

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»

На правах рукописи



Антипова Лилия Захаровна

**НЕОЧИЩЕННАЯ СМЕСЬ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ
АНТРАХИНОНА КАК ОСНОВА ДОСТУПНЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ
НЕГОЛИТОВ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ
ТОКА**

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент Антипов А.Е.

Москва

2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 Современное состояние исследований в области проточных батарей.....	16
1.1 Ванадиевая проточная редокс-батарея	18
1.2 Гибридные проточные батареи.....	22
1.3 Органические проточные батареи.....	26
1.3.1 Виологены.....	26
1.3.2 Электролиты на основе TEMPO.....	28
1.3.3 Полиэлектролиты.....	28
1.3.4 Хиноны.....	30
1.3.5 Производные антрахинона. Антрахинон-бромная батарея.....	32
Выводы по Главе 1	36
ГЛАВА 2 Цели и задачи, материалы и методы работы	38
2.1. Синтез электролита на основе продуктов сульфирования антрахинона	39
2.2 Подготовка электролитов из коммерческого сырья.....	40
2.3 Оценка электрохимического поведения электролитов методом циклической вольтамперометрии.....	40
2.4 Методы характеристики синтезированных электролитов.....	41
2.5 Конструкция экспериментальной батареи, методы тестирования	43
Выводы по Главе 2	48
ГЛАВА 3 Характеризация синтезированного электролита.....	50

3.1 Состав смеси	50
3.2 Электрохимическое поведение	54
3.3 Химическая стабильность	61
Выводы по Главе 3	62
ГЛАВА 4 Создание опытной проточной батареи. Испытания синтезированного раствора в качестве органического электролита.	
4.1 Выбор и оптимизация конструкции и материалов ключевых компонентов мембранно-электродного блока батареи. Тестирование установки с использованием электролита на основе коммерческого антрахинона. Апробация концепции антрахинон-броматной батареи.	64
4.2 Тестирование проточной батареи с синтезированным электролитом ..	66
4.3 Сравнение электролитов на основе смеси сульфопроизводных антрахинона и чистого 2,7-AQDS	72
Выводы по Главе 4	80
ГЛАВА 5 Вопрос оптимизации состава синтезированного электролита. Исследование проблемы побочных процессов и поиск ее решения. Апробация антрахинон-броматной батареи.	
5.1 Функционализация синтезированного электролита неэлектроактивным поликатионом pDADMAC	82
5.2 Апробация броматного подхода. Переход от антрахинон-бромной проточной батареи к антрахинон-броматной.....	96
Выводы по Главе 5	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	106
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	116
Приложение А. Параметры синтезов и исходная информация о полученных растворах	116

Приложение Б. Данные ЯМР-спектроскопии	119
Приложение В. Экспертное заключение о проведении лабораторных испытаний испытательной ячейки антрахинон-броматной батареи	125

Список сокращений и условных обозначений

2- AQS – моносulьфопроизводная антрахинона

2,6- AQDS – 9,10-антрахинон-2,6-дисульфо кислота

2,7- AQDS – 9,10-антрахинон-2,7-дисульфо кислота

AQDSH₂ – гидроксид-антрахинон-дисульфонат

A_x – коэффициент поглощения при длине волны x нм

CE-механизм – от англ. «chemical-electrochemical», механизм, включающий химическую и электрохимическую стадию

DHBQ – 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона

E₀ – стандартный потенциал редокс-пары

k_s – константа гетерогенного переноса заряда

pDADMAC – хлорид полидиаллилдиметиламмония (C₈H₁₆NCl)_n

v – скорость развертки

VE – эффективность по напряжению

ε – молярный коэффициент экстинкции

E_{1/2} – потенциал полуволны

EE – эффективность по энергии или КПД по энергии

EC"-механизм – от англ. «electrochemical-chemical», медиаторный редокс-каталитический механизм с автокаталитическим эффектом

КПД – коэффициент полезного действия

M – условное сокращение для моль/литр при измерении концентрации вещества в растворе

MV – метил-виологен

ПРБ – проточные редокс-батареи

СВЭ – стандартный водородный электрод

CE – эффективность по заряду

СЗБ – степень заряда батареи

ХСЭ – хлорид-серебряный электрод (насыщенный KCl)

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Развитие направления проточных редокс-батарей приобретает все большую актуальность в контексте нарастающих энергетических потребностей, а также повсеместной интеграции возобновляемых источников энергии в национальные энергосистемы различных стран. Проточные редокс-батареи предоставляют эффективные и гибкие решения в области накопления и передачи энергии, идеально подходят для ее хранения в крупных объемах и могут выступать в качестве буферов для сглаживания неравномерного характера генерации и потребления электричества. Эти устройства обладают рядом преимуществ, ключевое из которых – возможность независимого масштабирования энергоемкости и мощности. К их недостаткам можно отнести ограниченную плотность хранимой энергии, зависимость от использования ресурсоемких материалов, например, ванадия, и сложности в управлении при частой смене режимов нагрузки.

Перечисленные недостатки поспособствовали активной работе как в области оптимизации классических проточных батарей, так и по созданию новых гибридных устройств различных типов. Существенное внимание уделяется разработке органических проточных батарей, которые могут обеспечить повышенную плотность энергии и удельную мощность при значительно более выгодной стоимости в сравнении с широко коммерциализованными ванадиевыми системами. Производство электроактивных растворов из органических компонентов возможно из более простого и доступного сырья, в том числе и растительного, что позволяет снизить удельную стоимость хранимой энергии, а в некоторых случаях также отказаться от использования дорогих ион-селективных мембран. Однако органические батареи сталкиваются с такими проблемами, как кроссовер электроактивных компонентов через мембрану и вступление их в необратимые побочные реакции, коррозия и повышенные требования к насосным системам, малая растворимость большинства органических

электроактивных соединений в среде фоновых электролитов. Эти факторы ограничивают коммерческое применение органических систем.

Одной из перспективных систем, использующих органический электролит, является антрахинон-бромная проточная батарея. Органическим в нем является неголит, основным компонентом которого выступает 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислота AQDS (2,7-AQDS). Достоинством такой батареи по сравнению с классической ванадиевой ПРБ является дешевизна сырья, крайне низкая склонность соединений антрахинона к кроссоверу, а также реализация с высокой скоростью двухэлектронного процесса окисления-восстановления парой AQDS/AQDSH₂. Однако в представленных в литературе образцах батарей использовалась чистая 2,7-AQDS, получение которой является сложным многоступенчатым процессом, включающим большое количество стадий очистки, в результате чего стоимость электролита оказалась значительно более высокой в сравнении с теоретически достижимым значением. Также были выявлены значительные проблемы с высокой вязкостью раствора при комнатной температуре, приводящей к повышенному расходу энергии на его прокачку через мембранно-электродный блок, и кроссоверу компонентов бромного электролита, которые помимо агрессивного коррозионного воздействия вступают в побочные процессы с органическими компонентами и приводят к быстрому необратимому падению емкости системы.

Развитие концепции антрахинон-бромной батареи привело к более детальному изучению отдельных сульфопроизводных антрахинона, их электрохимического поведения и химической стабильности. При этом в исследованиях использовались именно чистые сульфопроизводные, полученные многократным выделением и очисткой. Учитывая широко известный недорогой способ получения смеси сульфопроизводных простым методом сульфирования антрахинона олеумом, а также положительные результаты исследований некоторых из производных, получаемых одновременно с использованным 2,7-AQDS, является перспективным

и актуальным изучение использования в качестве электролита именно смеси сульфопроизводных. Согласно литературным данным, подобные исследования в настоящее время отсутствуют.

Таким образом, актуальность данной работы заключается в необходимости систематического исследования смеси сульфопроизводных антрахинона как электролита для проточной батареи. Подтверждение гипотезы о возможности успешного применения синтезированного электролита будет способствовать расширению возможностей антрахинон-бромных батарей и в совокупности с преодолением других ограничений может привести к ускорению практического внедрения технологии и укреплению ее конкурентных позиций на рынке по сравнению с другими системами хранения энергии.

Степень разработанности темы исследования

Создание новых накопителей энергии является одним из важнейших направлений современной энергетики. Его задачами является как оптимизация существующих систем – поиск новых материалов и способов их обработки, улучшение технологических решений, так и разработка новых устройств и технологий.

Исследования в области проточных батарей ведутся уже более трех десятков лет и привели к появлению огромного количества новых типов устройств. Современная классификация подразделяет проточные редокс-батареи на классические и гибридные I и II типов. Гибридные устройства во многом лишь сохраняют общую для проточных батарей концепцию преобразования с высвобождением энергии растворенных в жидком растворе электроактивных компонентов путем электрохимической реакции, вследствие чего существующие технологии зачастую остаются исключительно лабораторными разработками. Наибольшее количество исследований по-прежнему сосредоточено на преодолении ограничений классических проточных редокс-батарей, в первую очередь, ванадиевых, но также охватывает обширную область поиска новых электроактивных

компонентов и создания новых электролитов. Разработка органических растворов также относится к данному направлению.

Органические электролиты для проточных батарей признаны перспективными по причине значительно более низкой стоимости сырья в сравнении с компонентами для неорганических растворов. Также широкие возможности модификации структуры помогают нивелировать имеющиеся недостатки. Большой интерес возник к соединениям на основе антрахинона после представления научной группой М. Азиза из Гарварда первой антрахинон-бромной проточной батареи, использовавшей в качестве неголита сернокислый раствор 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты (2,7-AQDS) [1]. Дальнейшие работы в этой области были направлены на развитие антрахинон-бромной концепции – необходимо было решить проблемы вязкости органического раствора, коррозионной активности брома и падения емкости раствора из-за побочных реакций. Еще одной из неназванных в этих работах проблем оказалась высокая стоимость чистой 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты, которая использовалась для приготовления электролита в большинстве случаев. Научная группа М. Азиза, несомненно, внесла наибольший вклад в эти исследования: в последующих работах ими была проведена первичная оптимизация бромсодержащего электролита, модификация электродов, исследовано поведение батареи при повышенной температуре (40°C) [2, 3]. Также ими была проведена работа по изучению возможности замены 2,7-AQDS на другие сульфокислоты антрахинона [4], при этом были обнаружены соединения, которые для использования в антрахинон-бромной батарее не подходят.

Другими научными группами было осуществлено изучение поведения в электролите сульфопроизводных антрахинона, получаемых попутно с 2,7-AQDS - соединений 2,6-AQDS и 2-AQS [4, 5], предложена концепция использования электролитов с различным значением pH [6], оценена химическая стабильность органических компонентов в ходе редокс-превращений [7]. Однако систематические исследования в этой области не

проводились и отсутствуют упоминания об исследовании в качестве электролитов смесей сульфопроизводных антрахинона: не оценивались ключевые параметры батареи, определяющие практическую возможность использования смеси как неолита проточной батареи (разрядная мощность, удельные токи, эффективности).

Цель и задачи исследования

Цель работы – установление особенностей электрохимического поведения смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемой его прямым сульфированием олеумом, в сравнении с индивидуальными компонентами смеси, для определения эффективности ее использования в качестве неолита проточной батареи

Общими задачами исследования являются:

- проведение синтеза сульфопроизводных антрахинона, рассмотрение влияния параметров процесса на итоговый состав смеси и определение оптимального режима для получения смеси желаемого состава;
- изучение электрохимического поведения синтезированной смеси и сравнение полученных результатов с литературными данными;
- изучение поведения синтезированной смеси как анолита экспериментальной батареи, сопоставление ключевых характеристик экспериментальной батареи и контрольной аналогичной конструкции, использующей анолит на основе чистой 2,7-AQDS в соответствующей концентрации;
- рассмотрение возможности оптимизации электролитов и инженерного исполнения экспериментальной батареи с синтезированным анолитом.

Научная новизна работы

1. Охарактеризовано электрохимическое поведение смеси сульфопроизводных антрахинона, полученной методом сульфирования антрахинона олеумом, проведено сопоставление с поведением отдельных чистых производных, входящих в состав смеси.

2. Оценены ключевые показатели антрахинон-бромной батареи, использующей синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона, проведено сравнение полученных показателей с показателями антрахинон-бромной батареи, использующей раствор коммерческой 2,7-AQDS в той же концентрации: зафиксирована удельная мощность 335 мВ/см^2 относительно 320 мВт/см^2 (при степени заряда 90%), энергоэффективность 65,7% относительно 67,2%, стабильная работа в циклических испытаниях.
3. Охарактеризовано поведение смеси сульфопроизводных антрахинона, полученной методом сульфирования антрахинона олеумом, в качестве электролита антрахинон-бромной проточной батареи: определены скорость снижения емкости неолита 0,015 %/цикл, коэффициент использования и удержания емкости, равные 87,9% и 99,6% соответственно.
4. Предложен способ подавления образования хингидронных комплексов в растворе сульфопроизводных антрахинона, и сопутствующего ему повышения вязкости раствора: на примере введения поликатиона pDADMAC продемонстрирована замена образования хингидронного комплекса на ионный между AQDS и pDADMAC, сохраняющий электроактивные свойства и положительно влияющий на гидродинамические свойства раствора.
5. Подтверждена принципиальная возможность перехода от антрахинон-бромной системы к антрахинон-броматной, оценены показатели антрахинон-броматной системы, использующей в качестве неолита коммерческий 2,7-AQDS, а в качестве посолита – раствор бромата лития: удельная мощность $1,08 \text{ Вт/см}^2$ и энергоэффективность 72%.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

В работе восполняется пробел в области исследования поведения смесей сульфопроизводных антрахинона как неолита проточных батарей и подтверждается гипотеза о возможности их успешного применения в антрахинон-бромных проточных системах с сопутствующим снижением их

стоимости, в том числе за счет возможности использования растительного сырья. При этом в качестве смеси сульфопроизводных, используемых для приготовления электролита, впервые предложены прямые продукты простого сульфирования антрахинона олеумом. Перспективность использования предложенного электролита дополнительно подтверждается высокой величиной удельной энергоемкости, составляющей порядка 45-50 Вт·ч/кг (для сравнения, в классических ванадиевых системах эта величина составляет 25-35 Вт·ч/кг) [8].

Также в работе представлен подход к подавлению образования хингидронного комплекса в органическом растворе, отрицательно влияющего на гидродинамические свойства, в частности – увеличивающего вязкость, за счет введения функциональной добавки – поликатиона pDADMAC.

Наконец, демонстрация успешного перехода от антрахинон-бромной системы к антрахинон-броматной открывает перспективы ее дальнейшего развития и преодоления наиболее важного недостатка антрахинон-бромной системы – использование токсичного коррозионно-активного брома, склонного к кроссоверу и вступлению в паразитные реакции с органическими компонентами.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Теоретической и методологической основой диссертационной работы являются разработки отечественных и зарубежных ученых по тематике проточных редокс-батарей и других химических источников тока, органического синтеза, аналитической химии, физической химии и электрохимии.

Информационную базу составляют объекты интеллектуальной собственности, статьи в периодических изданиях и научных сборниках по исследуемой проблеме.

При проведении исследований использовались следующие *методы*:
— методы органического синтеза для получения исследуемой смеси;

- методы аналитической химии для определения состава синтезированных растворов и их концентрации, приготовления растворов из коммерческих компонентов (ЯМР-спектроскопия, титрование, спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра);
- электрохимические методы экспериментального исследования для проведения качественного и количественного анализа целевых электрохимических процессов (кулонометрия, поляризационные и циклические заряд-разрядные испытания, циклическая вольтамперометрия, симметричные циклические испытания, синхронные спектроскопические электрохимические испытания, импедансная спектроскопия)

Положения, выносимые на защиту

1. Использование смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемой методом сульфирования антрахинона олеумом, в качестве неолита проточной редокс-батареи принципиально возможно.

2. Ключевые показатели антрахинон-бромной батареи, использующей раствор синтезированных сульфопроизводных антрахинона, не уступают контрольной антрахинон-бромной батарее, использующей коммерческий чистый 2,7-AQDS.

3. Показатели антрахинон-бромной батареи, использующей синтезированный электролит, возможно дополнительно повысить за счет подавления процесса образования хингидронного комплекса в органическом растворе путем оптимизации его состава и введения функциональной добавки – поликатиона pDADMAC.

4. Доказана принципиальная возможность перехода от антрахинон-бромной системы к гибридной антрахинон-броматной, в меньшей степени подверженной коррозионному воздействию брома и падению емкости из-за кроссовера бром содержащих частиц, вступающих в побочные реакции с органическими компонентами.

Достоверность результатов

Достоверность результатов подтверждается использованием комбинации различных методов исследований, являющихся классическими в области характеристики растворов и испытаний химических источников тока, проведении достаточного количества воспроизводимых экспериментов и интерпретации их результатов с использованием общепринятых теоретических и математических подходов. Адекватность полученных данных также подтверждается их непротиворечивостью при сравнении с результатами, представленными в литературных источниках другими научными группами.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в постановке задач, реализации экспериментов, постановке отдельных дополнительных экспериментов, обработке полученных результатов, интерпретации полученных данных и их теоретической верификации совместно с научным руководителем, формулировке выводов. Научные публикации написаны в соавторстве.

Проведение ЯМР-спектроскопии синтезированных растворов проводилось в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН Карпенко К.А.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях в рамках устных и стендовых докладов: 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 23 ноября - 3 декабря 2020), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (Москва, 12-23 апреля 2021), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022" (Москва, 11-22 апреля 2022), девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 20-23 июня 2022).

По материалам диссертации опубликованы 7 статей в реферируемых научных изданиях, входящих одновременно в реферативные базы данных Web of Science, SCOPUS, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ (из них 6 с импакт-фактором *более 3.21*), 4 тезиса докладов разных уровней.

Плановый характер работы

Работа выполнена в рамках грантов Российского научного фонда № 21-73-30029, № 21-73-00290 и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики № СП-3759.2021.1.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 128 стр., содержит 44 иллюстрации, 6 таблиц и 86 библиографических наименований.

