901–1906.  
<https://doi.org/10.1039/DT9860001901>
  83. Dickinson, E. J. F., & Wain, A. J. (2020). The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 872, 114145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145>

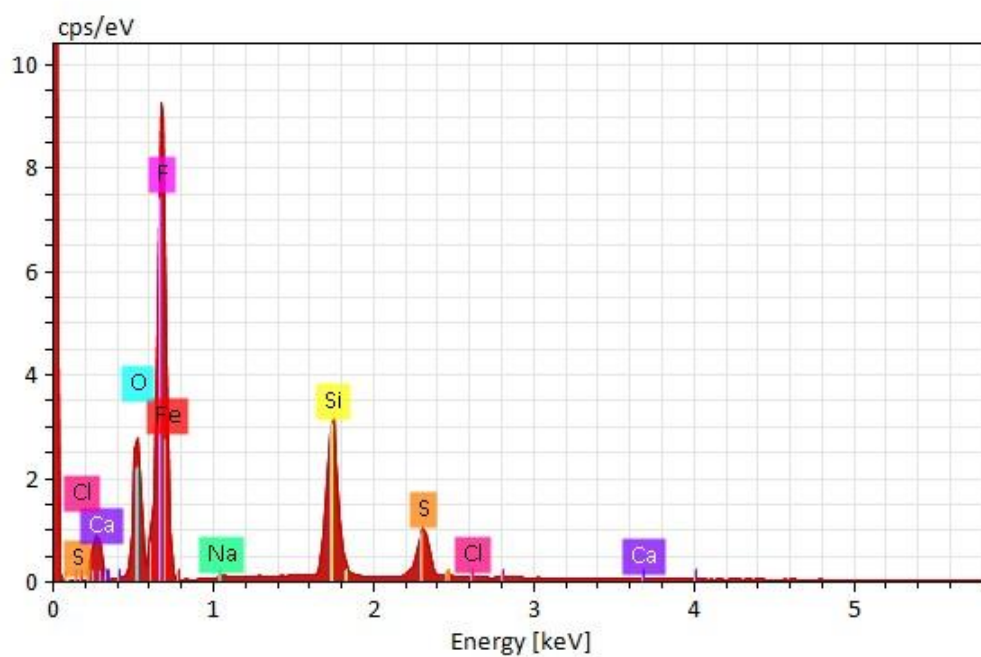
84. Sheng, W., Gasteiger, H. A., & Shao-Horn, Y. (2010). Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11), B1529-B1536.  
<https://doi.org/10.1149/1.3483106>
85. Schmal, D., Van Erkel, J., & Van Duin, P. J. (1986). Mass transfer at carbon fibre electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16(3), 422-430.  
<https://doi.org/10.1007/BF01008853>
86. Tucker, M. C., Cho, K.-T., & Weber, A. Z. (2014). Optimization of the iron-ion/hydrogen redox flow cell with iron chloride catholyte salt. *Journal of Power Sources*, 245, 691-697.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.029>
87. Cho, S. Y., Janis, C., Inc, C., & Cho, K. T. (2020). Flow-field geometry effect on H<sub>2</sub>-iron redox flow battery. *Journal of Energy Engineering*, 146(6), 04020063.  
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000699](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000699)
88. Wang, P., Zhao, Y., Ban, Y., & Zheng, M. (2024). A review of porous electrode structural parameters and optimization for redox flow batteries. *Journal of Energy Storage*, 93, 112859.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112859>
89. Arenas, L. F., Ponce de León, C., & Walsh, F. C. (2016). Mass transport and active area of porous Pt/Ti electrodes for the Zn-Ce redox flow battery determined from limiting current measurements. *Electrochimica Acta*, 221, 154-166.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.097>
90. Ke, X., Alexander, J. I. D., Prael, J. M., & Savinell, R. F. (2014). Flow distribution and maximum current density studies in redox flow batteries with a single passage of the serpentine flow channel. *Journal of Power Sources*, 270, 646-657.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.155>

91. Ha, J., Choi, Y. Y., Kim, Y., Lee, J. N., & Choi, J. I. (2023). Two-layer hydrodynamic network model for redox flow battery stack with flow field design. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 201, 123626.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123626>
92. Yang, W. W., Zhang, R. Z., Lu, M. Y., Lin, Y. W., Liang, L. X., & Xu, Q. (2024). Novel flow field design for redox flow battery using algorithmic channel generation and self-adaptive network model and experimental verification. *Chemical Engineering Journal*, 499, 156346.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156346>
93. Zhou, X. L., Zhao, T. S., An, L., Zeng, Y. K., & Wei, L. (2017). Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 339, 1–12.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.040>
94. Milshtein, J. D., Tenny, K. M., Barton, J. L., Drake, J., Darling, R. M., & Brushett, F. R. (2017). Quantifying mass transfer rates in redox flow batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(11), E3265–E3275.  
<https://doi.org/10.1149/2.0201711jes>
95. Hawthorne, K. L., Wainright, J. S., & Savinell, R. F. (2014). Maximizing plating density and efficiency for a negative deposition reaction in a flow battery. *Journal of Power Sources*, 269, 216–224.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.125>
96. Song, Y., Zhang, Q.-a., Li, Y., & Tang, A. (2025). Amorphous Zr-based MOF engineered carbon felt electrodes for high-performance all-iron flow batteries with enhanced areal capacity. *Chemical Engineering Journal*, 522, 167948.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167948>

## ДОДАТОК А

Первинний EDX-спектр TEOS-модифікованої мембрани Nafion

## Application Note



## Acquisition

| Element | At. No. | Netto | Mass [%] | Mass Norm. [%] | Atom [%] | abs. error [%]<br>(1 sigma) | rel. error [%]<br>(1 sigma) |
|---------|---------|-------|----------|----------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| O       | 8       | 15973 | 13.40    | 17.08          | 20.84    | 1.80                        | 13.47                       |
| F       | 9       | 55372 | 52.47    | 66.88          | 68.74    | 6.22                        | 11.85                       |
| Na      | 11      | 479   | 0.44     | 0.56           | 0.48     | 0.07                        | 16.94                       |
| Si      | 14      | 26306 | 7.83     | 9.98           | 6.94     | 0.37                        | 4.69                        |
| S       | 16      | 9325  | 3.16     | 4.03           | 2.45     | 0.15                        | 4.70                        |
| Cl      | 17      | 209   | 0.08     | 0.10           | 0.05     | 0.04                        | 52.20                       |
| Ca      | 20      | 146   | 0.07     | 0.08           | 0.04     | 0.04                        | 62.00                       |
| Fe      | 26      | 1067  | 1.01     | 1.29           | 0.45     | 0.08                        | 7.82                        |
|         |         | Sum   | 78.45    | 100.00         | 100.00   |                             |                             |