



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.136

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

Кулонометрический метод анализа для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите ванадиевой проточной батареи с использованием водородно-ванадиевой ячейки

Э. А. Петухова^{1,2✉}, В. С. Ершова¹, А. В. Терентьев^{1,2}, Е. А. Рубан¹, Р. Д. Пичугов^{2,3}, Д. В. Конев¹, А. А. Усенко^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Российская Федерация

²ООО «Инэнерджи»,
2-й Котляковский пер., 18, Москва 115201, Российская Федерация

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Миусская пл., 9, стр.1, Москва 125047, Российская Федерация

Аннотация

Определение содержания ванадия и средней степени окисления ионов ванадия в электролите является важнейшей задачей как при производстве и эксплуатации ванадиевых проточных батарей, так и в научных исследованиях, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик электролитов на протяжении всего их жизненного цикла. В данной статье рассматривается решение этой проблемы с помощью кулонометрического анализа образцов электролита, циркулирующих через ячейку с мембранно-электродным блоком, состоящим из газодиффузионного водородного электрода, протонообменной мембраны и жидкостного проточного электрода. Процедура кулонометрического анализа включает в себя окисление образца до наивысшей степени окисления ванадия с последующим восстановлением до степени окисления +4. Параметры процедуры (режимы поляризации и условия завершения) были установлены таким образом, чтобы свести к минимуму относительную погрешность определения концентрации ванадия до 5 % и среднюю степень окисления до 2 % на основе электролитов модельного состава с различными концентрациями и степенями окисления ванадия, включая сернокислые, а также смешанно-кислые ($H_2SO_4 + HCl$) составы.

Ключевые слова: ванадиевый электролит, ванадиевые проточные батареи, кулонометрия, водородный электрод, концентрация, степень окисления ванадия

Источник финансирования: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-73-00157.

Для цитирования: Петухова Э. А., Ершова В. С., Терентьев А. В., Рубан Е. А., Пичугов Р. Д., Конев Д. В., Усенко А. А. Кулонометрический метод анализа для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите ванадиевой проточной батареи с использованием водородно-ванадиевой ячейки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 128–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

For citation: Petukhova E. A., Ershova V. S., Terentyev A. V., Ruban E. A., Pichugov R. D., Konev D. V., Usenko A. A. Coulometric analysis method for determining the concentration and degree of oxidation of vanadium in the electrolyte of a vanadium flow battery using a hydrogen vanadium cell. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 128–138. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12490>

✉ Элина Азатовна Петухова, e-mail: ea.petukhova@yandex.ru

© Петухова Э. А., Ершова В. С., Терентьев А. В., Рубан Е. А., Пичугов Р. Д., Конев Д. В., Усенко А. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Окислительно-восстановительные проточные батареи являются перспективной электрохимической технологией для интеграции с возобновляемыми источниками энергии благодаря своей гибкости и масштабируемости [1–3]. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) стали неоспоримыми конкурентами в энергетике будущего, по всему миру реализованы десятки проектов, а также продолжается интеграция их в энергетические сети [4, 5]. Ванадиевые проточные батареи (ВПБ) состоят из резервуаров с электролитом, графитовых электродов, ионообменных мембран и систем циркуляции для обеспечения эффективного хранения энергии. Значительная часть (от трети до половины) стоимости за киловатт-час (кВт·ч) энергии, накапливаемой по этой технологии, приходится на электролит на основе соединений ванадия [6]. Многочисленные исследования посвящены вопросам оптимизации состава ванадиевого электролита и способам приготовления, повышения эксплуатационных характеристик и их периодического контроля. Методы производства электролита и изучение протекающих в нем реакций постоянно развиваются и совершенствуются благодаря постоянным исследованиям [7–11].

Кроссовер соединений ванадия [12, 13] и возникновение побочных электродных реакции во время работы ВПБ [14–16] приводят к снижению емкости из-за нарушения баланса заряда между положительным и отрицательным электролитами (т. е. при равном объеме положительного и отрицательного электролита, одинаковой концентрации соединений ванадия в них и общей средней степени окисления двух электролитов в окрестности +3.5). Для решения этой проблемы разрабатываются различные подходы, включая пассивное и активное восстановление баланса (ребалансировка) положительной и отрицательной емкости электролита - гидравлическое шунтирование [17], градиент давления [18], введение восстановителей [19] и вспомогательных электрохимических устройств, которые восстанавливают ванадиевый электролит с помощью воды [20, 21] или окисления водорода [22].

Следует отметить, что производство электролита и его обслуживание в процессе эксплуатации требуют периодического контроля ключевых характеристик электролита - концентрации и средней степени окисления ионов ванадия. Для решения этой проблемы было предложено несколько методов. Например, в работах

[23–25] предлагается мониторинг средней степени окисления ванадиевого электролита с помощью потенциометрических измерений. Для определения общего содержания ванадия в образце электролита его следует дополнить другим аналитическим методом. В работе [26] предлагается добавление восстановителя или окислителя для перевода ванадия в заданное валентное состояние, при этом концентрация ванадия в каждом валентном состоянии рассчитывается на основе объема исходного образца и количества добавленного окислителя/восстановителя. Метод может быть дополнен измерениями спектра поглощения полученных растворов. Спектрофотометрический метод, описанный в [27, 28], также требует предварительной калибровки с использованием эталонов. Концентрации соединений ванадия в степенях окисления +3 и +4 в исследуемом образце определяются на основе этих калибровочных зависимостей. Для электролитов с концентрацией 1–2 М оптическое поглощение перестает линейно зависеть от концентрации, что усложняет процесс калибровки. Кроме того, изменения в составе электролита в отношении концентрации и кислотного состава могут вызвать сдвиги в характерных пиках поглощения соединений ванадия в степенях окисления +3, +4 и +5 из-за изменений кислотности раствора и появления новых полос поглощения из-за комплексных соединений ванадия, зависящих от концентрации [29, 30]. Использование микроэлектродов для амперометрических исследований представляется многообещающим, но его применимость была продемонстрирована только для обратимых окислительно-восстановительных пар ванадиевых электролитов низкой концентрации [31, 32].