ГЛАВА 1 Современное состояние исследований в области проточных батарей

Современное энергетическое общество стоит перед многими вызовами, включая необходимость сокращения выбросов углекислого газа, повышения эффективности энергопотребления и интеграции возобновляемых источников энергии. Проточные редокс-батареи могут играть ключевую роль в преодолении этих проблем, предлагая высокоэффективные и гибкие решения для накопления, хранения и передачи электроэнергии. Эти устройства представляют собой разновидность вторичных химических источников тока, запасующих электричество в форме химической энергии связи электроактивных молекул двух электролитов [8, 9]. С точки зрения конструкции проточные батареи – особый вид накопителей энергии, характеризующийся уникальной возможностью независимого масштабирования емкости и мощности, что делает их применимыми для различных приложений, включая управление нагрузкой (в первую очередь сглаживание пиковой нагрузки в часы наибольшего потребления электроэнергии), обеспечение резервной мощности (в том числе в полностью автономных энергосистемах), интеграция возобновляемых источников энергии с системами централизованного энергоснабжения (например, ПРБ – эффективное решение для накопления электричества, полученного за счет энергии ветра и солнечной энергии).

Устройство проточной батареи включает в себя электрохимический реактор (в различных источниках также используются понятия: «батарея», «стэк», «разрядный блок», «разрядная ячейка»), представляющий собой один или несколько соединенных вместе мембранно-электродных блоков, емкости для хранения электролитов, содержащих электроактивные компоненты, и замкнутую систему перекачивания электролитов через разрядный блок. При этом электролиты катодной (посолит) и анодной (неголит) части в ходе работы устройства физически не смешиваются между собой, так как разрядная ячейка разделена на две полуячейки полупроницаемым сепаратором,

обеспечивающим транспорт заряженных частиц и замыкание электрического контура. Помимо названий «посолит» и «неголит», указывающих на электрод, через который прокачиваются электролиты, возможно использование более традиционных названий «католит» и «анолит», связанных с направлением переноса электронов в процессе выработки электричества и, соответственно, указывающих на растворенный активный компонент – окислитель или восстановитель [8]. Управление емкостью осуществляется выбором состава электролитов и их объема, а управление мощностью – изменениями параметров электрохимического реактора. Схематичное устройство проточной батареи в общем виде представлено на рис. 1.

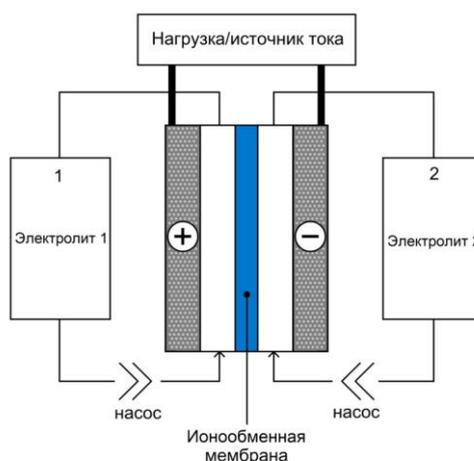


Рисунок 1 – Принципиальная схема проточной редокс-батареи

Исходя из представленной характеристики можно выделить несколько достоинств проточных батарей как отдельного типа источников тока:

- независимое масштабирование емкости и мощности, обеспечивающее гибкость технологии по отношению к потребителям разных масштабов;
- отсутствие сложных распределенных гетерограниц и фазовых переходов, необходимых для протекания основной реакции, обеспечивающее теоретически неограниченный ресурс эксплуатации;
- возможность повышения напряжения стека без использования балансировочных схем между отдельными элементами;
- отсутствие саморазряда в режиме простоя;

- отсутствие проблемы ленц-джоулева тепла, актуальной при масштабировании литий-ионных аккумуляторных батарей [10], в силу выполнения электролитом также и роли теплоносителя;
- экономическая привлекательность, обусловленная возможностью повторного использования (или его продажи/переработки) электролита, составляющего заметную долю себестоимости устройства, после окончания службы батареи.

Электроактивными компонентами обычно являются так называемые редокс-пары – системы, способные к протеканию (квази)обратимой реакции на недорогом немодифицированном электроде, в качестве примера можно привести системы на основе соединений железа, ванадия, брома и другие [11]. Наиболее часто такие системы обладают низкой энергоемкостью, однако недороги, химически стабильны, хорошо циклируются и при этом практически не разряжаются в режиме «простоя» устройства. Наиболее хорошо изученной и широко коммерциализованной является ванадиевая проточная батарея, однако в настоящее время широко исследуются новые системы, например, гибридные, в том числе и с органическими электролитами.

1.1 Ванадиевая проточная редокс-батарея

Как уже было отмечено ранее, ванадиевая проточная батарея (полностью ванадиевая батарея) это классический представитель проточных батарей. Полностью ванадиевой система названа по причине того, что и с катодной, и с анодной стороны в качестве электроактивного компонента выступает ванадий, находящийся в разных степенях окисления (редокс-пара V^{2+}/V^{3+} и VO^{2+}/VO_2^+). Схематичное устройство такой батареи представлено на рис. 2.

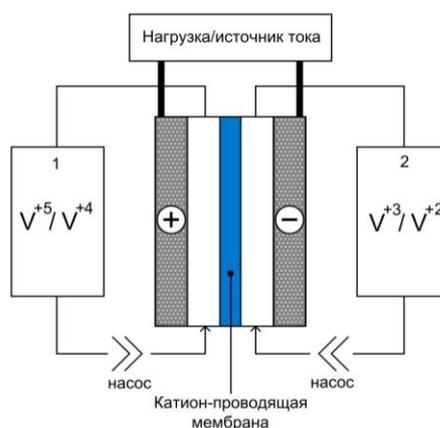
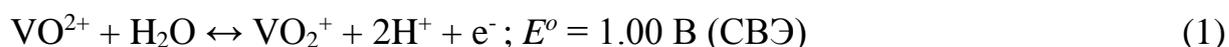


Рисунок 2 – Принципиальная схема ванадиевой проточной редокс-батареи

[8]

Согласно представленной схеме в положительную полуячейку из емкости 1 при помощи насоса подается электролит, содержащий соли ванадия в степени окисления V(IV) и V(V), а в отрицательную - электролит из емкости 2 с солями V(II) и V(III). Растворителем для них в классическом случае выступает серная кислота с концентрацией около 5M, также могут быть добавки соляной и/или фосфорной кислот; в таком растворе ионы ванадия находятся в гидратированном состоянии в формах $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ и $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [12]. Материалами для электродов, разделенных плотно прилегающей к ним катионообменной мембраной, служат углеродные бумаги и войлоки с большой удельной поверхностью, часто дополнительно модифицированные предварительной обработкой, например, пир помощи кислот. Электролит, попадая в полуячейку, пропитывает поры электрода и вступает в электрохимическое взаимодействие, а затем возвращается обратно в соответствующий резервуар, вытесняясь новой порцией электролита. Протекающие процессы можно описать следующими уравнениями:

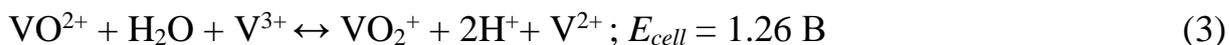
на положительном электроде:



на отрицательном электроде:



суммарная реакция:



Разница стандартных потенциалов электродных реакций полностью ванадиевой батареи составляет 1.26 В, напряжение разомкнутой цепи при степени заряда батареи 50 % - около 1.4 В, а при 100 % - 1.6 В. Эксплуатация устройства обычно ведется в пределах заряда от 5 до 85% (что считается полностью разряженным и полностью заряженным ее состояниями) [13] во избежание выделения водорода на отрицательном электроде и окисления углеродного материала положительного электрода, а процесс зарядки проводят при напряжении на отдельной ячейки не выше 1,7 В, также во избежание окислительной деградации положительного электрода.

В процессе зарядки батареи происходит перенос протонов через катионообменную мембрану из пространства отрицательного электрода в пространство положительного электрода. Одновременно протекает паразитный процесс кроссовера ионов ванадия, однако в силу высокого коэффициента переноса протонов, этот процесс часто считается несущественным. Также ввиду использования ванадия в обеих полуячейках, процесс его кроссовера через мембрану не приводит к протеканию необратимых паразитных реакций и гибели электролита, что является дополнительным достоинством полностью ванадиевой системы, поскольку позволяет регенерировать растворы при помощи несложной процедуры.

Удельная энергоемкость ванадиевых проточных батарей достаточно низкая и составляет в среднем 35 Вт·ч/кг при использовании сернокислого электролита. Это связано с тем, что она определяется растворимостью и стабильностью электроактивных компонентов раствора, которые зависимы от температурных условий и концентрации растворителя. Наиболее требовательны в этом отношении соединения V(V), так как при температуре 30°C в серной кислоте растворы ионов V(V) стабильны при концентрации

ниже 3М, но уже при 50°C из растворов с концентрацией более 1.8М выпадают кристаллы пентаоксида ванадия [14]. Эту проблему можно частично решить внесением стабилизирующих добавок, например, сульфата аммония, метансульфоновой кислоты, гексаметафосфата калия. По этой же причине также используется смесь кислот вместо чистой серной кислоты: соляная кислота в составе приводит к образованию $\text{VO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$, которое более устойчиво к разложению на V_2O_5 [12]. Что касается других компонентов, то в случае растворов с концентрацией ионов V(II), V(III) и V(IV) на уровне 2М, снижение температуры электролитов ниже 10°C приводит к достижению их предела растворимости в серной кислоте. В результате, использование ванадиевых электролитов и достижение указанной энергоемкости возможно при температурах 10 – 40 °С.

Удельная мощность ванадиевых проточных батарей может достигать 1.25 Вт/см² и выше [15] благодаря высокой электропроводности электролита, значительной удельной поверхности электродов и достаточно высокой скорости электродных реакций. Энергетическая эффективность (без учета вспомогательных систем) достигает 70-90 %.

Таким образом, можно выделить достоинства, характерные для ванадиевых проточных батарей:

- использование в системе в качестве электроактивных компонентов только ионов ванадия, в результате чего кроссовер компонентов через мембрану не приводит к необратимому перекрестному загрязнению электролитов;
- регенерация растворов при разбалансировке проводится достаточно простыми способами;
- значительный ресурс, включающий до 100 тысяч заряд-разрядных циклов (десятки лет эксплуатации).

В качестве недостатков стоит отметить следующее:

- низкая плотность хранимой энергии;

- использование достаточно дорогого ванадиевого сырья для приготовления электролитов и, как следствие, значительная доля его стоимости в составе всего устройства (практически половина себестоимости);
- плохая приспособленность к импульсным нагрузкам.

Указанные недостатки являются значительными с учетом современной структуры энергопотребления с постепенно развивающейся децентрализацией источников электроэнергии и необходимостью ее балансирования, в том числе при помощи химических источников тока и накопителей энергии. По этим причинам, несмотря на широкую коммерциализацию ванадиевых батарей, ведутся работы не только по их оптимизации, но и разработка новых систем, использующих другие электроактивные соединения и гибридные принципы для объединения достоинств разных типов источников тока. Целью новых разработок является в первую очередь снижение стоимости энергии, которое проявляется в виде повышения разрядной мощности, эксплуатационного срока и удельной энергоемкости при условии снижения доли потерь.

1.2 Гибридные проточные батареи

Гибридные системы частично или полностью отступают от принципа использования двух жидких электролитов, электроактивные компоненты которых реагируют на электродах мембранно-электродного блока, и в результате устройство сочетает электрохимические процессы различных типов, протекающие каждый на своем электроде. Например, цинк-бромная батарея использует с одной стороны электрод, на котором протекают окислительно-восстановительные процессы с участием растворенных в водном электролите частиц брома и бромид-ионов, а со второй – процесс электроосаждения/растворения цинка. Водородно-бромная (H_2-Br_2) батарея комбинирует полуреакцию: $H_2 - 2 e^- = 2 H^+$ на отрицательном электроде (используемую в топливных элементах) с типичным для проточной батареи процессом: $Br_2 + 2 e^- = 2 Br^-$ на положительном электроде. Системы, подобные этим, называют гибридными проточными редокс-батареями I типа, так как

изменение претерпевает только один из электродов, в то время как второй по-прежнему омывается жидким электролитом с растворенным электроактивным компонентом, то есть осуществляется комбинирование возможностей классических проточных батарей с преимуществами других видов химических источников тока. В случае, когда система претерпевает более глубокие изменения, например, используются вспомогательные вещества-медиаторы или вспомогательные процессы, электроактивные компоненты находятся в форме суспензии, используются дополнительные контуры циркуляции растворов и дополнительные резервуары, системы называют гибридными проточными редокс-батареями II типа. Эти системы сохраняют лишь общую идею преобразования электроэнергии в химическую энергию за счёт электрохимических превращений веществ, растворённых в жидких электролитах, однако ее исполнение может быть совершенно неожиданным.

Очевидные преимущества гибридных батарей по сравнению с классическими в виде увеличения плотности энергии или удельной мощности, уравниваются более сложными способами масштабирования (например, для гибридных устройств I типа уже невозможно полностью независимо изменять параметры мощности и емкости), а также рядом специфических проблем (дендритообразование, высококоррозионные среды, высокая нагрузка на насосные системы с повышением вязкости электролита), в результате которых большинство из существующих разработок в настоящий момент не выходят за рамки лабораторных исследований. Отдельные проекты все же проходят испытания в реальных условиях или уже введены в эксплуатацию (например, приведенные выше цинк-бромные и водород-галогенные батареи), однако это касается только систем I типа.

Стоит более подробно рассмотреть гибридную водородно-броматную проточную батарею: несмотря на то, что она относится к гибридным системам II типа, так как использует газообразный водород с одной стороны и вещество-медиатор – бромат-анион – со второй, она одновременно является развитием водородно-галогенных проточных батарей I типа. Бромат-анионы и другие

оксогалогенат-ионы долгое время не рассматривались в электрохимической энергетике несмотря на преимущество в виде высокой химической стабильности и низкой токсичности (по сравнению с молекулярными галогенами), дешевым сырьем для их получения и хорошей растворимостью. Причиной являлась их низкая электрохимическая активность, так как даже на электродах из благородных металлов реакции их электровосстановления протекают с высокой скоростью только при больших перенапряжениях. Однако в 2015 году Ю.В. Толмачев [16,17] показал, что сочетание редокс-реакции электровосстановления молекулярного брома (уравнение 4), проходящей на электродах без дополнительных катализаторов, с гомогенным процессом конпропорционирования, протекающим в растворе (уравнение 5), все же позволяет достичь высоких скоростей электровосстановления бромат-анионов (данный процесс имеет название ЕС"-механизма медиаторного автокатализа).



Циклическое повторение реакций (4) и (5) приводит к постепенному превращению бромат-аниона в молекулярный бромид-анион, что соответствует схеме брутто-процесса, приведенного в уравнении 6:



Суммарная схема процесса представлена на рис. 3.

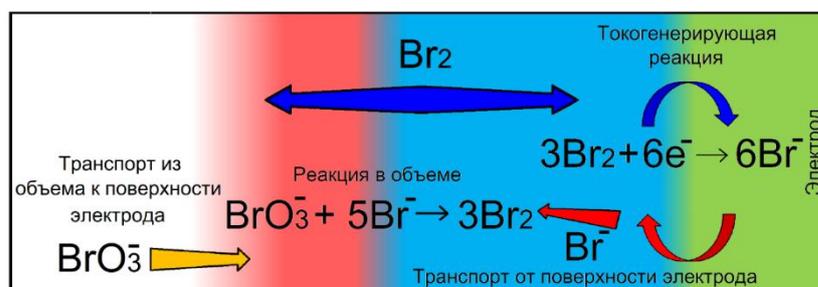


Рисунок 3 – Схематическое представление гомогенных и гетерогенных реакций, протекающих в полупространстве положительного электрода

Приготовление бромат-содержащего электролита возможно из бромата лития. Это вещество обладает хорошей растворимостью (которая варьируется от 4.5 до 5.8 молей на 1 кг раствор при температурах от -40 до 100 °С соответственно) и является экономически выгодным, при этом продукты его восстановления также растворимы. Так как при восстановлении 1 моля бромат-анионов получается 6F электронов, а растворимость LiBrO_3 составляет 4.9 моль/кг и 5.5 моль/кг для 25 и 60 °С [18], удельная ёмкость насыщенного раствора бромата лития составляет 790 А·ч/кг при 25 °С и 880 А·ч/кг при 60 °С. Если принять, что массовая доля водорода в резервуаре для его хранения 5.7 мас. %, получим, что удельная ёмкость водородно-броматной проточной батареи составляет 520 и 560 А·ч/кг при 25 °С и 60 °С, соответственно, а удельная энергоёмкость – 750 и 810 Вт·ч/кг при тех же условиях, что значительно превосходит аналогичные значения для многих других проточных систем.

В качестве недостатков водородно-броматной системы можно отметить ее сложность ввиду малой изученности кинетических закономерностей катодных реакций и необычной для проточных батарей транспортной картиной реагентов в прикатодной области (одновременное протекание гетерогенной электрохимической и гомогенной химической реакции по ЕС"-механизму), а также необходимость высокой концентрации галогенсодержащих компонентов при поддержании низких значений рН, что приводит к сложному подбору режима эксплуатации батареи и состава броматного посолита. Инженерное воплощение водородно-броматной батареи также требует особого внимания в связи с коррозионной активностью образующихся в процессе эксплуатации паров брома. Однако перспективность водных растворов бромат-анионов в качестве посолитов имеет практическое подтверждение в работе научной группы М.А. Воротынцева [19], а также в лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН (г. Москва) и ГК Инэнэрджи.

1.3 Органические проточные батареи

Более простым решением, в меньшей степени затрагивающим инженерные аспекты модификации устройства, является переход к новым электролитам, например, органическим. Неоспоримым плюсом этого направления является как многообразие органических соединений и растворителей, открывающее возможности практически неограниченной модификации химических структур, так и очевидная возможность получения более энергоёмких электролитов ввиду сложности превращений органических молекул.

В качестве электроактивных компонентов органических электролитов используются соединения с высокой скоростью редокс-превращений, не склонные или мало склонные к кроссоверу, с хорошей растворимостью, возможности получаемые из дешевого сырья. Удовлетворяют этим требованиям такие классы соединений, как хиноны, виологены, полиэлектролиты, а также 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO) и соединения на его основе.

1.3.1 Виологены

Виологенами называют четвертичные соли 4,4'-дипиридила, одной из особенностей которых являются широкие возможности функционализации химической структуры и, как следствие, гибкая настройка химических и электрохимических свойств. Типичный пример использования в проточных батареях электролитов на их основе представлен в работе [20], где 1М раствор метил-виологена MV в 1М водном растворе хлорида натрия выступал в качестве неолита и гидроксильная форма TEMPO (0.5 М в 1М водном растворе хлорида натрия) в качестве посолита. Баланс полуреакций поддерживался за счёт транспорта ионов Cl⁻ через анион-обменную мембрану. Химическая структура метил-виологена и TEMPO представлена на рис. 4, протекающие в батарее процессы описываются уравнениями 7-9.

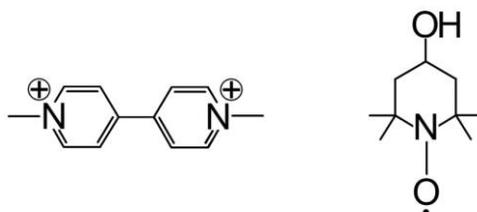
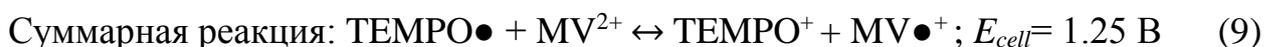
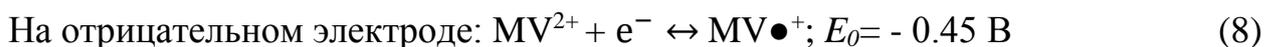


Рисунок 4 – Химическая структура метил-виологена MV (слева) и гидроксилированной формы TEMPO (справа)



Описанная батарея использует раствор с малой концентрацией метил-виологена и характеризуется низкими значениями эффективностей по напряжению и энергии (порядка 62-63%), а также низким коэффициентом удержания емкости (около 89%) и низкой теоретической плотностью хранимой энергии (на уровне 8.4 Вт·ч/л). Причина данного явления скрывается в склонности виологенов к побочным реакциям и агрегации, особенно в частично восстановленной форме катион-радикала, а также в особенностях процесса восстановления, который является двухэлектронным, но в значительной степени необратимым, в результате чего при заряде и разряде устройства обычно ограничиваются одноэлектронной реакцией, а длительная эксплуатация приводит к сильному падению емкости. В качестве решения данных проблем можно использовать модификацию химической структуры, например, алкильными группами, что приводит к значительному ослаблению агрегации восстановленных молекул виологена за счёт возросшей роли кулоновских взаимодействий между различными молекулами, и соответственному повышению коэффициента удержания емкости при длительном циклировании (до 98%) [21]. Также возможно улучшить химическую стабильность электролита и обратимость реакции за счет введения тиазольной группы (модифицированная структура приведена на рис.

5), причем обратимость реакции возрастает до степеней, позволяющих использовать двухэлектронные процессы при эксплуатации устройства [22].

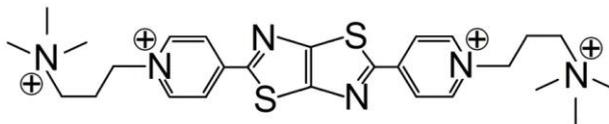


Рисунок 5 – Пример модификации виологена тиазольной группой и дополнительными четвертичными атомами азота

Модификация также открывает возможности к использованию виологенов как симметричных электролитов, то есть позволяет аналогично ванадиевой системе использовать один электроактивный компонент в обеих полуячейках [23].

1.3.2 Электролиты на основе ТЕМРО

ТЕМРО, как было отмечено ранее, возможно использовать в сочетании с виологенами, но на основе его производных изготавливаются также и другие посолиты, так как у данных соединений отмечена одна из самых низких по сравнению с другими электроактивными органическими веществами склонность к побочным реакциям. Низкая растворимость соединений, так же как и в случае виологенов, преодолевается путем модификации химической структуры введением различных заместителей.

1.3.3 Полиэлектролиты

Хорошие результаты демонстрируют устройства, использующие в качестве электроактивных компонентов полимерные соединения. Практические исследования показывают, что электроактивные полимеры часто оказываются более стабильными при циклировании, чем низкомолекулярные компоненты, так как в силу стерических затруднений их реакционная способность снижается, и, следовательно, снижается количество побочных процессов, в которые они могли бы вступить. Также полиэлектролиты выгодно отличаются отсутствием кроссовера, причем в силу значительно большего размера молекул в сравнении с низкомолекулярными

соединениями, предотвращение смешения электролитов двух полужеек возможно осуществить без использования ионоселективных мембран при помощи более простых материалов, барьерная функция которых выполняется порами меньшего в сравнении с молекулой полиэлектролита размера [24]. Способность полимеров к функционализации при этом позволяет улучшить ситуацию их низкой, особенно в водных средах, растворимости, и таким образом частично решить проблему малых концентраций растворов и низкой плотности хранимой энергии. Альтернативным решением могут выступать различные коллоидные системы на их основе.

Как пример можно привести батарею, использующую в качестве анолита раствор полистирола с бипиридиновой группой, католита - раствор полиметилметакрилата с боковой группой TEMPO, водный раствор NaCl как фоновый электролит и сепаратор из диализной мембраны на основе целлюлозы. Химическая структура электроактивных компонентов сложной архитектуры представлена на рис. 6.

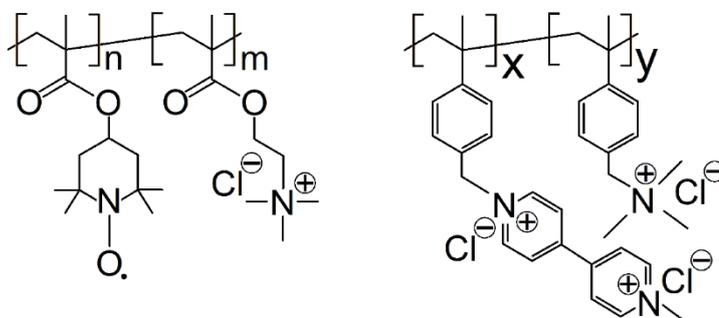


Рисунок 6 – Полиметилметакрилат с боковой группой TEMPO (слева) и раствор полистирола с бипиридиновой группой (справа), выступающие в качестве электроактивных компонентов электролитов в органической проточной батарее [25]

Плотность хранимой энергии такой батареи составила 8 Вт·ч/л, а коэффициент использования реагентов при циклировании 75 % (при удельном токе 40 мА/см²), при этом после 10000 циклов заряда и разряда с плотностью

тока 20 mA/cm^2 суммарный коэффициент удержания ёмкости составил 80 %, что говорит о достаточно хорошей стабильности растворов.

1.3.4 Хиноны

Хиноны, согласно хронологии развития проточных батарей, это первый класс электроактивных органических соединений, примененный для приготовления электролита проточной батареи. Причиной такого выбора является в первую очередь высокая скорость их редокс-превращений и их обратимость. Однако можно выделить еще несколько преимуществ хинонов, способствовавших началу изучения их применения в проточных батареях: возможность частичного управления электроактивными свойствами и растворимостью за счет тонкой модификации структуры молекул, экологичность и экономичность в силу отсутствия в составе молекул металлов и получение из недорогого и широко распространенного сырья. При выборе новых соединений для электролитов перечисленные положительные свойства преобладают над недостатками, к которым можно отнести их склонность к побочным реакциям, наиболее значимой из которых является реакция нуклеофильного замещения. Помимо этого данные соединения имеют достаточно низкую растворимость в целом, которая дополнительно снижается в водных растворах кислот, и, соответственно, приготовление растворов с высокой энергоемкостью затруднительно без дополнительных манипуляций. Также молекулы с менее объемной структурой подвержены кроссоверу.

В качестве типичного представителя можно рассмотреть батарею, использующую неголит на основе 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона DHBQ (0,5 М DHBQ в 2М КОН) и посолит на основе гексоцианоферрата (II) калия (0.4М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1М КОН) [26]. Структура органической молекулы представлена на рис. 7.

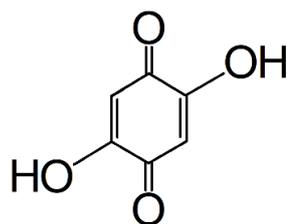


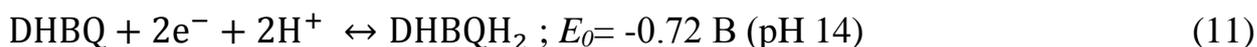
Рисунок 7 – 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон (DHBQ)

Процессы, протекающие в устройстве, описываются следующими уравнениями:

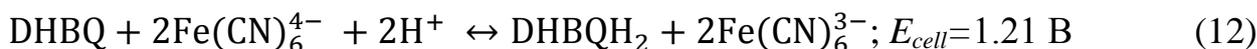
на положительном электроде:



на отрицательном электроде:



суммарная реакция:



При 100% заряде батареи значение напряжения разомкнутой цепи составляет 1,25 В. Максимальная разрядная мощность достигает 300 мВт/см², при этом в циклических испытаниях (плотность тока 100 мА/см²) обнаружено значительное падение степени использования электролитов (с 91,8% до 86,4% за 10 циклов) и низкая эффективность по заряду (77% на первом цикле и в дальнейшем падает до 72% к концу десятого цикла). Такое поведение характеристик батареи обусловлено кроссовером DHBQ через мембрану и активным протеканием побочных реакций. Проблему кроссовера при этом возможно решить переходом к использованию более объемных молекул, например, производных нафтохинона или антрахинона [27, 28], при этом производные антрахинона занимают особое место в этом ряде исследований, так как переход к их использованию позволяет так же частично улучшить ситуацию с растворимостью.

1.3.5 Производные антрахинона. Антрахинон-бромная батарея.

Помимо отсутствия склонности к кроссоверу и значительно лучшей в сравнении с другими хинонами растворимости, производные антрахинона возможно получать из доступного и недорогого сырья. В совокупности в высокой химической стабильностью в процессе электрохимических превращений, высокими скоростями реакции и подходящим значениям потенциалов, наилучшим кандидатом становятся сульфопроизводные антрахинона, в частности 2,7-дисульфокислота антрахинона [29, 30].

Интерес к 2,7-дисульфокислоте антрахинона (2,7-AQDS) как к компоненту для электролитов проточных батарей возник в 2014 году: научная группа Михаэля Азиза (Michael J. Aziz) продемонстрировала первую антрахинон-бромную батарею, использующую в качестве неголита сернокислый раствор 2,7-AQDS, а посолита раствор молекулярного брома в воде [1]. Структура AQDS представлена на рис. 8. Балансирование полуреакций осуществляется протонами.

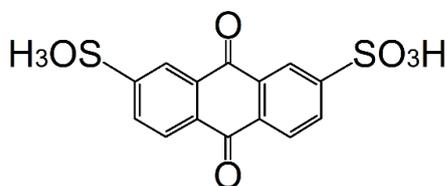


Рисунок 8 – Структура 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты AQDS

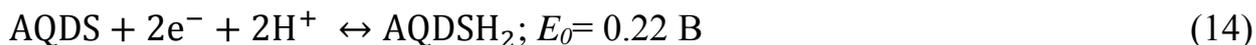
Схематичное устройство описанной батареи представлено на рис. 9. В конструкции мембранно-электродного блока используются классические углеродные электроды и сепаратор из протонообменной мембраны Nafion (Nafion 212 и Nafion 115).

Протекающие в устройстве процессы можно записать уравнениями 13-15:

на положительном электроде:



на отрицательном электроде:



суммарная реакция

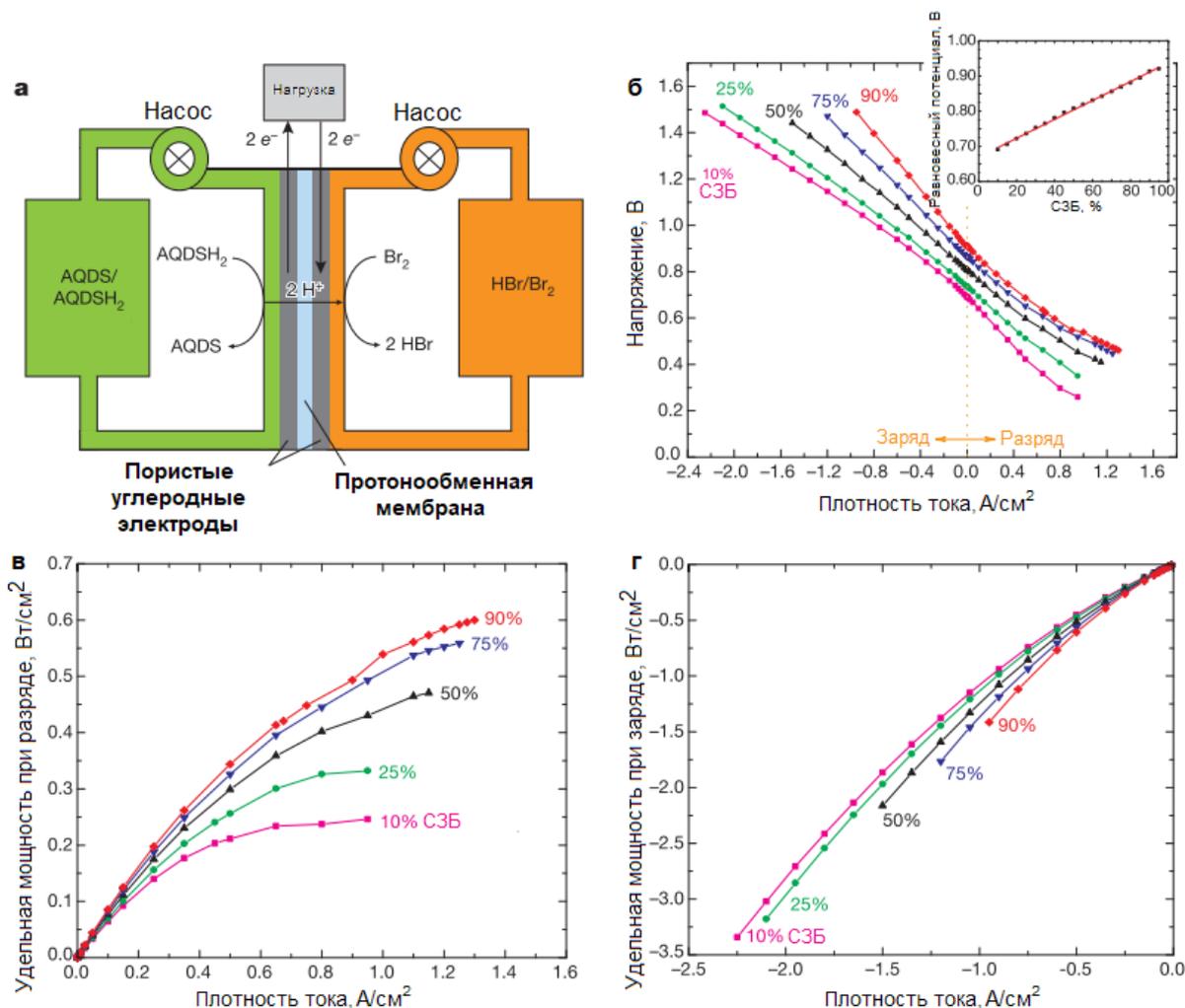
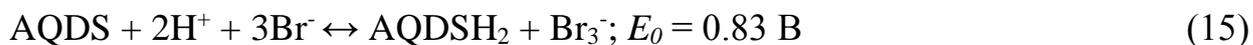


Рисунок 9 – Схематичное представление антрахинон-бромной батареи (а), зависимость напряжения ячейки от степени заряда батареи (б) и удельные мощности при разряде (в) и заряде (г) батареи при различных степенях заряда батареи. Состав электролитов: 3М HBr + 10,5М Br₂ и 1М AQDS + 11М H₂SO₄. Данные измерены при температуре 40°C [1]

Теоретическая плотность хранимой энергии такой батареи достигает 50 Вт·ч/л. При СЗБ 90 % тестируемая ячейка продемонстрировала среднее напряжение разряда 0.92 В и удельную мощность 0.6 Вт/см². Эффективность

по заряду после 15 заряд-разрядных циклов при плотности тока 200 mA/cm^2 составила 95 %; а коэффициент удержания ёмкости при 500 mA/cm^2 составил приблизительно 99 % для каждого цикла.

Представленные показатели продемонстрировали глубокий потенциал антрахинон-бромной батареи для практического применения в будущем, в связи с чем в последующих работах, выполненных как группой Азиза, так и другими исследовательскими коллективами, ее концепция продолжила развиваться. В основном исследования были направлены на устранение недостатков антрахинон-бромной системы:

- токсичности и коррозионной активности паров молекулярного брома;
- быстрого падения емкости вследствие кроссовера молекулярного брома и отравления органического электролита продуктами побочных реакций между бром-содержащими соединениями и производными антрахинона;
- высокой вязкости растворов AQDS при комнатной температуре при превышении концентрации 0.1-0.2M, что приводит к большим затратам энергии на самообеспечение системы либо из-за повышения нагрузки на насосные блоки, либо из-за поддержания повышенной температуры электролита нагревателями.

Например, для снижения негативного воздействия брома проводились работы по оптимизации состава посолита и модификация электродов [2, 3], что также привело к росту удельной мощности до 1.6 Вт/см^2 , увеличению коэффициента использования реагентов до 95% и энергетической эффективности до 80%. Кроме того, установлено, что AQDS/AQDSH₂ активно совмещается в составе ПРБ с другими редокс-парами помимо Br⁻/Br₂ [5, 31–33]. Помимо этого были предложены концепция использования растворов с различным значением pH (неголит - 0.5 M Na₂AQDS в 2 M NH₄Br (pH 8), посолит – 2M NH₄Br/0.3M Br₂ (pH 2)). Стандартный потенциал такой ячейки увеличился до 1.3 В, разрядная ёмкость составила 1.81 А·ч, средний коэффициент использования реагентов составил 93 % (после 200 циклов

заряда-разряда), а коэффициент удержания ёмкости (средняя величина в расчёте на каждый цикл) – 99.98 % [6].

Работы по оптимизации органического электролита привели к изучению возможности использования других сульфокислот антрахинона помимо 2,7-AQDS: (представлены на рис. 10).