Целью данного исследования является оценка применимости кулонометрического метода для определения характеристик электролита с использованием проточной ячейки с мембранно-электродным блоком (МЭБ) состава H_2 (PtC)//протонообменная мембрана// $V^{n(n-1)}/V^{n}$, где n колеблется от 3 до 5. Ранее МЭБ аналогичного состава (объединяющие газодиффузионные водородные и жидкостные проточные ванадил/ванадатные полуэлементы) были предложены для автономных систем накопления энергии [33, 34] и в качестве вспомогательных устройств для электрохимической ребалансировки [35]. Насколько нам известно, такие МЭБ не использовались в аналитических целях в отношении состава электролита ВПБ [36–38].

2. Экспериментальная часть

В испытаниях на определение степени окисления и концентрации ионов ванадия рассматривались 3 образца: 1 – серноокислый электролит с составом 1 М VO_2^+ в 4 М H_2SO_4 (степень окисления ванадия +4), 2 – серноокислый электролит с концентрацией ванадия 1.6 М и средней степенью окисления ванадия +3.5 в 2.4 М H_2SO_4 и 3 – смешанно-кислый электролит из коммерческого ванадиевого проточного аккумулятора.

В качестве образца 1 использовался серноокислый электролит, приготовленный из тригидрата ванадилсульфата $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ марки реагента (Reakhim, Россия) и серной кислоты (95 %, Сигматек, Россия) квалификации ХЧ. Навеска сульфата ванадила растворялась в предварительно приготовленном 4 М растворе серной кислоты до достижения заданного объема раствора.

Для образца 2 серноокислый электролит с известной концентрацией ванадия (1.6 М) и средней степенью окисления ванадия +3.5 в 2.4 М серной кислоте был приготовлен из пентаоксида ванадия V_2O_5 99.6 % (Sigma-Aldrich, США). Химическое восстановление пентаоксида ванадия V_2O_5 до степени окисления +4 проводилось при помощи щавелевой кислоты (дигидрат, ХЧ, VWR Chemicals, США) в 2.4 М растворе серной кислоты, с последующим электролизом разделенного на две порции серноокислого раствора ванадия в степени окисления +4 до степени окисления +3 и +5 соответственно [39].

Образец 3 представлял собой коммерческий смешанно-кислый электролит, который был синтезирован согласно полученному документу от компании LIAONING GREPALOFU NEW ENERGY CO.LTD по тем диапазонам содержания значений прекурсоров, которые предоставлены компанией: содержание сульфата ванадия (III) – 10–15 мас. %, сульфата ванадия (IV) – 8–12 мас. %, серной кислоты – 10–12 мас. %, воды – 50–60 мас. %, соляной кислоты – 10–12 мас. %. Согласно данному документу средние значения концентраций в образце 3 составляли: $C_v = 1.65$ М, $C(\text{SO}_4) = 2.7$ М, $C(\text{Cl}) = 3.014$ М. При этом концентрация ванадия в коммерческом образце может находиться в интервале от 1.32 до 1.98 М.

Также был изготовлен фоновый раствор электролита – раствор серной кислоты концентрацией 4 М.

Электрохимические измерения выполняли на установке, схема которой показана на рис. 1, резервуар для электролита (2), перистальтиче-

ский насос (3) (BT100-1L, LongerPump, Китай). К резервуару (2) подсоединен гидрозатвор (4). Источником водорода является генератор водорода ГВЧ-36А (5) (НПП «Химэлектроника», Россия), водород увлажняли, пропуская через склянку Дрекселя, наполненную дистиллированной водой (6). Скорость подачи водорода на газодиффузионный электрод составляла 2 л/ч, циркуляция электролита через жидкостный проточный электрод была со скоростью 100 мл/мин. Электрохимические измерения проводили на гальваностате/потенциостате Р-20Х (Electrochemical Instruments) – (7). Потенциостат подключали к ячейке (1) по двухэлектродной схеме: рабочий электрод – жидкостный проточный электрод, противэлектрод – водородный газодиффузионный электрод. Описание использованных процедур электрохимических измерений приведено в разделе 3.1. *Параметры измерительной процедуры.*

Проточная электрохимическая ячейка, используемая для измерений (см. схему на рис. 2), состояла из титановых концевых пластин (1), прокладок из листового материала Viton (2), электропроводящих прокладок из фольги Graflex (3) (АО «НПО «Унихимтек», Россия), никелевых токосъемников (4), электродных графитовых пластин (5, 8), проточных рамок из тефлона (часть с выгравированными проточными каналами 6а и закрывающая часть 6б). Водородным

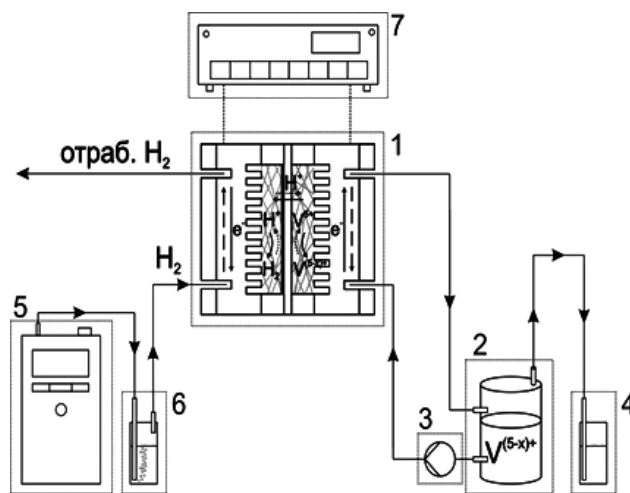


Рис. 1. Установка для определения концентрации и степени окисления ванадия в электролите, где 1 – проточная электрохимическая ячейка; 2 – резервуар для анализируемого раствора электролита; 3 – насос; 4 – гидрозатвор; 5 – генератор водорода; 6 – увлажнитель водорода; 7 – потенциостат/гальваностат