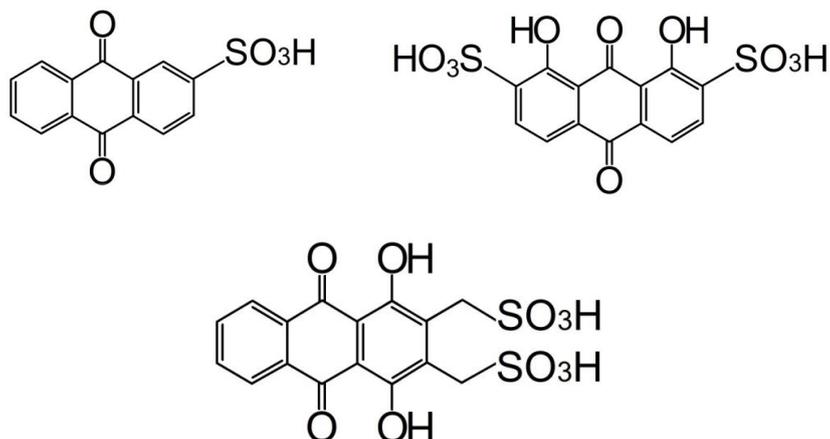


Рисунок 10 – Сульфокислоты антрахинона, рассмотренные в качестве электроактивных компонентов электролитов: моносulfокислота 2-AQS, дигидроксилированная форма дисulfокислота, 1,4-дигидроантрахинон-2,3-диметилсульфоновая кислота

При этом некоторые соединения оказались неподходящими вследствие необратимости реакций (1,4-дигидроантрахинон-2,3-диметилсульфоновая кислота), а некоторые оказались значительно более склонными к вступлению в паразитные реакции. Более перспективными представляются результаты испытания моносulfопроизводной, так как батарея с неолитом на ее основе по некоторым своим характеристикам даже превзошла батареи на основе 2,7-AQDS (более высокая удельная мощность и энергетическая эффективность при сохранении высокого коэффициента удержания емкости). Такие изменения авторы связывают прежде всего с ростом стандартного потенциала E_0 редокс-пары AQDSH₂/AQS по сравнению с редокс-парой AQDSH₂/AQDS и, как следствие, ростом напряжения разомкнутой цепи ячейки.

Таким образом, несмотря на масштабные работы в области развития антрахинон-бромных проточных батарей, существующие ограничения не были устранены, и в настоящий момент коммерческие образцы таких устройств отсутствуют. В том числе это связано и с высокой ценой чистого 2,7-AQDS. Одновременно с этим широко известен недорогой способ получения 2,7-AQDS в смеси с другими электроактивными сульфопроизводными антрахинона – 2,6-AQDS и моносульфопроизводной 2-AQS [34, 35]. В этом синтезе используются такие общераспространённые реагенты, как антрахинон и олеум, в результате чего суммарная стоимость электроактивных компонентов, полученных таким способом, оценивается в величину от \$1 до \$4 за кг [36] или в пересчёте на энергию не больше \$21 за кВт-ч, что говорит об экономической целесообразности использования подобного электролита [37].

Выводы по Главе 1

- разработка новых источников тока и накопителей энергии, а также совершенствование уже существующих устройств остаются важнейшими направлениями в энергетике в связи с изменяющейся картиной потребления электроэнергии;
- актуальность исследований в области проточных редокс-батарей обуславливается высоким потенциалом данной технологии, обладающей уникальной возможностью независимого масштабирования емкости и мощности, и одновременным наличием непреодоленных барьеров, ограничивающих возможность ее повсеместного использования;
- наиболее исследованными и коммерциализованными остаются ванадиевые проточные редокс-батареи, однако низкая плотность хранимой энергии, а также дорогое ванадиевое сырьё для изготовления электролитов стимулируют исследования в области новых электролитов и различных гибридных технологий;
- гибридные технологии подразделяются на два типа в зависимости от глубины изменений, вносимых в изначальную концепцию проточных

- редокс-батарей как отдельного вида источников тока, при этом многие разработки трудно поддаются классификации и имеют малую степень разработанности, вследствие чего являются исключительно лабораторными образцами;
- направление органических проточных батарей завоевывает популярность разнообразием органических структур и широкими возможностями их модификации;
 - среди разнообразных органических электроактивных соединений значимое место занимают хиноны и особенно различные соединения антрахинона, так как они обладают высокими скоростями обратимых редокс-превращений;
 - экономическая целесообразность изготовления электролитов на основе соединений антрахинона обусловлена значительно более доступным и недорогим сырьем, а также потенциальной возможностью использования возобновляемых растительных ресурсов;
 - в настоящее время предложена антрахинон-бромная батарея, использующая электролит на основе 2,7-AQDS, и изучено поведение в качестве электролита некоторых других производных антрахинона в чистом виде, при этом отсутствуют упоминания об исследованиях в качестве электролита смесей сульфопроизводных, получаемых простым синтезом одновременно с успешно применяемой 2,7-AQDS.

ГЛАВА 2 Цели и задачи, материалы и методы работы

Опыт реализации антрахинон-бромной проточной батареи с электролитом на основе чистого 2,7-AQDS, приведенный ранее, в совокупности с фактом существования технологически простого способа получения смеси сульфопроизводных антрахинона приводят к логически обоснованной и практически важной задаче систематического изучения использования в качестве электролита непосредственно смеси сульфопроизводных. На сегодняшний день подобные исследования практически отсутствуют [38], было лишь кратко охарактеризовано окислительно-восстановительное поведение такой системы с помощью циклической вольтамперометрии [1], а также рассмотрено поведение в качестве неолитов отдельных менее широко распространенных компонентов смеси – производных 2,6-AQDS и 2-AQS [4, 5]. Наиболее подробным можно считать недавнее исследование Mazur et al., сконцентрированное на химической стабильности компонентов смеси сульфопроизводных антрахинона в ходе окислительно-восстановительных реакций [7] и подтверждение принципиальной возможности работы такой системы, однако ключевые параметры батареи, определяющие практическую возможность использования смеси как неолита проточной батареи (разрядная мощность, удельные токи, эффективности) не оценивались. Таким образом, в рамках данной работы необходимо осуществить попытку восполнения этого пробела актуальными данными, в связи с чем **целью исследования** выделяется подробное изучение возможности использования как неолитов проточной батареи смесей сульфопроизводных, получаемых простым методом сульфирования антрахинона олеумом.

Общими задачами исследования являются:

- проведение синтеза, рассмотрение влияния его параметров на итоговый состав смеси и определение оптимального режима для получения смеси желаемого состава;

- изучение поведения отдельных производных как неголитов проточной батареи и сравнение полученных результатов с литературными данными;
- разработка опытных проточных батарей, использующих синтезированный неголит и неголит на основе коммерческих чистых производных, определение и сопоставление их ключевых параметров;
- рассмотрение возможности оптимизации опытной батареи с синтезированным неголитом.

Материалы и методы

2.1. Синтез электролита на основе продуктов сульфирования антрахинона

Синтез электролита, содержащего различные сульфопроизводные антрахинона, осуществлялся по методике сульфирования антрахинона олеумом [34, 35, 39]. В круглодонную колбу, помещенную в колбонагреватель НЖ-6А (Алхитех, Москва, Россия), наливали олеум (20–24%, ТК АНТ, Санкт-Петербург, Россия), который затем нагревали с перемешиванием до постоянной температуры 70°C. При достижении указанной температурной отметки в горячий олеум при продолжающемся перемешивании добавляли навеску антрахинона (98%, Acros Organics, Geel, Бельгия) в соотношении от 1:3 до 1:4, рассчитанному по массе олеума. Далее смесь нагревалась до 160–170°C и выдерживалась при этой температуре в течение 2 часов для осуществления целевого процесса сульфирования с максимальным выходом. После завершения процесса реакционная масса медленно охлаждалась большим количеством дистиллированной воды (ультрачистая вода тройной дистилляции, стеклянный тридистиллятор UD-3015, ULAB, Санкт-Петербург, Россия), в результате чего получали раствор моно- и дисульфозамещенных антрахинонов в слабokonцентрированной серной кислоте плотностью 1,129 г/мл. Раствор помещался в герметичную стеклянную банку, при этом через некоторое непродолжительное время на ее дне образовывалось небольшое количество осадка. В качестве электролита во всех экспериментах использовался супернатант.

2.2 Подготовка электролитов из коммерческого сырья

Для получения кислой формы 2,7-AQDS водный раствор динатриевой соли антрахинон-2,7-дисульфоновой кислоты (>97,0%, TCI, Токио, Япония) пропускали через заранее подготовленную ионообменную колонку с катионитом КУ-2-8 («АЗОТ», Северодонецк, Украина) до достижения нейтрального pH на выходе. Полученный раствор упаривали до требуемой концентрации при помощи роторного испарителя ИП-1ЛТ (Labtex, Россия). В качестве фонового электролита использовалась серная кислота (95–95%, Сигма Тек, Химки, Россия). Для приготовления растворов 2,6-AQDS (динатриевая соль, >98,0%, Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) и 2-АКС (мононатриевая соль, >98%, Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) применялся аналогичный алгоритм.

2.3 Оценка электрохимического поведения электролитов методом циклической вольтамперометрии

Измерение циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке, экранированной от внешних воздействий клеткой Фарадея. В ячейке обеспечивалась инертная атмосфера за счет подключения к линии Шленка и вытеснения воздуха аргоном (аргон > 99,998%, БК Групп, Москва, Россия). Рабочий электрод представлял собой стеклоуглеродный диск диаметром 3 мм; перед каждым измерением проводилась процедура подготовки поверхности для исключения ее сферичности. Подготовка электрода включала в себя мокрую зачистку в тефлоновой шайбе на наждачной бумаге с постепенно уменьшающимся размером зерна и последующую тщательную промывку в тридистиллированной воде. В качестве противоиэлектрода выступала платиновая фольга. Электрод сравнения использовался хлорид-серебряный (насыщенный раствор KCl, 0,197 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ)). Измерения проводились в фоновом электролите, который представлял собой водный раствор серной кислоты с концентрацией 1-2,5 М. Во всех экспериментах использовался потенциостат-гальваностат Autolab

302N с модулем FRA (Metrohm, Херизау, Швейцария). Изменение скоростей развертки проводилось нелинейно во избежание возникновения приборной погрешности, для каждой скорости было получено по три полных цикла.

2.4 Методы характеристики синтезированных электролитов

Оценка состава синтезированной смеси проводилась методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), для чего смесь была упарена в роторном испарителе до получения кристаллов коричнево-оранжевого цвета, далее были записаны спектры ^1H и ^{13}C в D_2O при помощи спектрометра Bruker Avance 500 (Брукер, Цюрих, Швейцария).

Определение концентрации компонентов синтезированных смесей проводилось окислительно-восстановительным титрованием и кулонометрией. Титрование позволяет определить суммарную концентрацию сульфогрупп в смеси, то есть данный метод позволяет определить как сульфогруппы, входящие в состав фоновой серной кислоты, так и сульфогруппы, входящие в состав производных антрахинона. Методика заключалась в постепенном добавлении к пробе электролита 0,1 М NaOH (Сигма Тек, Москва, Россия) в присутствии фенолфталеина (Лен Реактив, Санкт-Петербург, Россия) в качестве индикатора. Проба готовилась разбавлением исходного электролита в сто раз и отбором от полученного раствора 15 мл. Кулонометрические измерения были необходимы для оценки концентрации той части сульфопроизводных в смеси, которая входит непосредственно в состав производных антрахинона. Измерения проводились в ячейке гибридного типа AQDS- H_2 с углеродным электродом из бумаги Freudenberg H23C8 (Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG, Вайнхайм, Германия) с нанесенным слоем катализатора (Pt/C, загрузка платины 1 мг/см²) с положительной стороны и протонообменной мембраной Nafion 211; конструкция подробно представлена далее. Электролизное восстановление AQDS проводили при напряжении 0,5 В до момента достижения током стационарного значения, связанного со скоростью кроссовера. Совокупность двух данных методик позволяет с достаточной

точно рассчитать концентрацию всех находящихся в растворе сульфопроизводных антрахинона и фоновой серной кислоты.

Определение состава также оценивалось по спектрам в оптическом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Регистрация спектров проводилась на спектрофотометре UV/VIS/NIR Lambda 750 (Perkin-Elmer, Уолтем, Массачусетс, США). Измерение проводилось в кювете с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм. В качестве спектра сравнения использовался спектр тридистиллированной воды, пробы органического электролита также разбавлялись тридистиллированной водой.

Химическая стабильность синтезированной смеси сульфопроизводных антрахинона на протяжении длительного временного интервала оценивалась при помощи симметричного циклирования. Сущность этого специфического метода состоит в длительном циклировании батареи, использующей в обеих полужайках один и тот же раствор со степенью заряда 50% [40], в результате чего возможно оценить такие параметры, как емкость раствора, степень ее сохранения и скорость ее падения на каждом цикле при отсутствии влияния на эти величины кроссовера электроактивных компонентов второго электролита, используемого в классической конструкции проточной батареи. Схематично процесс представлен на рис. 11 [40].

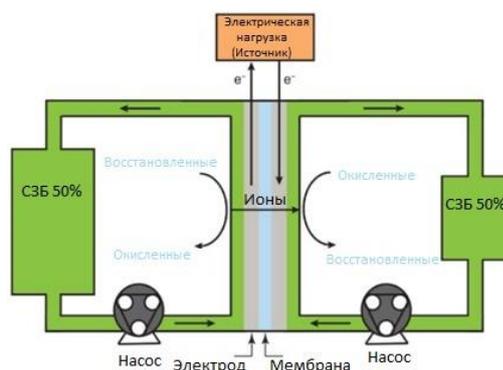


Рисунок 11 – Схема проточной батареи, работающей в режиме симметричного циклирования для исследования химической стабильности органического электролита

В эксперименте использовалась разрядная ячейка описанной ниже структуры и синтезированная смесь, приведенная к концентрации 0,02 М, в

фоновом растворе серной кислоты с концентрацией 2,2 М; раствор выступал и как неголит, и как посолит. Приведение растворов в состояние заряда 50% проводилось отдельно электролизом в потенциостатическом режиме в гибридной ячейке с H_2/H^+ . Зарядно-разрядный процесс протекал в потенциостатическом режиме и заключался в многократном наложении напряжения -0,2 В и 0,2 В, критериями переключения являлись достижение значения тока -2 мА на разрядном шаге и 1,5 А на зарядном. Объем растворов в экспериментах не был равен и отличался в 4 раза (80 мл посолита и 20 мл неголита), что необходимо для балансирования объемов вследствие кроссовера молекул воды.

2.5 Конструкция экспериментальной батареи, методы тестирования

Установка включала в себя мембранно-электродные блоки (отдельные для зарядных и разрядных испытаний), перистальтические насосы для равномерной прокачки растворов, стеклянные емкости для электролитов с системой подключения к насосам и подаче инертного газа (аргон, >99,998%, Группа БК, Россия), потенциостаты-гальваностаты Elins P-45X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M, Elins P-150X (Элинс, Черноголовка, Россия), Autolab 302N с модулем FRA (Metrohm, Херизау, Швейцария). В ряде экспериментов также использовался генератор водорода (НПФ Мета-хром, Йошкар-Ола, Россия). Постоянство состава электролита в объеме емкости обеспечивалось магнитными мешалками.

Для исследования была выбрана конструкция мембранно-электродного блока (МЭБ) с площадью поверхности электродов 4 см², методика изготовления которого подробно представлена в [41] на рис. 12 можно увидеть ее структуру в разобранном виде.

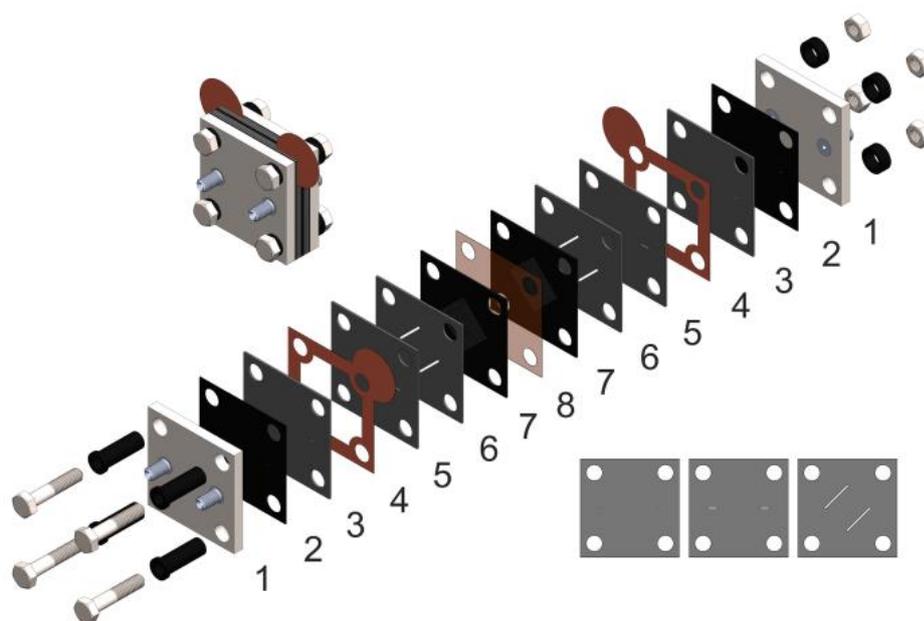


Рисунок 12 – Строение мембранно-электродного блока антрахинон-бромной проточной батареи. Цифрами обозначены: 1 – титановые торцевые пластины; 2 — уплотнительные прокладки из фторкаучука Viton (DuPont, Уилмингтон, Делавэр, США); 3, 5, 6 — проточное поле, выполненное из прессованной графитовой фольги (Унихимтек, Климовск, Россия); 4 — токосъемные пластины из медной фольги («Грандметалл», Москва, Россия); 7— электроды из углеродной бумаги Sigracet SGL 39AA (SGL Carbon, Висбаден, Германия) в уплотнительной вставке из фторкаучука; 8 — протонообменная мембрана

Трехмерные проточные поля формируются по процессу, описанному в [41] из листов прессованной графитовой фольги толщиной 600 мкм (Унихимтек, Подольск, Россия); был выбран наиболее распространенный тип поля «серпантин». Герметичность сборки обеспечивалась уплотнительными прокладками из фторэластомера Viton™. Для данного типа поля была выбрана оптимальная скорость прокачки электролита 100 мл/мин. Выбранная комбинация типа проточного поля и скорости подачи электролита такова, что изменение вязкости органического электролита при промежуточных степенях заряда батареи, вызванное образованием хингидронного комплекса, не оказывает существенного влияния на характеристики батареи [15, 41, 42].

Перед началом испытаний методом импедансной спектроскопии было оценено внутреннее сопротивление ячейки; за искомую величину принималось значение действительной части импеданса при нулевом значении мнимой составляющей в области высоких частот. Измерения проводились с помощью потенциостата Autolab 302N путем наложения синусоидального возмущения с амплитудой 10 мВ относительно напряжения разомкнутой цепи в диапазоне частот от 1 Гц до 50 кГц.

Для эксперимента было выбрано три коммерческих мембраны разной толщины: Nafion 211 (Chemours Company, Уилмингтон, США), Nafion 117 (Chemours Company, Уилмингтон, США) и GP-IEM-103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Ltd., Китай).