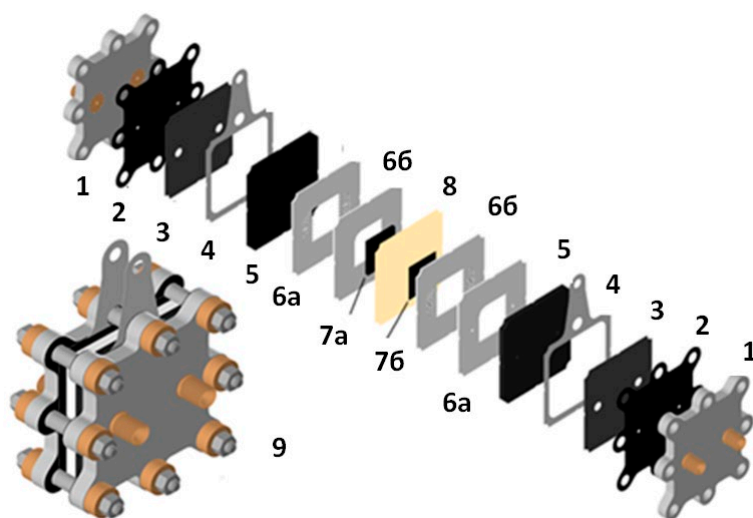


Рис. 2. Проточная электрохимическая ячейка с мембранно-электродным блоком, где 1 – концевые пластины с присоединениями для подачи электроактивных сред (водород и сернокислый водный раствор с пробой ванадиевого электролита); 2 – прокладки-изоляторы из резины; 3 – прокладка из углеродной фольги; 4 – металлический токоподвод; 5 – графитовая токосъемная пластина водородного электрода; 6 – рамка-ограничитель электродного пространства, состоящая из двух прокладок-изоляторов (6а, 6б), имеющих с внутренних сторон проточные каналы для подачи сред в электродные пространства; 7а – водородный газодиффузионный электрод; 7б – ванадиевый пористый проточный электрод; 8 – протонообменная мембрана-сепаратор; 9 – ячейка в сборе

газодиффузионным электродом (7а) служила углеродная бумага Freudenberg H23C8, покрытая Pt/C катализатором (0.516 мг/см^2), в качестве пористого проточного электрода использовался углеродный войлок (Sigracell GFD 4,65EATA, SGL GmbH, Германия) (7б), протонообменная мембрана (8) представляла собой перфторированную катионообменную мембрану IEM-N102 (Zhongding New Energy Co., Ltd, Китай).

2.1. Методика проведения измерений для определения значений концентрации и средней степени окисления ионов ванадия в ванадиевом электролите при помощи кулонометрического анализа

Для проведения анализа пробы используется установка, изображенная на рис. 1. Для проведения испытаний собирается мембранно-электродный блок (рис. 2). МЭБ подключается к потенциостату по двухэлектродной схеме таким образом, что рабочим электродом является углеродный войлок, а противоэлектродом – водородный газодиффузионный электрод с нанесенным каталитическим слоем Pt/C.

Необходимо включить подачу водорода на газодиффузионный электрод, для этого включается генератор водорода (5) (GVCh-36A (NPP

Khimelectronika, Russia)) и перистальтический насос, который осуществляет циркуляцию водорода через увлажняющий резервуар (6). Таким образом, в резервуаре поддерживается постоянное избыточное давление водорода ~20 мбар независимо от того, потребляется или генерируется водород на ячейке в ходе измерений.

Необходимо смочить углеродный войлок на катодной стороне фоновым электролитом 4 М H_2SO_4 . Для этого в резервуар (2) необходимо налить 20 мл фонового электролита и включить перистальтический насос (3). Процедура прокачки фонового электролита для только что собранного мембранно-электродного блока продолжается около 30 минут. Скорость прокачки водорода через газодиффузионный электрод составляет 2 л/ч, скорость прокачки электролита на углеродном войлоке составляет 100 мл/мин.

Если установка используется повторно, то перед анализом необходимо провести промывку углеродного войлока при помощи фонового раствора электролита. Для этого необходимо включить перистальтический насос (3), залить в резервуар (2) 20 мл фонового электролита, подождать 5-10 минут, слить этот электролит из резервуара. Повторить эту процедуру еще 2 раза.

Для определения зарядов Q_i^0 в резервуар (2) вносится проба фонового электролита, проводится процедура электрохимических измерений в 4 этапа, описанная в 3.1. *Параметры измерительной процедуры*. Фоновый электролит после проведения процедуры сливается.

Для проведения самого анализа необходимо внести в резервуар (2) 10 мл фонового электролита и 1 мл исследуемой пробы. Ванадиевый электролит имеет свойство оставаться на стенках пипетки, при помощи которой идет отбор 1 мл пробы. Поэтому для уменьшения погрешности при анализе рекомендуется при помощи пипетки ввести исследуемую пробу, затем после перемешивания пробы с раствором фонового электролита набрать в эту пипетку разбавленный раствор пробы и слить ее обратно в резервуар. Повторить это 3 раза. Таким образом, можно смыть остатки ванадиевого электролита со стенок пипетки. После этого проводится процедура электрохимических измерений, описанная в главе 3.1. *Параметры измерительной процедуры* для определения значений зарядов Q_i .

2.2. Методология кулонометрического анализа

Предлагаемый метод основан на переводе пробы электролита с соединениями ванадия, имеющими неизвестную общую концентрацию C_V и среднюю степень окисления OS , в полностью окисленное состояние в степени окисления +5, а затем в состояние со степенью окисления +4. Баланс зарядов, которые затрачиваются на этап окисления и восстановления, отражает рис. 3. Заряд на этапе окисления, Q_{OX} , связан с объемом пробы электролита, V , и неизвестной средней степенью окисления ванадия в нем, OS , следующим соотношением:

$$Q_{OX} = (5 - OS) \cdot C_V \cdot F \cdot V, \tag{1}$$

где C_V – концентрация всех форм ванадия в пробе, F – постоянная Фарадея. Заряд, пропускае-

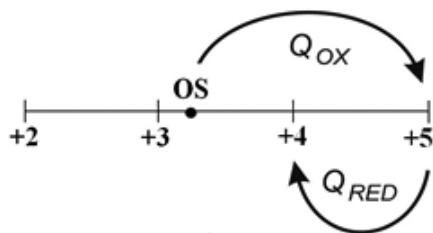


Рис. 3. Схема кулонометрического определения степени окисления и концентрации ванадия

мый на этапе восстановления, Q_{RED} , можно рассчитать по формуле:

$$Q_{RED} = C_V \cdot F \cdot V. \tag{2}$$

Следовательно, обе неизвестных, C_V и OS , определяются из решения системы уравнений (1), (2):

$$OS = 5 - Q_{RED} / Q_{OX} \tag{3}$$

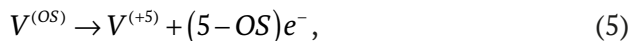
$$C_V = Q_{RED} / (F \cdot V). \tag{4}$$

Таким образом, задача отыскания C_V и OS сводится к измерению Q_{OX} и Q_{RED} . А для этого, в свою очередь, требуется выбрать условия, обеспечивающие единственность протекания электрохимических реакций преобразования редокс-форм ванадия, а также определить условия проведения и окончания этапов окисления и восстановления. Это требует применения подходящей кулонометрической ячейки, разработки процедуры измерения и ее апробации на модельных составах с известными C_V и OS . Этому посвящен следующий раздел.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Параметры измерительной процедуры

В водородно-ванадиевой ячейке с мембранно-электродным блоком состава $H_2(Pt-C)|IEM|V^{(n-1)+}/V^{n+}$, где n варьируется от 3 до 5, в процессе измерения протекают реакции:



т. е. для изменения степени окисления ванадия используется выделение/окисление водорода на газодиффузионном электроде. Контроль потенциала жидкостного проточного электрода необходим для определения полноты протекания реакций (5, 6). В свою очередь, возможность контролировать потенциал ванадиевого проточного электрода по заданному напряжению ячейки существует, если обеспечить условия, в которых водородный электрод будет мало поляризуемым. Этому способствует высокий ток обмена реакции (7) по сравнению с обеими реакциями (5, 6). Для более надежного выполнения условия малой поляризуемости газодиффузионного электрода в ходе всего измерения на него подается увлажненный при комнатной температуре водород, а проба ванадиевого электролита перед измерением дополнительно разбавляется

кислым фоновым электролитом в соотношении 1:10. Такое разбавление, помимо снижения поляризации водородного электрода из-за уменьшения протекающих токов, позволяет существенно снизить число переноса по ионам ванадия вследствие увеличения отношения концентраций H^+ и катионов ванадия.

Для выбора напряжений ячейки, отвечающих полному окислению ванадия до степени окисления +5 и его восстановлению до степени окисления +4, и при этом исключающих протекание побочных реакций (окисления компонентов электролита или материала электрода в первом случае и более глубокому восстановлению ванадия во втором), была проведена регистрация вольтамперограмм в условиях, когда на жидкостный проточный электрод подавали фоновый электролит 4 М H_2SO_4 и ванадиевый электролит со степенью окисления +4 (рис. 4а, б).

Участок малых токов на фоновой кривой рис. 4 (а) вплоть до 1.3 В, позволяет считать, что при напряжениях меньше 1.3 В протекающий через ячейку с ванадиевым электролитом ток будет главным образом определяться процессами преобразования соединений ванадия (т. е. фоновый ток будет минимален). Судя по кривой рис. 5б, нежелательный процесс восстановления ванадия (+4) с заметной скоростью начнется при напряжении менее 0.4 В. Таким образом, для обеспечения максимального выхода по току первой

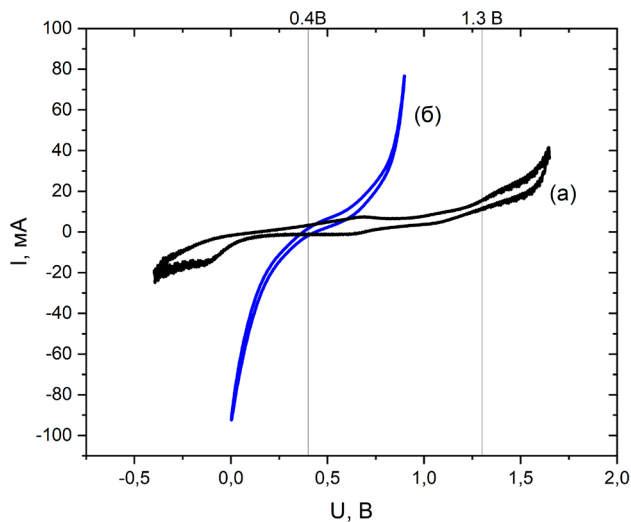


Рис. 4. Вольтамперограммы ячейки рис. 2, полученные при наложении развертки напряжения со скоростью 20 мВ/с и подаче на водородный электрод увлажненного водорода, а на жидкостный электрод (а) – раствора серной кислоты 4 М; (б) – модельный электролит со степенью окисления ванадия +4

из реакций (4) не следует превышать $U_{max} = 1.3$ В, а избыточного восстановления соединений ванадия до степени окисления ниже +4 удастся избежать, если второй этап кулонометрии проводить при напряжениях не ниже $U_{min} = 0.4$ В.