В антрахинон-броматной батарее с неголитом на основе коммерческого сырья в качестве посолита использовался бромсодержащий раствор 1М LiBrO₃ (ПрофСнаб, Санкт-Петербург, Россия) в 1М H₂SO₄ (Химреактив, Москва, Россия), в качестве неголита – раствор 2,7-AQDS (Химреактив, Москва, Россия) в 3 и 6М H₂SO₄ (Химреактив, Москва, Россия). Электролит на основе AQDS претерпевал процедуру зарядки в отдельном мембранно-электродном блоке в составе гибридной антрахинон-водородной установки до превращения AQDS в 0.8М AQDSH₂ и в экспериментах использовался в заряженном виде.

Оригинальной особенностью конструкции, использованной в серии экспериментов с электролитом на основе коммерческого сырья, является модификация разрядной ячейки внешними нагревательными элементами особой конструкции: металлическими пластинами, оснащенные терморезисторами (ГБР-618-24-20-2, Телпод, Скавина, Польша) и термоконтроллерами. Данная модификация позволила проводить регистрацию поляризационных кривых также и при повышенных температурах электролита. Калибровка нагревателей проводилась с использованием дистиллированной воды в качестве нагреваемой в ячейке среды и осуществляющей измерение ее температуры во внешнем резервуаре термопары.

В разрядных испытаниях в серии экспериментов с синтезированным электролитом обе полуячейки содержали по 3 электрода из графитовой бумаги (SGL39AA, SGL Carbon, Висбаден, Германия); в качестве мембраны выступали протонообменные полимерные материалы Nafion 211 и 117 (Chemours, Уилмингтон, Делавэр, США), а также GP-IEM-103 (Liaoning Grepalofu New Energy Co., Китай). При зарядных испытаниях в одной из полуячеек электрод, примыкающий к мембране, был заменен на графитовую бумагу Freudenberg H23C8 (Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG, Вайнхайм, Германия) с нанесенным катализатором Pt/C (с загрузкой платины 1 мг/см²).

В серии экспериментов с капилляром Луггина (синтезированный электролит) использовалась модифицированная версия описанной ячейки. Модификация заключалась в преобразовании проточных полей из листов графитовой фольги в листы TeflonTM с вложенными внутрь электродами, а также замене углеродной бумаги на графитовый войлок Sigracell GFD 4.6 (SGL Carbon, Висбаден, Германия). Непосредственно капилляры Луггина были выполнены из полосок мембраны Nafion 117 и располагались между электродными прокладками, выполняя роль электродов сравнения, обеспечивающих возможность разделения катодной и анодной поляризации [43, 44].

Для батареи с электролитом на основе коммерческого сырья поляризационные кривые измерялись методом линейной вольтамперометрии в пределах напряжения от величины напряжения разомкнутой цепи до 0 В (ток короткого замыкания) при помощи потенциостата-гальваностата Elins P-45-FRA-24M (Элинс, Черноголовка, Россия), скорость развертки составляла 10 мВ/с. Дополнительно были получены кривые при повышенной до 50°C температуре электролитов, методика их измерения аналогична описанной ранее. Зарядно-разрядные испытания проводились также при повышенной температуре (50°C) в диапазоне напряжений 0,6–1,6 В при величине плотности

тока 50 mA/cm^2 . Для полученных кривых определены значения эффективностей по заряду, напряжению и энергии.

В общем случае в серии экспериментов с синтезированным электролитом и проточной кюветой использовались следующие параметры экспериментальной установки:

- 25 мл неолита (чистый 2,7-AQDS или синтезированная смесь сульфопроизводных);
- 50 мл посолита ($0,5 \text{ M Br}_2/3,5 \text{ M HBr}$, разрядная емкость раствора намеренно взята избыточной для предотвращения выделения коррозионно-активного молекулярного брома даже в случае, когда батарея находится в полностью заряженном состоянии [45];
- мембрана Nafion 211;
- проточное поле змеевидного типа (серпантин);
- скорость прокачки электролита 100 мл/мин .

Измерения проводились на потенциостате-гальваностате Elins P-150X (Элинс, Черноголовка, Россия).

Поляризационные кривые измерялись методом хронопотенциометрии с компенсацией заряда в потенциостатическом режиме для батареи со степенью заряда 100% и в гальваностатическом режиме для батареи со степенью заряда 90%. При степенях заряда 75% и 50% регистрация поляризационных кривых проводилась путем наложения переменных значений плотностей тока заряда/разряда с фиксированными временными интервалами.

Напряжение разомкнутой цепи элемента измерялось одновременно с процессом заряда батареи до 100%, при этом использовалась дополнительная потенциометрическая ячейка собственной конструкции, встроенная в систему в качестве вольтметра.

Циклические испытания включали по 10 полных циклов и проводились в диапазоне напряжений от 0 до 1,3 В при плотности тока 100 и 200 mA/cm^2 . Полученные кривые использовались для расчета эффективностей по заряду, напряжению и энергии, а также для определения степеней использования и

сохранения емкости в соответствии с общепринятыми формулами [46]. Эффективность по заряду (CE) представляет собой отношение емкостей – разрядной к зарядной (16). Эффективность по напряжению (VE) – отношение между эффективным разрядным и эффективным зарядным напряжениями при постоянном токе (17). Энергетическая эффективность (EE) или коэффициент полезного действия (КПД) является произведением эффективностей по заряду и напряжению (18) или отношением количества энергии, выделенной в процессе разряда ПРБ к количеству энергии, затраченной в процессе заряда.

$$CE = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (16)$$

$$VE = \frac{E_d}{E_c} \quad (17)$$

$$EE = CE \cdot VE \quad (18)$$

где Q – емкость, Кл; E – эффективное напряжение, В; d – стадия разряда, c – стадия заряда.

Также для каждого полного цикла возможно определение степени или коэффициента использования электролита и степени сохранения емкости или коэффициента удержания емкости. Под степенью использования электролита понимается отношением разрядной емкости к теоретически рассчитанной емкости электролита, а под коэффициентом удержания емкости – отношение разрядной емкости цикла n к разрядной емкости цикла $n-1$.

Выводы по Главе 2

- установлена базовая методика обработки антрахинона олеумом;
- показано, что достаточным для характеристики состава продуктов синтеза является набор следующих основных методов: ЯМР-спектроскопия, кислотно-основное титрование и кулонометрия, дополнительно для уточнения состава можно использовать спектрофотометрию в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах;

- химическую стабильность на протяжении длительного времени возможно оценить при помощи симметричного циклирования;
- выбрана базовая конструкция испытательного мембранно-электродного блока и базовая конструкция испытательной проточной батареи;
- установлены конструкции модифицированных мембранно-электродных блоков для ряда дополнительных экспериментов, направленных на оптимизацию работы батареи;
- разработан алгоритм определения основных характеристик опытных проточных батарей.

ГЛАВА 3 Характеризация синтезированного электролита

3.1 Состав смеси

Продуктом сульфирования антрахинона олеумом является смесь его сульфопроизводных и непрореагировавший остаток, растворенный в слабоконцентрированной серной кислоте. Соотношением продуктов реакции в конечной смеси можно управлять путем контроля условий синтеза: концентрации исходных реагентов, температуры и времени выдержки смеси, внесения различных добавок. В растворе представлены такие производные, как 2,7-дисульфокислота антрахинона (2,7-AQDS), 2,6-дисульфокислота антрахинона (2,6-AQDS) и моносульфокислота антрахинона (AQS), химическая структура соединений представлена на рис. 13. [7, 34, 35, 47].

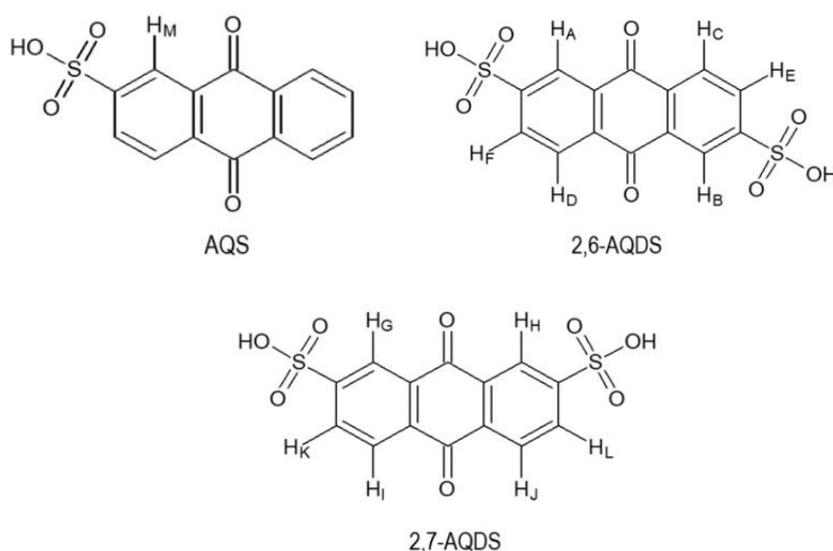


Рисунок 13 – Химическая структура 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS

Суммарно было получено более тридцати синтезированных смесей, данные о соотношении исходных компонентов, условий синтеза и полученном результате подробно представлены в Приложении 1. Для проведения систематического исследования в качестве электролита проточной батареи был отобран состав с небольшим преобладанием 2,7-AQDS, подробное описание свойств которого приведено далее.

На рис. 14 представлен спектр ЯМР ¹H продуктов сульфирования антрахинона, демонстрирующий образование 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS.

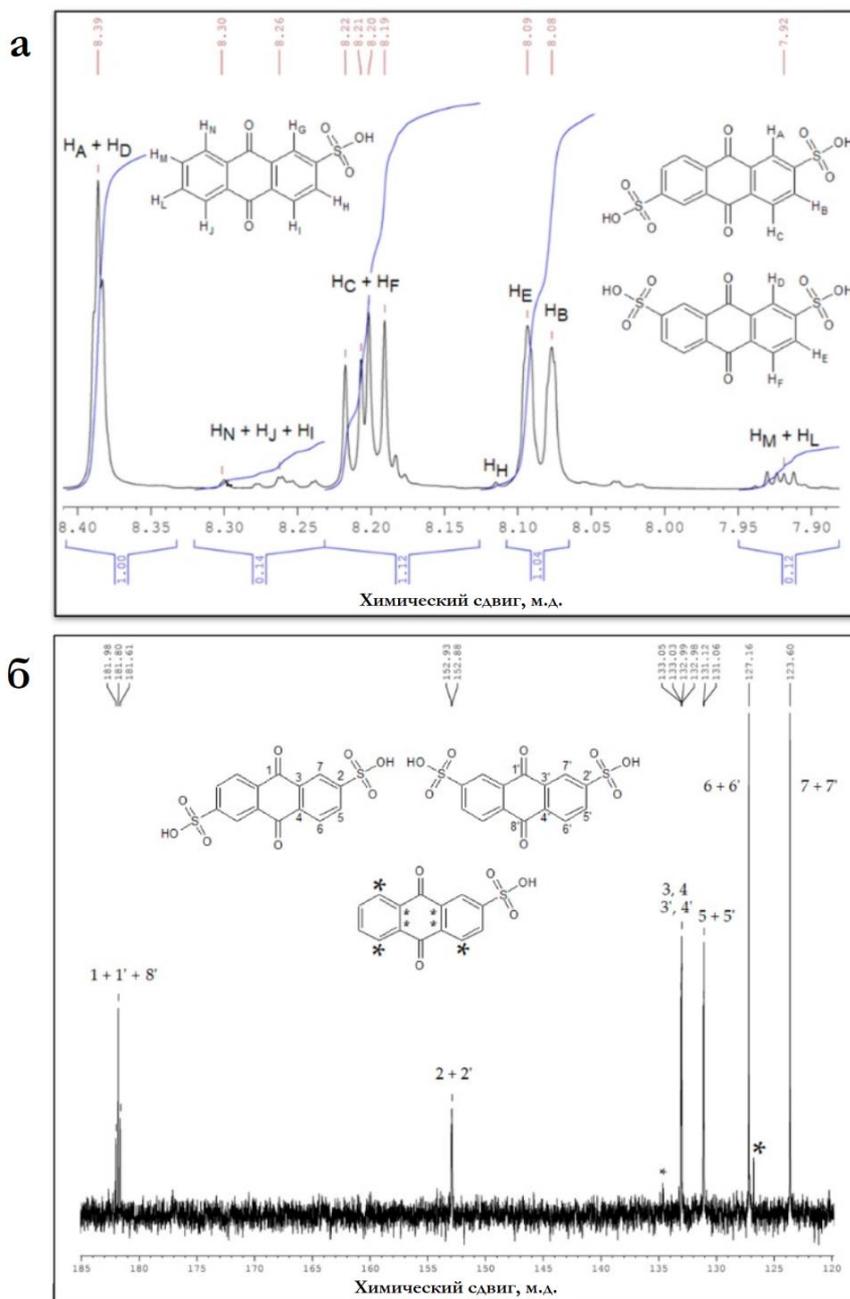


Рисунок 14 – Спектры ЯМР ^1H (D_2O) смеси сульфопроизводных: а - ^1H (500 МГц); б - ^{13}C (126 МГц)

Практически равное соотношение интегральных интенсивностей протонов $(\text{H}_\text{E} + \text{H}_\text{B})/(\text{H}_\text{C} + \text{H}_\text{F})/(\text{H}_\text{A} + \text{H}_\text{D})$ соответствует молекулярным формулам 2,7-AQDS и 2,6-AQDS. Поскольку отношение $\text{H}_\text{E}/\text{H}_\text{B}$ равно 0,533/0,489, молярное отношение 2,7-AQDS и 2,6-AQDS принимаем равным 1,13. Содержание же AQS в смеси значительно ниже, о чем можно судить по мультиплету с химическим сдвигом 7,92 м.д., относящемуся к H_M и H_L

протонам данной сульфопроизводной. По всей вероятности сигналы протонов H_G и частично H_I и H_H перекрываются сигналами 2,6-AQDS и 2,7-AQDS, то есть содержание AQS в синтезированной смеси очень мало для наблюдения четкого сигнала всех его углеродных групп, однако для двух групп из трех сигналы с соответствующими химическими сдвигами различимы, что позволяет сделать вывод о повторном сульфировании после образования AQS, которое приводит к появлению в смеси преимущественно изомеров 2,6- AQDS и 2,7-AQDS с небольшим преобладанием последнего. Течение данного процесса объясняется несколько меньшей электронной плотностью в положении 6 по сравнению с положением 7 для AQS из-за проявления мезомерного эффекта уже имеющейся сульфогруппы. Таким образом, достоверную оценку содержания AQS возможно провести только с использованием интегрированных интенсивностей H_M и H_L , равных 0,12 и 0,06 на протон AQS соответственно. Следовательно, молярные доли 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS составляют 50,2%, 44,4% и 5,4%. Данные спектроскопии ЯМР 1H согласуются с соответствующими полосами в спектре ЯМР ^{13}C и литературными данными [4, 48]. Поскольку расхождения между химическими сдвигами 2,7-AQDS и 2,6-AQDS незначительны, можно наблюдать ряд интенсивно спаренных синглетов.

Численная оценка содержания различных производных в смеси дополнительно оценивалась методами кислотно-основного титрования и кулонометрии. Кислотно-основное титрование позволило определить суммарную концентрацию сульфогрупп моносульфированного AQS, дисульфированных 2,6-AQDS и 2,7-AQDS и непосредственно серной кислоты, в то время как посредством кулонометрии можно оценить содержание исключительно сульфопроизводных. Данные эксперименты демонстрируют состав синтезированной смеси следующего характера: 0,19 М 2,7-AQDS, 0,16 М 2,6-AQDS и 0,02 М AQS в 2,18 М H_2SO_4 . Следует отметить, что при интерпретации кулонометрических данных учитывалось, что в процессе восстановления AQDS/AQS потребляется два электрона на каждую молекулу.

Существуют доказательства потребления максимум 1,5 электронов при восстановлении AQDS/AQS за счет образования межмолекулярных комплексов [48, 49], однако в проведенных в работе экспериментах наблюдается типичный двухэлектронный процесс, что также согласуется с литературными данными [2, 26]. Определенный таким образом состав подтверждается также оптическими и ближними УФ спектрами поглощения, представленными на рис. 15.

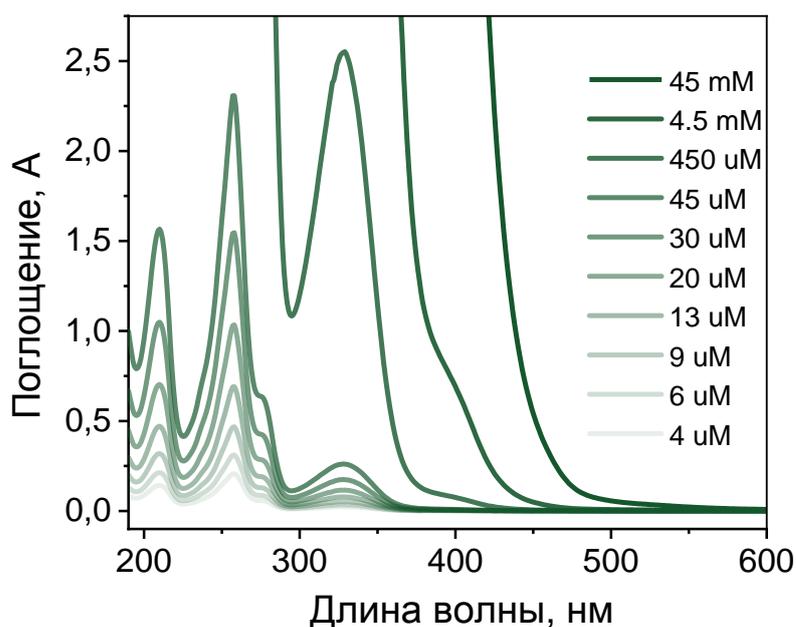


Рисунок 15 – Спектры оптического и ближнего УФ-поглощения чистой 2,7- AQDS, разбавленной деионизированной водой, длина оптического пути 1 см

Характерные пики поглощения AQDS отмечаются при длинах волн 210, 260, 275 и 330 нм [50, 51]. Используя спектры поглощения растворов 2,7- AQDS различной концентрации, можно рассчитать молярный коэффициент экстинкции при длине волны 260 нм, который составил $\epsilon = 51,150 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$. Полученная величина хорошо согласуется с данным других источников, где оно колеблется от $39,000 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ до $51,700 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ [50, 51]. Также известно, что спектры оптического поглощения для 2,7-AQDS и AQS практически не имеют отличий, аналогично схожи между собой спектры 2,7-AQDS и 2,6-AQDS, поскольку различия между производными сводятся только к положению

сульфогрупп [50]. Это позволяет говорить о сходстве спектров поглощения как в качественном, так и в количественном соотношении. С учетом этого фактора на основе приведенной выше общей концентрации производных, равной 0,37 М, был оценен молярный коэффициент экстинкции смеси производных и проведено сопоставление со спектром чистого 2,7-AQDS, представленное на рис. 16, при этом между спектрами было отмечено высокое соответствие.