Для обеспечения наименьшей продолжительности анализа пробы логично проводить этапы окисления и восстановления в потенциостатическом режиме, задавая на соответствующих этапах измеренные выше U_{max} и U_{min} . Однако наложение таких больших скачков напряжения будет сопровождаться высокими импульсными токами. Оценка величины этих токов может быть произведена на основании данных об удельном сопротивлении ячейки, полученных методом электрохимического импеданса. Эта величина, найденная по высокочастотной отсечке годографа, составляет около 0.4 Ом·см², что дает плотность импульсного тока в момент переключения U_{max} на U_{min} : $(U_{max} - U_{min}) / 0.4 \text{ Ом·см}^2 = 2.25 \text{ А/см}^2$. Рабочая площадь поверхности МЭБ (рис. 2) составляет 4 см², то есть плотность импульсного тока для такого МЭБ ~ 9 А/см². Так как необходимо точно зарегистрировать полный пропущенный заряд, измерение таких токов (больших вначале каждого этапа и близких к нулю в кон-

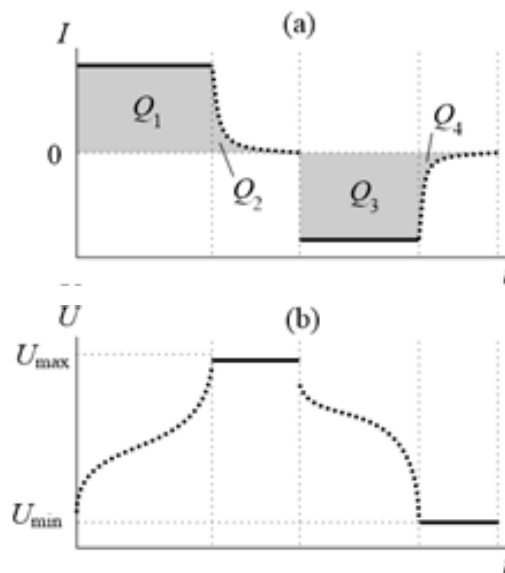


Рис. 5. Схематические зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени в ходе двухэтапной процедуры полного окисления и частичного восстановления соединений ванадия с разбивкой каждого этапа на гальваностатический и потенциостатический шаги. Сплошными линиями отмечены накладываемые на ячейку характеристики, пунктирными – измеряемые

це) очень сильно повышает требования к потенциостату в составе установки. Чтобы обойти эту проблему, каждый из этапов окисления и восстановления разбит на два шага – гальваностатический, с условием завершения по достижению предельного напряжения, и потенциостатический – поддержание предельного напряжения до достижения малого стационарного тока соответствующего направления. Данная схема двухэтапной поляризации ячейки с разбиением каждого этапа на 2 шага приведена на рис. 5, где отдельно показаны зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени. Измеряемые на каждом из четырех шагов заряды Q_i (где i – номер шага) связаны с Q_{RED} и Q_{OX} следующим образом: $Q_{OX} = Q_1 + Q_2$, а $Q_{RED} = Q_3 + Q_4$.

Также необходимо учесть, что при переключении направления тока происходит перезарядка двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах с развитой поверхностью, а также электрохимическое преобразование электроактивных соединений, не входящих в аликвоту анализируемого электролита (т. е. примеси, содержащиеся в фоновом электролите, материалах МЭБ и проточных контурах установки, главным образом – результаты анализа предыдущей порции электролита при многократном повторении измерения). Для снижения вносимых вышеперечисленными факторами погрешностей ввели предварительный этап измерения, заключающийся в применении такой же схемы поляризации ячейки (рис. 5), когда в ее жидкостном контуре циркулирует только фоновый электролит. В резуль-

тате определяются величины Q_i^0 . Эти величины используются для коррекции зарядов Q_i , измеренных в ходе анализа ванадиевого электролита. Таким образом, итоговые формулы для расчета средней степени окисления OS и концентрации C_v пробы ванадиевого электролита выглядят следующим образом:

$$OS = 5 - \frac{(Q_3 - Q_3^0) + (Q_4 - Q_4^0)}{(Q_1 - Q_1^0) + (Q_2 - Q_2^0)}, \tag{8}$$

$$c_v = \frac{(Q_3 - Q_3^0) + (Q_4 - Q_4^0)}{FV}. \tag{9}$$

В соотношения (8) и (9) входят абсолютные значения зарядов Q_i и Q_i^0 .

На рис. 6 показаны результаты применения такой последовательности измерений к образцу 1. В качестве условия прекращения потенциостатических шагов 2 и 4 выбрали снижение абсолютного значения тока до 3 мА/см² – эта величина была установлена экспериментально – такое значение принимает стационарный ток, компенсирующий изменение степени окисления соединений ванадия в результате кроссовера на анод. Поскольку эта величина определяется транспортными характеристиками мембраны и каталитического слоя анода в отношении соединений ванадия, ее уточнение необходимо для каждой новой сборки МЭБ с материалами другой марки.

В табл. 1 даны значения зарядов Q_i по данным рис. 6, а также величины Q_i^0 на подготови-

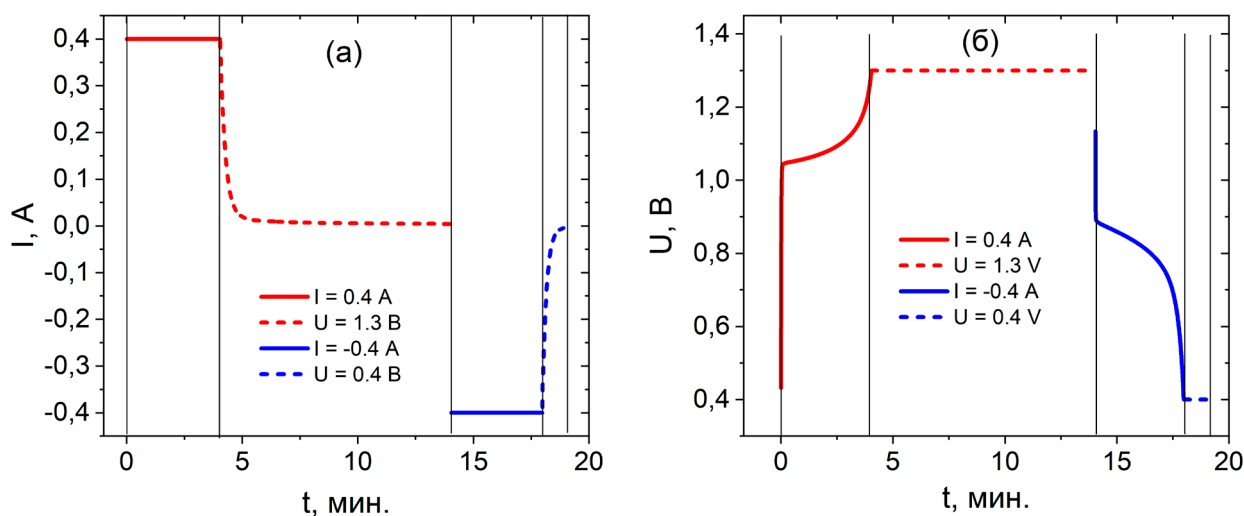


Рис. 6. Зависимости тока (а) и напряжения (б) от времени в ходе анализа образца 1. Сплошной линией показаны гальваностатические участки, пунктиром – потенциостатические. В легенде отмечены параметры, задаваемые на каждом из 4-х шагов

Таблица 1. Величины зарядов, полученные в ходе анализа образца 1 и фонового электролита 4 М H_2SO_4

Номер шага процедуры (<i>i</i>)	Образец 1	
	Q_i^0 , Кл	Q_p , Кл
1	0.13	78.71
2	0.05	24.28
3	0.27	99.56
4	0.03	2.56

тельном этапе анализа фонового электролита.

Исходя из значений зарядов, указанных в табл. 1, была рассчитана концентрация ионов ванадия C_v по формуле (9), она составила 1.05 М, а также была рассчитана по формуле (8) средняя степень окисления ванадия OS , она составила 3.99.

3.2. Воспроизводимость результатов измерений

Для оценки воспроизводимости методики были проведены серии измерений на образце 1 и на образце 2. Результаты этих измерений указаны в табл. 2 и 3 соответственно.

Для увеличения точности измерений концентраций и степеней окисления все эксперименты проводились на одной сборке МЭБ. Увеличение отклонения средней концентрации для образца 1 и образца 2 с номером эксперимента не происходит, оно случайное, что является погрешностью отбора аликвоты. При этом отклонение значений средней степени окисления во всех экспериментах для образца 1 и образца 2, составляет менее 1 %.

Также в процессе проведения экспериментов каждый раз заново измерялись корректировочные значения зарядов на фоновом электролите

Таблица 2. Сопоставление результатов измерения средней степени окисления и концентрации ванадия в образце 1 в результате проведения 4 экспериментов

№ анализа	Образец 1	
	C_v , М	OD
1	1.05	3.990
2	1.02	3.993
3	1.07	3.994
4	1.01	3.990
Среднее значение	1.04	3.992
Станд. отклон.	0.014	0.001
Доверительный интервал	1.04±0.04	3.992±0.003

$Q_{(i)}^0$, при этом возрастание зарядов $Q_{(i)}^0$, которое могло бы свидетельствовать о загрязнении и/или деградации материалов МЭБ, не наблюдалось. Поэтому можно ожидать, что у разработанной ячейки достаточно большой ресурс.

3.3. Анализ смешанно-кислого электролита

Для оценки работоспособности предлагаемого метода измерения средней степени окисления и концентрации ванадиевого электролита для других составов ванадиевых электролитов в отношении минеральных кислот, был выбран смешанно-кислый ванадиевый электролит, который используется в коммерческих ванадиевых проточных батареях – образец 3.

Для проведения исследования пробы смешанно-кислого электролита была собрана новая ячейка с МЭБ, где были заменены электродные материалы и мембрана. Фоновый электролит, применяющийся для разбавления пробы 1:10, был подготовлен согласно анионному составу исследуемого смешанно-кислого электролита.

Было проведено 3 эксперимента по определению средней степени окисления и концентрации смешанно-кислого ванадиевого электролита. В табл. 4 указаны рассчитанные по результатам измерений значения средней степени окис-

Таблица 3. Результаты определения C_v и OS для образца 2

№ анализа	Образец 2	
	C_v , М	OD
1	1.610	3.51
2	1.597	3.49
3	1.602	3.49
4	1.612	3.49
Среднее значение	1.605	3.495
Станд. отклон.	0.004	0.005
Доверительный интервал	1.605±0.011	3.495±0.016

Таблица 4. Результаты определения C_v и OS для образца 3

№ анализа	Образец 3	
	C_v , М	OD
1	1.440	3.38
2	1.460	3.39
3	1.480	3.39
Среднее значение	1.460	3.39
Станд. отклон.	0.011	0.003
Доверительный интервал	1.46±0.04	3.387±0.011

ления и концентрации ванадиевого электролита для образца 3.