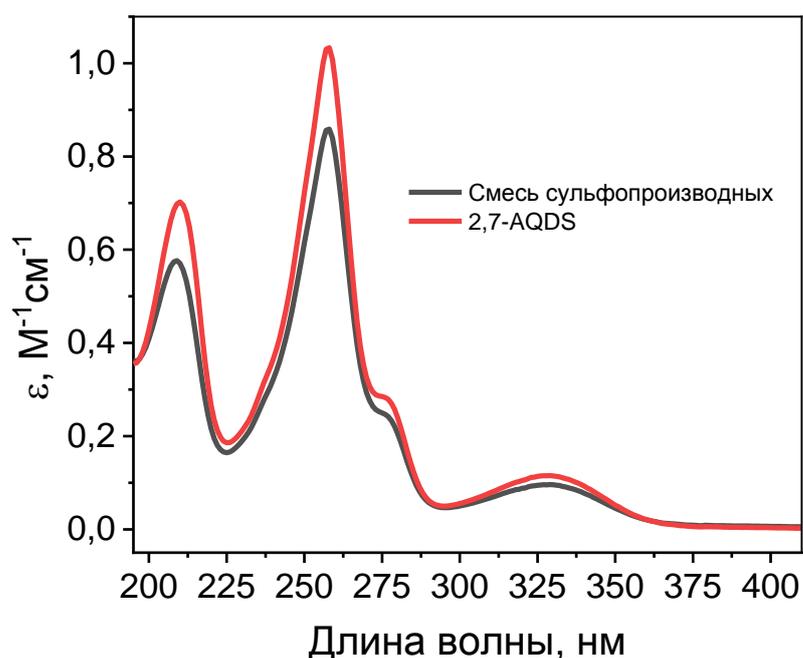


Рисунок 16 – Молярные коэффициенты экстинкции чистого 2,7-AQDS и смеси сульфопроизводных

3.2 Электрохимическое поведение

Для оценки перспективы использования смеси сульфопроизводных в качестве неолита проточной батареи было необходимо методом циклической вольтамперометрии исследовать окислительно-восстановительное поведение смеси в сопоставлении с поведением отдельных чистых изомеров. В табл. 1 представлены основные характеристики, полученные в ходе исследования.

Табл. 1 – Основные характеристики электрохимического поведения различных сульфопроизводных антрахинона и их смеси, получение методом циклической вольтамперометрии

Вещество	Скорость развертки, мВ/с	Разность потенциалов анодного и катодного пиков ΔE , мВ	Потенциал полуволны $E_{1/2}$, В	Отношение катодного и анодного токов I_c/I_a
Смесь сульфо-производных	50	54	0.018	0.85
	100	59	0.017	0.83
	250	73	0.011	0.84
	500	98	0.005	0.86
	1000	103	0.005	0.90
2,7-AQDS	50	32	0.019	0.95
	100	36	0.019	0.94
	250	36	0.017	0.97
	500	29	0.013	1.01
	1000	27	0.012	1.03
2,6-AQDS	50	26	0.022	0.95
	100	27	0.022	0.94
	250	21	0.021	0.97
	500	20	0.019	1.01
	1000	23	0.012	1.03
2-AQS	50	24	-0.027	1.06
	100	28	-0.027	1.02
	250	23	-0.030	0.99
	500	23	-0.032	1.00
	1000	27	-0.031	0.94

Значения в таблице рассчитывались по следующим уравнениям:

— Разность потенциалов анодного и катодного пиков dE , мВ

$$dE = E_a - E_c \quad (19)$$

где E_a и E_c – потенциалы анодного и катодного пиков соответственно

— Потенциал полуволны $E_{1/2}$, В

$$E_{1/2} = \frac{E_a + E_c}{2} \quad (20)$$

— Для смеси сульфопроизводных анодная полуволна рассматривалась как одиночный пик при скоростях развертки более 50 мВ/с

На рис. 17 представлены вольтамперограммы, измеренные при скорости развертки 50 мВ/с, на которых видно, что кривые для 2,7-AQDS и 2,6-AQDS почти идентичны и демонстрируют хорошо разрешенные окислительно-восстановительные пики с формальным потенциалом $E_{1/2} \sim 0,02$ В относительно электрода сравнения Ag/AgCl.

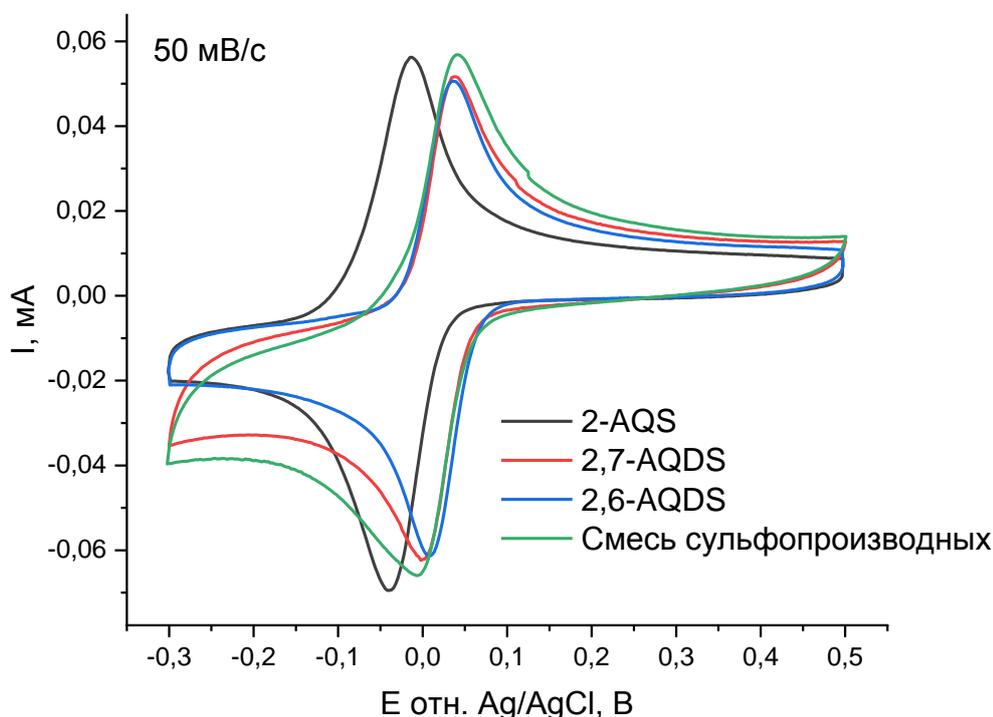


Рисунок 17 – Вольтамперограммы 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 2-AQS и смеси сульфопроизводных при скорости развертки 50 мВ/с. Общая концентрация производных 1 мМ, фоновый электролит 1 М серная кислота

Разница между пиками для 2,7-AQDS и 2,6-AQDS составляет около 30 мВ, что говорит о двухэлектронном механизме восстановления молекулы AQDS согласно уравнению Нернста. Помимо этого отличия вольтамперограммы этих производных практически аналогичны и с увеличением скорости развертки данная тенденция сохраняется. Положение пика для моносульфопроизводной антрахинона при этом смещается на 45-50 мВ в катодную область, что соответствует стандартному смещению потенциала для данного соединения, вызванному удалением одной из сульфогрупп, выступающей как акцептор электронов [4]. На рис.18 и 19 представлены вольтамперограммы при скоростях развертки 250 мВ/с и 1000 мВ/с.

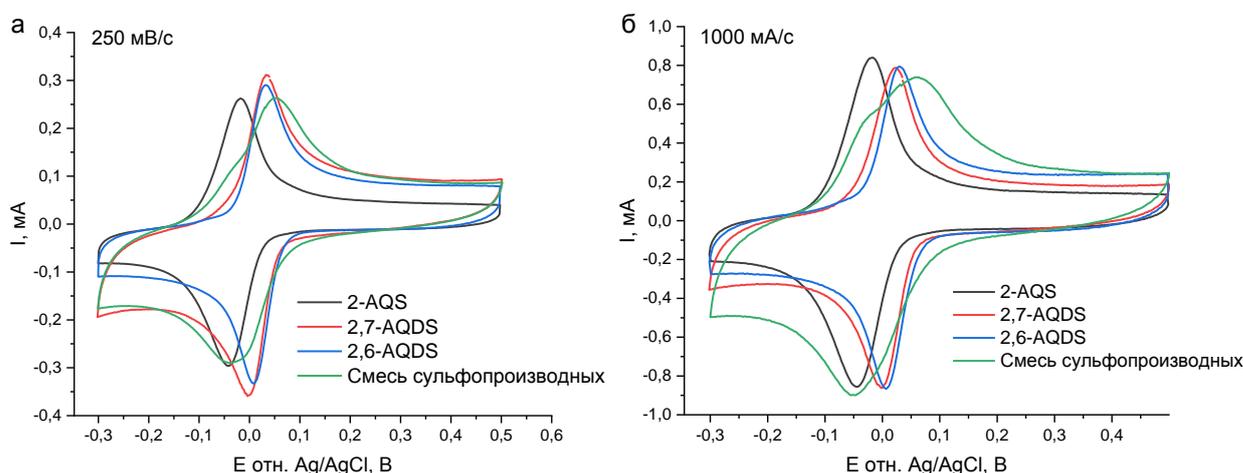


Рисунок 18 – Вольтамперограммы 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 2-AQS и смеси сульфопроизводных при скорости развертки 250 мВ/с (а) и 1000 мВ/с (б).
Общая концентрация производных 1 мМ, фоновый электролит 1 М серная кислота

В отличие от отдельных производных, электрохимическое поведение их смеси при увеличении скорости развертки заметно изменяется. При 50 мВ/с кривая, отвечающая смеси, отличается от кривых, соответствующих 2,7-AQDS/2,6-AQDS лишь небольшим увеличением разделения пиков до 54 мВ, что свидетельствует о появлении незначительных кинетических осложнений. Однако, при дальнейшем увеличении скорости развертки пик восстановления приобретает выраженную асимметрию и смещается в катодную область, а пик

окисления расщепляется на два пика, один из которых смещается в анодную область, а второй с меньшей интенсивностью в катодную. В результате вольтамперограмма смеси сульфопроизводных при высокой скорости развертки представляет суперпозиция кривых моно- и дисульфопроизводных. Описанные изменения хорошо видны при наложении друг на друга кривых, соответствующих разным скоростям развертки, представленном на рис. 19.

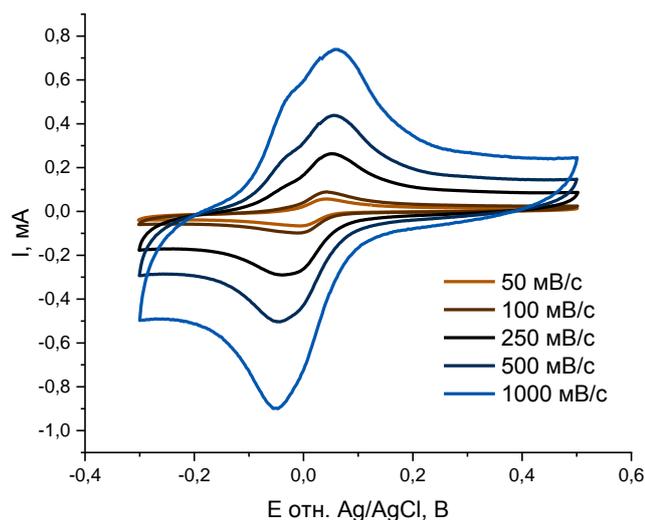


Рисунок 19 – Вольтамперограммы смеси сульфопроизводных при разных скоростях развертки. Общая концентрация производных 1 мМ, фоновый электролит 1 М серная кислота

Также следует отметить, что в случае смеси производных увеличение скорости развертки приводит к значительному увеличению разности потенциалов и уменьшению отношения токов катодного и анодного пиков, что также подчеркивает вышеупомянутые кинетические осложнения и требует учета при расчете электрохимических параметров. Поведение смеси, согласно ЦВА, определяется поведением содержащихся в смеси изомеров, и, кроме этого, осложнено кинетическими ограничениями, возникающими из-за образования различных межмолекулярных комплексов [48, 49].

Количественное описание электрохимического поведения получено обработкой циклических вольтамперограмм, измеренных в расширенном диапазоне скоростей сканирования от 10 мВ/с до 5 В/с. Видно, что расстояние

между пиками E_p при скоростях развертки до 250 мВ/с (соответствует $\log v = -0,6$) изменяется медленно, а затем возрастает до 100-150 мВ (рис. 20(а)).

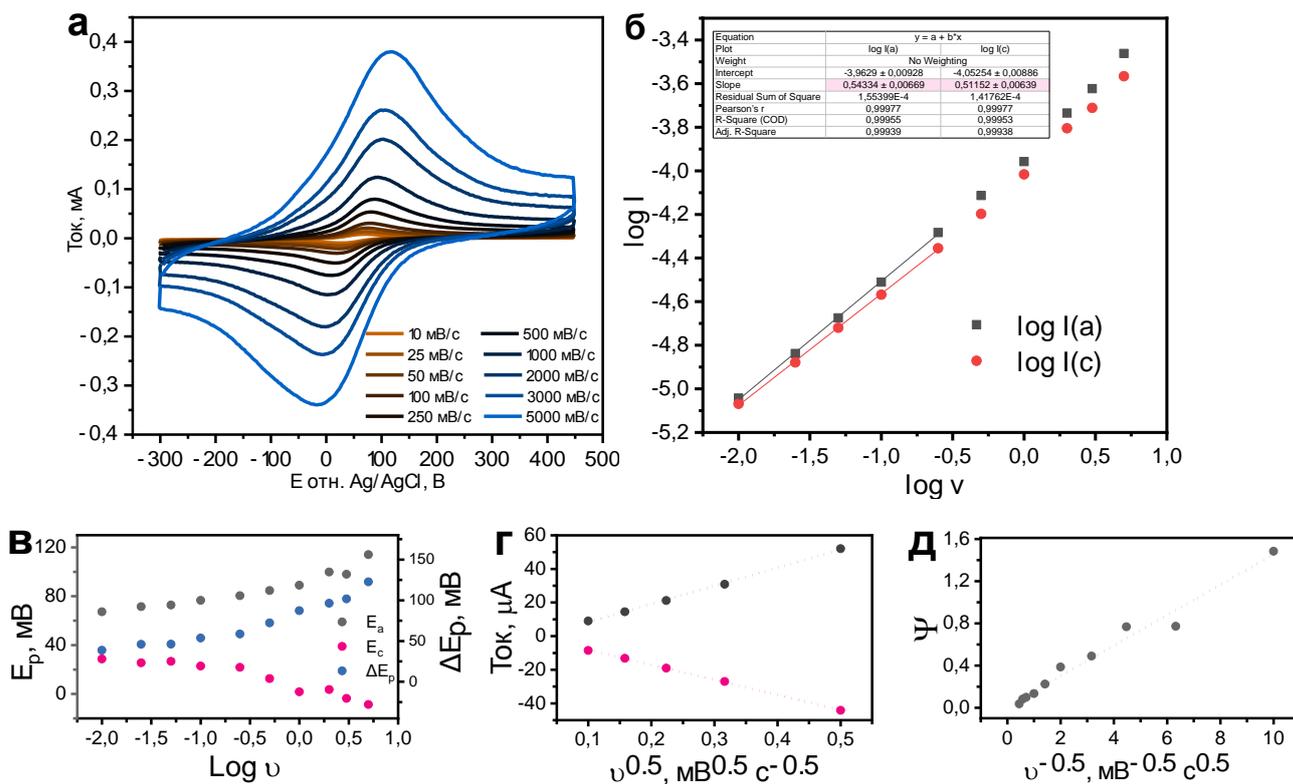


Рисунок 20 – (а) Вольтамперограммы синтезированной смеси в расширенном диапазоне скоростей развертки, разбавленный раствор; (б) Зависимость логарифма тока анодных и катодных пиков от логарифма скорости развертки; (в) Потенциалы пиков и разность между пиками при различных скоростях развертки; (г) Зависимость тока пиков от квадратного корня из скорости развертки; (д) Зависимость ψ обратного квадратного корня из скорости развертки

При этом значение E_p при самой малой скорости развертки 10 мВ/с соответствует 40-45 мВ, что является близким к 29,5 мВ для двухэлектронного окислительно-восстановительного перехода между AQDS/AQDSH₂ и согласуется с литературными данными [2, 26]. В дальнейших расчетах так же принимается, что процесс двухэлектронный, хотя в настоящее время уже существуют исследования, подтверждающие потребление максимум полутора электронов в этом процессе за счет образования межмолекулярных комплексов [48, 49]. Также в диапазоне

скоростей развертки 10-250 мВ/с зависимость $\log I_p$ от $\log v$ (где I_p — ток анодного/катодного пика, А; v — скорость развертки, В/с) имеет коэффициент наклона 0,5, что указывает на ограничение тока массопереносом (рис. 20(б)). Следовательно, наклон линейной зависимости $I_p(v-0,5)$ в указанном диапазоне скоростей развертки (рис. 20(в)) позволяет определить коэффициент диффузии носителей заряда в растворе с помощью уравнения Шевчика:

$$I_p = 2.69 * 10^5 n^{1.5} A C \sqrt{v D} \quad (21)$$

где A — площадь поверхности электрода; C — концентрация редокс-активного компонента.

Для анализируемой смеси коэффициент диффузии равен $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и представляет собой среднее значение для всех электроактивных изомеров в смеси.