Среднее значение концентрации ионов ванадия в смешанно-кислом электролите, рассчитанное по предлагаемой методике, составило 1.46 М, что входит, согласно методике, в диапазон допустимых концентраций ванадия.

Разброс результатов определения концентрации ванадия для всех трех образцов, хотя и не превышает 3 % от среднего значения определяемого параметра, тем не менее значительно превышает разброс результатов измерения OS (менее 0.3 %). Этот параметр определяется с более высокой точностью и воспроизводимостью, поскольку для его расчета используются только кулонометрические данные, тогда как погрешность определения C_v включает в себя ошибку при отборе аликвоты.

4. Выводы

Мы предложили метод определения основных характеристик электролита ВПРБ, позволяющий получать значения средней степени окисления OS и концентрации ионов ванадия C_v с относительным отклонением от среднего на уровне 3 % для концентрации и 0.3 % для степени окисления, продолжительностью одного измерения от единиц до нескольких десятков минут, и при этом требующий наличия в лаборатории достаточно простого и недорогого оборудования: источника водорода, перистальтического насоса производительностью 20–100 мл/мин и потенциостата, работающего с токами диапазона 1 мА – 0.5 А, а также измерительной ячейки с МЭБ площадью несколько см². Данный метод окажется востребованным на участках производства электролита ВПРБ, а также в исследовательских лабораториях, занимающихся развитием тематики ПРБ: необходимые для его реализации приборы, установки и материалы входят в базовое оснащение либо легкодоступны, методика выполнения измерений и обработка результатов проста, а аналитические характеристики, по меньшей мере, не уступают наиболее часто применяемому для анализа электролита спектрофотометрическому методу. Принцип метода, его экспериментальное оформление и разработанные процедуры (с небольшими вариациями) могут быть обобщены на токообразующие реакции с другими электроактивными веществами в водных электролитах, поскольку опираются на их базовую характеристику – способность к редокс-превращению на электродах

с приближенным к 100 % выходом по току в известном интервале потенциалов.

Заявленный вклад авторов

Конев Д. В. – концепция исследования, развитие методологии, научное руководство. Петухова Э. А. – проведение исследования, написание текста. Рубан Е. А., Ершова В. С. – проведение экспериментов. Терентьев А. В. – написание обзора. Пичугов Р. Д. – научное редактирование текста. Усенко А. А. – администрирование проекта.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Lourenssen K., Williams J., Ahmadpour F., Clemmer R., Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*. 2019;25: 100844. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>
2. Aluko A., Knight A. A review on vanadium redox flow battery storage systems for large-scale power systems application. *IEEE Access*. 2023;11: 13773–13793. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2023.3243800>
3. Daniel M., Byron N. P., Krowne C. M. Harnessing redox flow batteries for industrial applications: Opportunities and future directions. *Journal of Power Sources*. 2024;591: 233889. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233889>
4. Jiang H. R., Sun J., Wei L., Wu M. C., Shy W., Zhao T. S. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery. *Energy Storage Materials*. 2020;24: 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.005>
5. Li J., Wang Q., Zhang J. Design and development of large-scale vanadium redox flow batteries for engineering applications. *Journal of Power Sources*. 2024;591: 233855. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233855>
6. Minke C., Turek T. Techno-economic modelling and evaluation of flow batteries. In: *Flow batteries: from fundamentals to applications. Volume 2*. C. Roth, J. Noack, M. Skyllas-Kazacos (eds.). Wiley, VCH GmbH; 2023. p. 463–485. <https://doi.org/10.1002/9783527832767.ch20>
7. Sum E., Skyllas-Kazacos M. A study of the V (II)/V (III) redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources*. 1985;15(2-3): 179–190. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)80071-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(85)80071-9)
8. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions. *Journal of Power Sources* 1998;72(2): 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02692-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02692-X)
9. Li W., Zaffou R., Sholvin C. C., Perry M. L., She Y. Vanadium redox-flow-battery electrolyte preparation with reducing agents. *ECS Transactions*. 2013;53(7): 93. <https://doi.org/10.1149/05307.0093ecst>
10. Skyllas-Kazacos M., Cao L., Kazacos M., Kausar N., Mousa A. Vanadium electrolyte studies for the vanadium

redox battery—a review. *ChemSusChem*. 2016;9(13): 1521–1543. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600102>

11. Fenton A. M., Jha R. K., Neyhouse B. J., ... Brushett F. R. On the challenges of materials and electrochemical characterization of concentrated electrolytes for redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2022;10(35): 17988–17999. <https://doi.org/10.1039/D2TA00690A>

12. Lei Y., Zhang B. W., Zhang Z. H., Bai B. F., Zhao T. S. An improved model of ion selective adsorption in membrane and its application in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*. 2018;215: 591–601. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.042>

13. Cecchetti M., Toja F., Casalegno A., Zago M. A comprehensive experimental and modelling approach for the evaluation of cross-over fluxes in vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Storage*. 2023;68: 107846. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107846>

14. Sun C. N., Delnick F. M., Baggetto L., Veith G. M., Zawodzinski T. A. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*. 2014;248: 560–564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.125>

15. Wei L., Zhao T. S., Xu Q., Zhou X. L., Zhang Z. H. In-situ investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*. 2017;190: 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.039>

16. Schilling M., Zeis R. Investigating the V (II)/V (III) electrode reaction in a vanadium redox flow battery – a distribution of relaxation times analysis. *Electrochimica Acta*. 2024;477: 143771. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141058>

17. Bhattarai A., Ghimire P. C., Whitehead A., Schweiss R., Scherer G. G., Wai N., Hng H. H. Novel approaches for solving the capacity fade problem during operation of a vanadium redox flow battery. *Batteries*. 2018;4(4): 48. <https://doi.org/10.3390/batteries4040048>