В свою очередь, резкое увеличение E_p после 250 мВ/с показывает квазиобратимость происходящих окислительно-восстановительных процессов и позволяет применить уравнение Николсона для оценки стандартной константы скорости (уравнение 22), являющейся безразмерной величиной, связанной с расстоянием между пиками согласно уравнению 23:

$$\psi = \frac{D^{\alpha/2} k_0}{(\pi D n F v / RT)^{0.5}} \quad (22)$$

$$\psi = \frac{-0.6288 + 0.0021 \Delta E_p}{1 - 0.0017 \Delta E_p} \quad (23)$$

где α — коэффициент переноса заряда, принятый равным 0,5; k_0 — стандартная константа скорости или скорость переноса заряда, которая является основным параметром, характеризующим кинетику окислительно-восстановительных реакций; R — газовая постоянная ($8,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), T — температура в К (298 К).

Коэффициент диффузии как изомеров, так и смеси (табл. 2) колеблется от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, причем наиболее высокие значения показывает 2-AQS. Ранее Перматасари и др. оценили [51] коэффициент диффузии 2,7-

AQDS как $4,4 \cdot 10^{-6}$ и $6,0 \cdot 10^{-7}$ для фоновых электролитов 1 М и 2 М H_2SO_4 , в то время как Парк и др. сообщают о D ровно $2,0 \cdot 10^{-7}$ для 2,7-AQDS в 3М H_2SO_4 [52]. При этом скорость переноса заряда резко уменьшается при переходе от 2-AQS к 2,7-AQDS с 0,19 до $0,9 \cdot 10^{-3}$ см/с, что говорит о высокой обратимости в молекуле 2-AQS и подчеркивает кинетические ограничения для дисульфопроизводных. Аналогичные данные ранее были получены и для щелочных растворов, при этом также было отмечено более высокое значение k_0 для 2,6-AQDS по сравнению с 2,7- AQDS ввиду отличия в положении сульфогруппы [53, 54].

Таким образом, полученные значения хорошо совпадают с предыдущими, а некоторые вариации можно объяснить ролью растворителя. Таким образом, коэффициенты скорости переноса смесей полностью определяются изомерным составом: чем больше содержание в смеси 2-AQS, тем выше значение k_0 , хотя в целом эти значения не имеют заметных отличий от значений для соответствующих изомеров, показывая, что синтезированная смесь не обладает какими-либо серьезными кинетическими ограничениями по сравнению с хорошо протестированными 2,7 - и 2,6-AQDS.

Табл. 2 - Ключевые электрохимические характеристики чистых сульфопроизводных и синтезированной смеси

	2-AQS	2,7-AQDS	2,6-AQDS	Смесь сульфопроизводных
$E_{1/2}$, мВ *	-1.4	45.5	46.1	49.7
D , см ² /с **	$8.9 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
k_0 , см/с	0.19	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$16.7 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$

* - Потенциал полуволны при скорости развертки 50 мВ/с отн. Ag/AgCl

** - Коэффициент диффузии оценивали по зависимости катодного тока от скорости развертки

3.3 Химическая стабильность

Для оценки окислительно-восстановительной стабильности синтезированной смеси сульфопроизводных антрахинона было проведено симметричное циклирование. Особенностью этой методики тестирования

является использование одного и того же электролита, заряженного наполовину, в обеих полужайках, что позволяет оценить окислительно-восстановительную стабильность в отсутствие кроссовера [40]. Синтезированный электролит, прошедший 45 циклов, продемонстрировал скорость снижения емкости равную 0,015%/цикл, соответствующие данные представлены на рис. 21. Предполагая, что скорость снижения емкости электролита – постоянная величина, можно сделать вывод о том, что испытание в течение 1000 циклов приведет к уменьшению общей мощности на 14% от исходной [56].

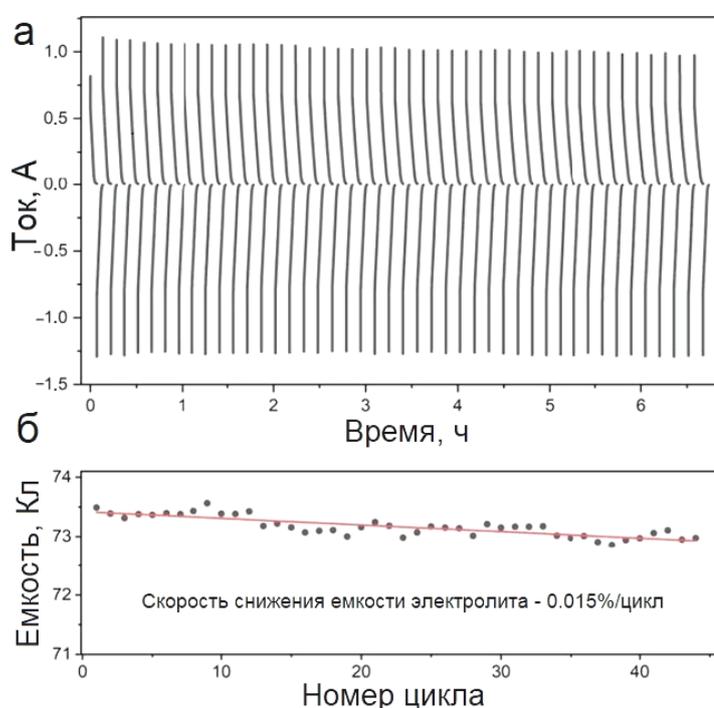


Рисунок 21 – Кривые заряда и разряда симметричного циклирования смеси сульфопроизводных, величина наложенного напряжения – 0,2 В (а) и Зависимость разрядной емкости электролита от номера цикла (б).

Выводы по Главе 3

- обработка антрахинона олеумом позволяет получить составы с различным соотношением сульфопроизводных, зависящих от условий синтеза;
- для экспериментов в проточной батарее был отобран состав с небольшим преобладанием 2,7-AQDS в составе; суммарная концентрация отобранного

раствора составляет 0,37 М, которые складываются из 0,19 М 2,7-AQDS, 0,16 М 2,6-AQDS и 0,02 М AQS в 2,2 М фоновой серной кислоте;

- окислительно-восстановительное поведение отобранной синтезированной смеси практически идентично окислительно-восстановительному поведению чистого коммерческого 2,7-AQDS и описывается парой симметричных и обратимых окислительно-восстановительных пиков с $E_0 = 0,217$ В относительно стандартного водородного электрода, наблюдаемых на вольтамперограмме при скорости развертки 50 мВ/с. При увеличении скорости развертки пик уширяется, пик окисления претерпевает расщепление на два пика, что указывает на существование кинетических ограничений ввиду наличия нескольких сульфопроизводных в составе;
- химическая стабильность отобранной синтезированной смеси достаточно высока. Рассчитанное по результатам симметричного циклирования падение емкости составляет 0,015% за 1 цикл, что соответствует уменьшению мощности на 14% от исходного значения при работе батареи в течение 1000 зарядно-разрядных циклов.

ГЛАВА 4 Создание опытной проточной батареи. Испытания синтезированного раствора в качестве органического электролита.

В случае исследования нового электролита, имеющего место в данной работе, достоверность получаемых результатов обеспечивается использованием тщательно отработанных методик тестирования и хорошо изученной конструкции непосредственного испытательного устройства – проточной батареи. В свою очередь, налаживание инженерной части установки возможно только при использовании известной системы электролитов. В связи с этим использованная в данной работе базовая конструкция разрядного блока является результатом проведенной ранее масштабной работы [41] по созданию и оптимизации проточной батареи на основе ванадиевой химии, наиболее известной и хорошо изученной. Проведенная работа позволила выбрать небольшой разрядный блок, оптимальный для лабораторных исследований, с активной площадью электродов 4 см^2 , проточными полями оригинального исполнения проточной геометрии или типа «серпантин», эффективную для данного типа полей скорость прокачки электролитов и т.д. (подробнее в Главе 2 «Цели и задачи, материалы и методы работы», разделе «Конструкция экспериментальной батареи, методы тестирования»).

4.1 Выбор и оптимизация конструкции и материалов ключевых компонентов мембранно-электродного блока батареи. Тестирование установки с использованием электролита на основе коммерческого антрахинона. Апробация концепции антрахинон-броматной батареи.

Известно, что особенности конструкции и материалы отдельных элементов мембранно-электродного блока проточной батареи существенно влияют на ее характеристики [57]. В зависимости от свойств электролита и скорости его прокачки (например, его вязкости или склонности к выпадению в осадок его составляющих) для отдельного устройства возможно подобрать оптимальную систему проточных полей, материал электродов и мембраны. В

существующей ситуации исследования нового электролита одним из наиболее важных элементов выступает мембрана, ключевой особенностью которой является полупроницаемость, позволяющая обеспечить уравнивающий систему транспорт противоионов одной полуячейки в другую при одновременном препятствовании физическому смешиванию электролитов этих полуячеек. В случае исследуемой системы мембрана обеспечивает транспорт протонов H^+ . Материал мембраны, ее толщина и предварительная подготовка могут значительно повлиять на общую производительность проточной батареи [58]. Для исследования этого эффекта в текущей системе была проведена серия экспериментов с различными по толщине мембранами - Nafion 211 (Chemours Company, Уилмингтон, США), Nafion 117 (Chemours Company, Уилмингтон, США) и GP-IEM-103 (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Ltd., Китай). Nafion 211 является одним из хорошо известных коммерческих материалов на основе перфторсульфоновой кислоты и широко используется в различных системах помимо проточных батарей, например, в топливных элементах и прочих. Причиной ее использования в экспериментах является ее небольшая толщина (данная мембрана является одной из самых тонких, ее толщина составляет 25 мкм), позволяющая оценить пределы мощности исследуемой батареи. Мембрана GP-IEM-103 является более доступным материалом, в ее основе также лежит перфторсульфоновая кислота, однако ее толщина составляет уже 75 мкм. Ее проводимость составляет 0,1 См/см, а плотность 2 г/см³, что в целом подходит для использования в проточных батареях [59]. От Nafion 211 ее также незначительно отличает более низкая степень набухания в используемом органическом растворе (1,05 для GP-IEM-103 против 1,07 для Nafion 211). Схожие показатели они демонстрируют при измерении проницаемости брома [60], вносящего основной вклад в кроссовер во время работы исследуемой батареи.

4.2 Тестирование проточной батареи с синтезированным электролитом

После успешного тестирования и первой оптимизации антрахинон-броматной батареи, использующей органический электролит на основе коммерческого 2,7-AQDS, был осуществлен переход на синтезированный электролит из смеси сульфопроизводных и возвращение к классическому бромному электролиту (для более корректного сопоставления получаемых результатов с литературными). Основные задачи этапа заключались в наблюдении за поведением электролита в батарее и, в случае успешной работы установки, оценка возможности проведения и проведение оптимизации для получения улучшенных характеристик.

Учитывая, что особенности конструкции и материалы отдельных элементов мембранно-электродного блока проточной батареи существенно влияют на ее характеристики, для исследования влияния на текущую систему с синтезированным электролитом материала мембраны, ее толщины и предварительной подготовки была проведена серия экспериментов в проточной кювете с катионообменными мембранами Nafion 211 и GP-IEM-103.

Внутреннее сопротивление ячеек с разными мембранами, оцененное методом импедансной спектроскопии (методика измерения описана в Главе 2 «Цели и задачи, материалы и методы работы»), составило 0,40 и 0,25 Ом·см² для GP-IEM-103 и Nafion 211 соответственно. На рис. 22 представлены вольт-амперные (изображены точками) и ватт-амперные (изображены тире) характеристики для антрахинон-бромной системы, функционирующей с указанными мембранами.

Форма поляризационных кривых свидетельствует о том, что поведение ячейки определяется в основном омическими потерями [60] за исключением области малых плотностей тока (до 0,1 А/см²), где преобладают активационные потери. Наклон линейного участка кривой позволяет оценить

разрядное сопротивление, являющееся суммой различных вкладов, включая внутреннее сопротивление и сопротивление переносу заряда [60].

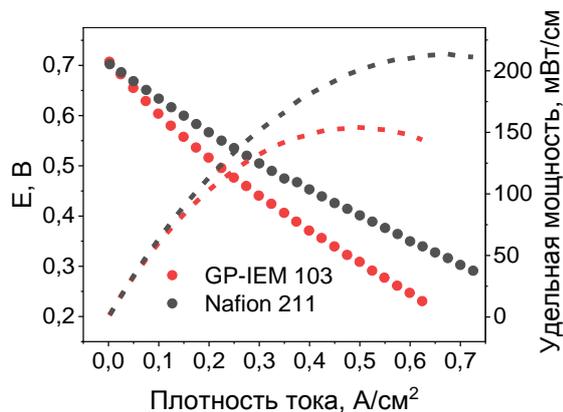


Рисунок 22 – Вольт-амперные (точки) и ватт-амперные (штрих) характеристики антрахинон-бромных проточных батарей с различными катионообменными мембранами в составе разрядных ячеек

Для исследованных систем оно составило 0,52 и 0,66 Вт/см² для элементов с Nafion 211 и GP-IEM-103 соответственно, что говорит о том, разрядные сопротивления этих ячеек определяются внутренним сопротивлением, которое в свою очередь определяется главным образом сопротивлением мембраны. Таким образом, ячейка с Nafion 211 показала также более высокую разрядную мощность и была выбрана для проведения дальнейших исследований. Стоит отметить, что использование более тонкой мембраны с меньшим сопротивлением может привести к снижению общей стоимости всей батареи [58].

Помимо мембраны важными компонентами разрядного блока, позволяющими воздействовать на мощностные характеристики батареи, являются система проточных полей и режим прокачки электролита. Согласно существующим исследованиям, оптимальная конфигурация проточного поля обеспечивает равномерное распределение электролита по поверхности электродов и его эффективную смачиваемость, что однозначно положительно сказывается на работе ячейки [15, 63–65]. Геометрия деталей подбирается с учетом скорости прокачки раствора, поскольку каждый тип поля эффективен при разной скорости потока и влияет на итоговую мощность. В данной работе

были сопоставлены поля змеевидного («серпантин») и проточного типов при скоростях прокачки раствора, находящихся в интервале от 50 до 100 мл/мин. На рис. 23 представлены поляризациянные кривые для конфигураций ячеек с различными типами полей при разных скоростях прокачки электролита.

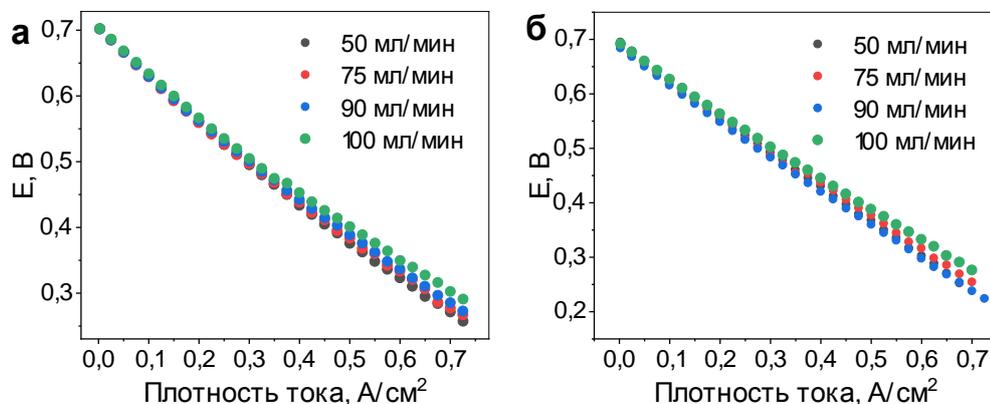


Рисунок 23 – Вольт-амперные характеристики антрахинон-бромных проточных батарей при степени заряда 50%, измеренные при различных скоростях прокачки электролита, в составе мембранно-электродных блоков которых проточные поля змеевидного (а) или проточного (б) типа

По представленным кривым видно, что увеличение скорости потока раствора приводит только к незначительному уменьшению разрядного сопротивления. Для всех представленных зависимостей были рассчитаны удельные мощности, представленные в табл. 3.

Табл. 3 – Максимальные удельные мощности антрахинон-бромных батарей с различными геометриями проточных полей, измеренные при степени заряда батареи 50% при различных скоростях потока электролита. В разрядных ячейках использована мембрана Nafion 211, в качестве неголита выступает синтезированная смесь сульфопроизводных

Скорость прокачки электролита, мл/мин	Максимальная удельная мощность, мВт/см ²	
	Проточное поле	Змеевидное поле
50	185	194
75	190	201
90	182	202
100	200	214

Согласно расчетным данным, для змеевидного поля увеличение скорости потока приводит к увеличению удельной мощности с 185 до 200 мВт/см², а для проточного поля с 194 до 214 мВ/см². Очевидно, что в рассматриваемой системе более высокие мощности достигаются при использовании проточного типа поля, поэтому именно оно было выбрано в качестве оптимального для проведения дальнейших исследований. Также была выбрана максимальная скорость прокачки электролита 100 мл/мин.

Далее было рассмотрено поведение антрахинон-бромной батареи, использующей конфигурацию разрядного блока, ранее выбранного оптимальным, при различных степенях заряда (100, 50, 75 и 90% заряда), соответствующие результаты приведены на рис. 24.