18. Yan L., Li D., Li S., Xu Z., Dong J., Jing W., Xing W. Balancing osmotic pressure of electrolytes for nanoporous membrane vanadium redox flow battery with a draw solute. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(51): 35289–35297. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b12068>

19. Cao L., Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Noack J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*. 2018;27(5): 1269–1291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007>

20. Loktionov P., Konev D., Pichugov R., Petrov M., Antipov A. Calibration-free coulometric sensors for operando electrolytes imbalance monitoring of vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*. 2023;553: 232242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232242>

21. Noack J., Roznyatovskaya N., Pinkwart K., Tübke J. Vanadium proton exchange membrane water electrolyser. *Journal of Power Sources*. 2017;349: 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.039>

22. Feng W., Zeng Y., Deng F., Yang P., Dai S. A hydrogen-vanadium rebalance cell based on ABPBI membrane operating at low hydrogen concentration to restore the capacity of VRFB. *Journal of Energy Storage*. 2023;74: 109363. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109363>

23. Kim B. G., Lee S. J. Method for preparing electrolyte for vanadium redox flow battery using vanadium oxide. Патент US: № 9406961B2. Опубликовано. 02.08.2016.

24. Rudolph S., Schröder U., Bayanov I. M. On-line controlled state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013;703: 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.05.011>

25. Haisch T., Ji H., Weidlich C. Monitoring the state of charge of all-vanadium redox flow batteries to identify crossover of electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2020; 36: 135573. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135573>

26. Li L., Liu Y., Sun C. Methods for determining and/or adjusting redox-active element concentrations in redox flow batteries. Патент US: № 9846116B2. Опубликовано. 17.12.2019.

27. Wu H., Liu S., Liu C. Method for online detection of concentration of electrolyte of vanadium battery. Патент CN: № 102621085B. Опубликовано. 06.11.2013.

28. Wu X., Wang J., Liu S., Wu X., Li S. Study of vanadium (IV) species and corresponding electrochemical performance in concentrated sulfuric acid media. *Electrochimica Acta*. 2011;56(27): 10197–10203. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.006>

29. Agarwal H., Florian J., Goldsmith B. R., Singh N. V2+/V3+ redox kinetics on glassy carbon in acidic electrolytes for vanadium redox flow batteries. *ACS Energy Letters*. 2019;4(10): 2368–2377. <https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.9b01423>

30. Petchsingh C., Quill N., Joyce J. T., ... Buckley D. N. Spectroscopic measurement of state of charge in vanadium flow batteries with an analytical model of VIV-VV absorbance. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;163(1): A5068. <https://doi.org/10.1149/2.0091601jes>

31. Stolze C., Meurer J. P., Hager M. D., Schubert U. S. An amperometric, temperature-independent, and calibration-free method for the real-time state-of-charge monitoring of redox flow battery electrolytes. *Chemistry of Materials*. 2019;31(15): 5363–5369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02376>

32. Neyhouse B. J., Tenny K. M., Chiang Y. M., Brushett F. R. Microelectrode-based sensor for measuring operando active species concentrations in redox flow cells. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(12): 13830–13840. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02580>

33. Yufit V., Hale B., Matian M., Mazur P., Brandon N. P. Development of a regenerative hydrogen-vanadium fuel cell for energy storage applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(6): A856. <https://doi.org/10.1149/2.086306jes>

34. Hsu N. Y., Devi N., Lin Y. I., ... Chen Y. S. Study on the effect of electrode configuration on the performance of a hydrogen/vanadium redox flow battery. *Renewable Energy*. 2022;190: 658–663. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.151>

35. Pichugov R., Loktionov P., Pustovalova A., ... Antipov A. Restoring capacity and efficiency of vanadium redox flow battery via controlled adjustment of electrolyte composition by electrolysis cell. *Journal of Power Sources*. 2023;569: 233013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233013>

36. Nolte O., Volodin I. A., Stolze C., Hager M. D., Schubert U. S. Trust is good, control is better: a review on monitoring and characterization techniques for flow battery electrolytes. *Materials Horizons*. 2021;8(7): 1866–1925. <https://doi.org/10.1039/D0MH01632B>

37. Zhao X., Nam J., Jung H. Y., Jung S. Real-time state of charge and capacity estimations of vanadium redox flow battery based on unscented Kalman filter with a forgetting factor. *Journal of Energy Storage*. 2023;74: 109146. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109146>

38. Puleston T., Serra M., Costa-Castelló R. Vanadium redox flow battery capacity loss mitigation strategy based on a comprehensive analysis of electrolyte imbalance effects. *Applied Energy*. 2024;355: 122271. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.122271>

39. Конев Д. В., Локтионов П. А., Пичугов Р. Д., ... Кашин А. М. Способ получения электролита для ванадиевой проточной редокс-батареи. Патент РФ: № 2803292С1. Оpubл. 12.09.2023, бюл. № 26.

Информация об авторах

Петухова Элина Азатовна, инженер-исследователь, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2875-0324>
ea.petukhova@yandex.ru

Ершова Валерия Сергеевна, лаборант, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-8261-3475>
ershova.vs@yandex.ru

Терентьев Александр Владимирович, инженер, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7591-9973>
terentev.alxndr@yandex.ru

Евгений Андреевич Рубан, м. н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3832-1611>
evgeny.ruban991@gmail.com

Пичугов Роман Дмитриевич, к. ф.-м. н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7353-2938>
pichugov.r.d@muctr.ru

Дмитрий Владимирович Конев, к. х. н., с. н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2188-9254>
dkfrvzh@yandex.ru

Андрей Александрович Усенко, к. ф.-м. н., н. с., Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (Черноголовка, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4119-5292>
andy4uday@gmail.com

Поступила в редакцию 23.04.2024; одобрена после рецензирования 03.05.2024; принята к публикации 06.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.