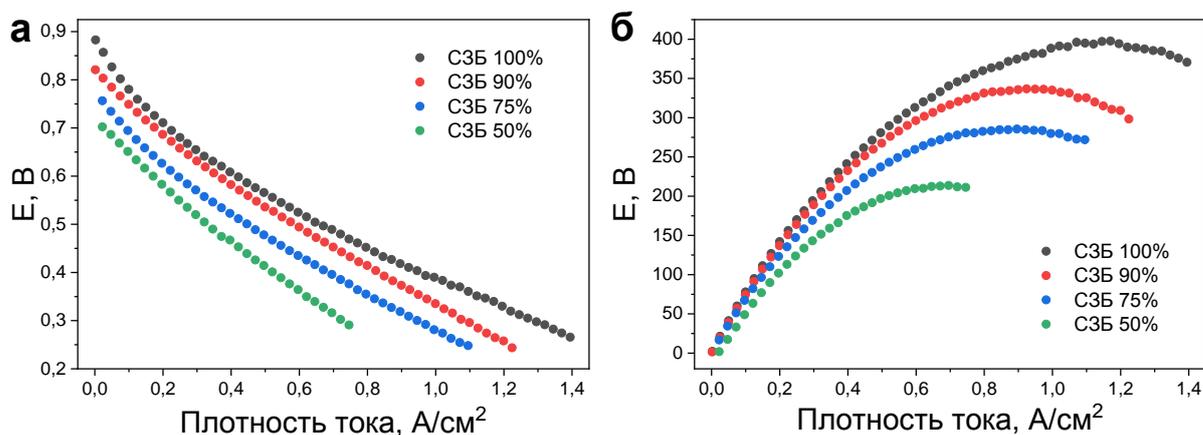


Рисунок 24 – Вольт-амперные (а) и ватт-амперные (б) характеристики антрахинон-бромной проточной батареи при степенях заряда от 50 до 100%. В качестве мембраны используется Nafion 211, геометрия поля – проточная, неолит – синтезированная смесь сульфопроизводных

Все кривые демонстрируют схожее поведение: при малых плотностях тока наблюдается область активационных потерь, наиболее это выражено при высоких степенях заряда батареи (90 и 100%), при этом остальная часть зависимости определяется омическими потерями и для батареи с разными степенями заряда величина разрядного сопротивления не имеет существенных отличий. Фундаментальным отличием кривых является только разная величина напряжения разомкнутой цепи, зависящая от степени заряда батареи

в соответствии с уравнением Нернста, в связи с чем наибольшая разрядная мощность наблюдается при СЗБ 100% — достигается 398 мВт/см² при плотности тока 1200 мА/см². Общая концентрация сульфопроизводных в использованной смеси при этом составляет 0,36 моль/л. Для сравнения, при использовании в качестве неолита вместо смеси производных чистого 2,7-AQDS с концентрацией 1 М достигаемая мощность составляет 1 Вт/см² [3]. Следовательно, мощность исследуемой батареи может быть еще дополнительно значительно увеличена за счет увеличения концентрации электроактивных компонентов в смеси. Также следует отметить, что в использованном для сравнения источнике [3] в поляризационных испытаниях использовался электролит, подогретый до температуры 40°C, что приводит к получению завышенного значения мощности.

Для оценки возможности увеличения удельной мощности антрахинон-бромной проточной батареи за счет использования неолита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона были получены поляризационные кривые с одновременной регистрацией электродного потенциала при помощи модернизированной конструкции мембранно-электродного блока с капилляром Лuggина. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 25.

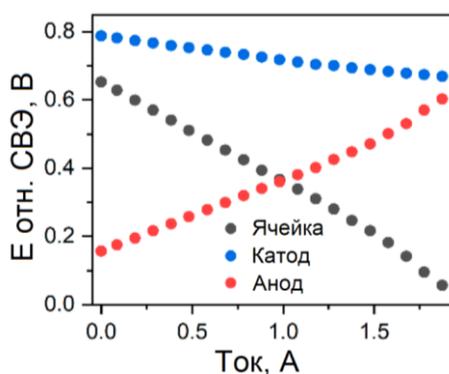


Рисунок 25 – Потенциалы катода, анода и напряжение ячейки антрахинон-бромной батареи с неолитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, полями проточного типа, скоростью прокачки электролита 100 мл/мин, степенью заряда батареи 100%. Электродный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 4.6

Соответствующие перенапряжения были рассчитаны с использованием электродного потенциала, вычтенного из значения потенциала при нулевом токе, то есть электродного потенциала, оцененного при условии постоянного напряжения разомкнутой цепи. Соответствующие графические результаты представлены на рис. 26.

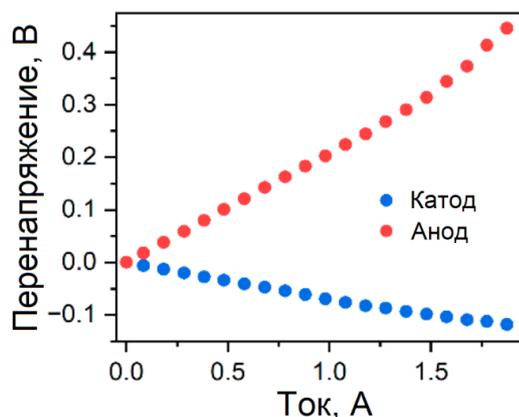


Рисунок 26 – Электродные перенапряжения антрахинон-бромной батареи с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, полями проточного типа, скоростью прокачки электролита 100 мл/мин, степенью заряда батареи 100%. Электродный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 4.6

Разрядное сопротивление отрицательного электрода (где используется электролит на основе смеси сульфопроизводных антрахинона) значительно превосходит разрядное сопротивление положительного электрода (где используется бромный электролит): полученные значения составляют 0,80 и 0,28 Ом·см² соответственно. Используя полученные зависимости перенапряжений, можно определить отдельные вклады потерь мощности положительного и отрицательного электродов, а также остаточной составляющей, которые в основном связаны с внутренним сопротивлением ячейки [44]. Потери отрицательного электрода играют ключевую роль среди всех потерь мощности, что ясно демонстрирует рис. 27.

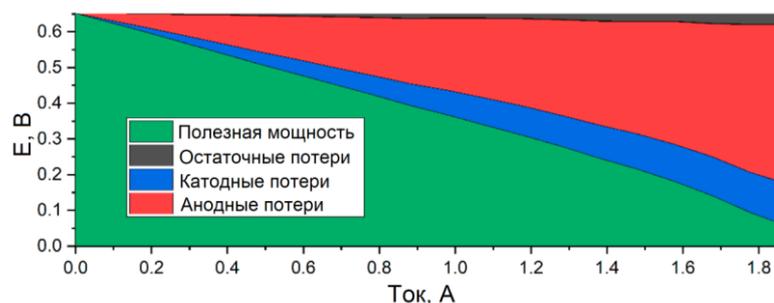


Рисунок 27 – Поляризационные потери с выделенными составляющими потерь антрахинон-бромной батареи с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, полями проточного типа, скоростью прокачки электролита 100 мл/мин, степенью заряда батареи 100%.

Электродный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 4.6

Таким образом, кроме ранее перечисленных факторов существует возможность увеличения удельной мощности антрахинон-бромной батареи за счет снижения сопротивления отрицательного электрода. Достичь этого, в свою очередь, возможно путем обогащения поверхности используемого электродного материала и повышения электропроводности электролита, однако в данной работе эти вопросы не изучались и дальнейший анализ будет как и ранее посвящен батарее, использующей в качестве неголита смесь сульфопроизводных антрахинона, в сравнении с аналогичной батареей, но использующей чистый 2,7-AQDS.

4.3 Сравнение электролитов на основе смеси сульфопроизводных антрахинона и чистого 2,7-AQDS

Поскольку изменение pH приводит к нернстовскому сдвигу стандартного окислительно-восстановительного потенциала и изменению механизма реакции [67] в экспериментах в качестве эталонного электролита использовался 0,4 М раствор 2,7-AQDS в 2,2 М H_2SO_4 , поскольку такой состав наиболее близок к синтезированному электролиту по общей концентрации сульфопроизводных и серной кислоты.

На рис. 28 представлены вольт-амперные и ватт-амперные характеристики для батарей с синтезированным и эталонным электролитами при степени заряда батареи 50%.

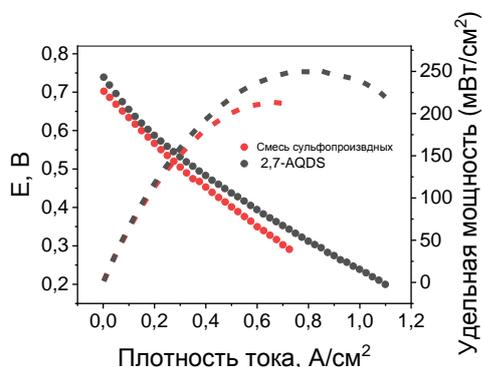


Рисунок 28 – Вольт-амперные (точки) и ватт-амперные (штрих) характеристики антрахинон-бромных батарей при степени заряда 50%, использующих в качестве электролитов чистый 2,7-AQDS (0,4 М в 2,2 М H₂SO₄) и синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона. В составе ячейки использованы мембрана Nafion 211, поле проточного типа; скорость прокачки электролита 100 мл/мин

Удельная разрядная мощность ячейки, использующей в качестве электролита чистый 2,7-AQDS, выше; при степени заряда батареи 50% она составляет 250 мВт/см² относительно 194 мВт/см² для батареи с синтезированным электролитом. В общем случае эффективность работы батареи зависит от многих факторов, таких как кинетика протекающих реакций, напряжение ячейки, массоперенос (в основном – различие в растворимости и коэффициентах диффузии ключевых компонентов протекающих полуреакций), реакционная способность различных окислительно-восстановительных форм электроактивных компонентов, вклад побочных процессов (выделение водорода). В данной ситуации различие в разрядных мощностях объясняется в основном отмеченной ранее сложной кинетикой окислительно-восстановительных процессов для электролита на основе смеси производных. Рассчитанные по наклонам линейных участков поляризационных кривых разрядные сопротивления для ячеек с

синтезированным электролитом и чистым 2,7-AQDS составляют 0,50 и 0,36 Ом·см² соответственно. Аналогичный эффект наблюдается при использовании более концентрированных растворов смеси сульфопроизводных антрахинона [7]. Кроме этого, расхождение в мощностях частично объясняется различием в напряжениях: например, при использовании в качестве электролита раствора моноссульфопроизводной AQS напряжение ячейки выше, чем при использовании 2,7-AQDS, и, соответственно, разрядная мощность в первом случае также выше [4]. В проведенном эксперименте синтезированная смесь сульфопроизводных содержит порядка 5 мольных процентов моноссульфопроизводной AQS, что также могло привести к увеличению напряжения в ячейке и повышению мощности, однако при степени заряда батареи 50% данное влияние не наблюдается. Для наиболее детального анализа данного эффекта и более полной оценки возможности использованная синтезированных смесей сульфопроизводных антрахинона и чистого 2,7-AQDS в качестве неголитов проточных батарей были измерены зависимости напряжения разомкнутой цепи от степени заряда батареи; соответствующие данные представлены на рис. 29.

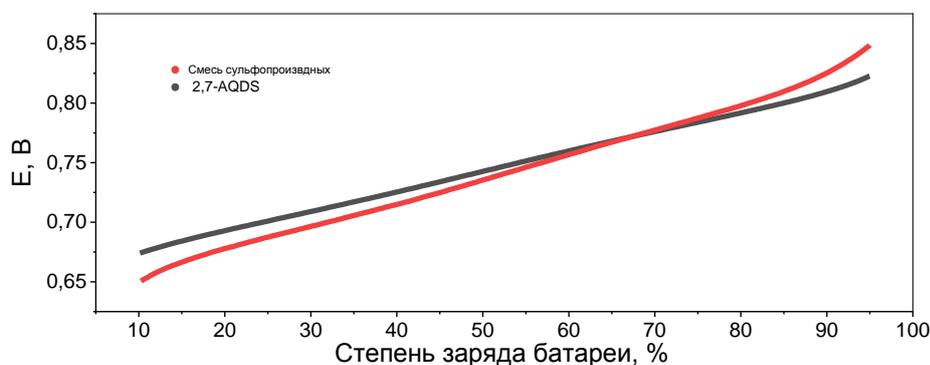


Рисунок 29 – Зависимость напряжения разомкнутой цепи от степени заряда антрахинон-бромных батарей, использующих в качестве электролитов чистый 2,7-AQDS (0,4 М в 2,2 М H₂SO₄) и синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона. В составе ячейки использованы мембрана Nafion 211, поле проточного типа; скорость прокачки электролита 100 мл/мин

Согласно представленным кривым можно сделать вывод, что на качественном уровне характер зависимостей для смеси производных и чистого 2,7-AQDS практически идентичен: в диапазоне степени заряда от 15 до 85% наблюдается линейный рост напряжения разомкнутой цепи, при этом есть более резкое увеличение в области более высоких степеней заряда и более резкое уменьшение в области низких. Это согласуется с ранее проведенными исследованиями [1, 4] и предполагает, что напряжение ячейки определяется нернстовскими потенциалами полуячеек, при этом сульфопроизводные антрахинона не вступают в реакцию разложения в время проведения измерений. Однако на количественном уровне различия существенные, так как описанное поведение кривых для ячейки с синтезированным неголитом проявляется значительно быстрее при изменении степени заряда батареи, чем для ячейки с эталонным электролитом – области пониженной и повышенной скорости роста напряжения разомкнутой цепи значительно шире. При степени заряда батареи 20% выше на 16 мВ напряжение ячейки с неголитом 2,7-AQDS, при степени заряда 70% напряжения выравниваются, а при 90% большим на 16 мВ становится уже напряжение ячейки с синтезированным электролитом. Такое поведение может быть связано с существованием различных димеров в растворе производных, в частности хингидронных комплексов, образующихся между окисленной и восстановленной формами молекулы за счет водородных связей, а также переноса заряда и дисперсионного взаимодействия [49, 55]. Известно, что образование комплексов влияет на потенциал полуячейки и напряжение ячейки в целом [55], при этом характер комплексообразования может сильно различаться в зависимости от точного состава среды. Например, процесс комплексообразования подавляется стерическими ограничениями, проявляющимися у производных антрахинона, имеющих в своей структуре, объемный боковой заместитель [68], и даже простейшая 1,4-бензохиноновая структура хингидронового комплекса сильно зависит от концентрации гидрохинона, а также размера и концентрации катиона [69]. Поэтому при

замене чистого 2,7-AQDS на смесь сульфопроизводных, содержащую 2,6- и 2,7-AQDS и AQS, возможно значительное изменение термодинамической константы образования хингидрона (или других образующихся димеров и агрегатов), что и влияет на итоговую зависимость напряжения разомкнутой цепи от степени заряда батареи.

Можно резюмировать, что разница в удельной мощности батарей, использующих в качестве неолита смесь сульфопроизводных и чистый 2,7-AQDS, с увеличением степени заряда батареи постепенно исчезает. При степени заряда 90% разрядная мощность батареи с синтезированным электролитом даже несколько выше по сравнению с батареей, работающей на чистом 2,7-AQDS: 335 относительно 320 мВт/см², подробнее на рис. 30.

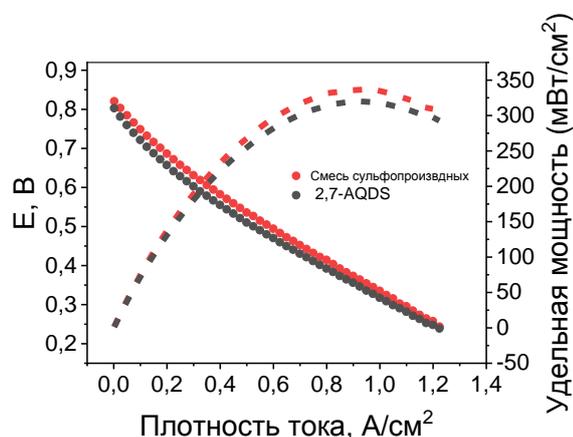


Рисунок 30 – Вольт-амперные (точки) и ватт-амперные (штрих) характеристики антрахинон-бромных батарей при степени заряда 90%, использующих в качестве электролитов чистый 2,7-AQDS (0,4 М в 2,2 М Н₂SO₄) и синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона. В составе ячейки использованы мембрана Nafion 211, поле проточного типа; скорость прокачки электролита 100 мл/мин

В качестве следующего шага оценки возможности использования синтезированных смесей сульфопроизводных как неолита антрахинон-бромной батареи были проведены циклические заряд-разрядные испытания. На рис. 31 (а, б) представлены кривые заряда и разряда для 10 циклов при плотности тока 100 мА/см² и соответствующие им емкости и эффективности.

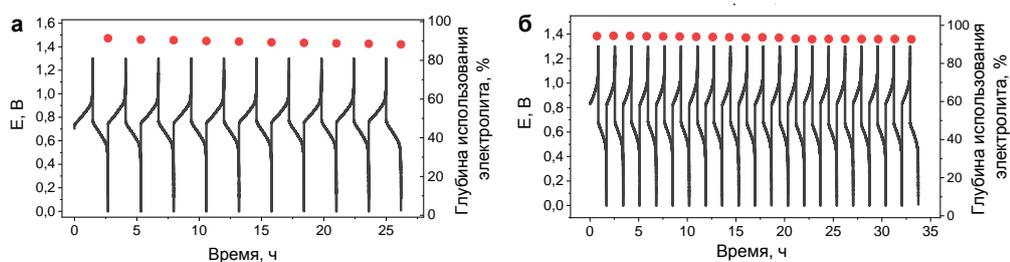


Рисунок 31 – Кривые заряда и разряда при постоянном токе $0,1 \text{ A/cm}^2$ атрахинон-бромной батареи с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона. Степени использования емкости электролита (точки) определены для каждого полного цикла. В ячейках использованы: поле проточного типа, мембрана Nafion 211 (а) и Nafion 117 (б); скорость прокачки электролита 100 мл/мин

Батарея, использующая синтезированный электролит, демонстрирует начальную глубину использования емкости электролита порядка 85%, незначительно снижающуюся в ходе эксперимента. Несмотря на это снижение, в конце 10 цикла разрядная емкость батареи составила $0,47 \text{ A}\cdot\text{ч}$, что в пересчете на удельную емкость соответствует $6,3 \text{ A}\cdot\text{ч/л}$. Далее на рис. 32 (а, б) и в табл. 4 представлены соответствующие значения эффективностей, данные по использованию емкости электролитов в сравнении с батареей с эталонным электролитом.

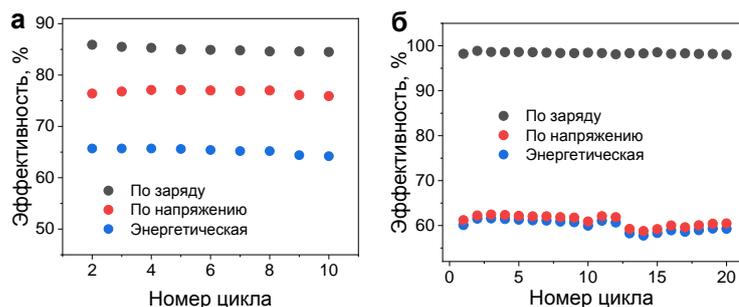


Рисунок 32 – Эффективности, рассчитанные для циклических испытаний при постоянном токе $0,1 \text{ A/cm}^2$ атрахинон-бромной батареи с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона. Степени использования емкости электролита (точки) определены для каждого полного цикла. В ячейках использованы: поле проточного типа, мембрана Nafion 211 (а) и Nafion 117 (б); скорость прокачки электролита 100 мл/мин

Табл. 4 - Ключевые характеристики циклирования при постоянном токе 0,1/0,2 А/см² антрахинон-бромной батареи, использующей в качестве неголита смеси сульфопроизводных или чистый 2,7-AQDS. В ячейках использованы мембраны Nafion 211 и Nafion 117. Все значения указаны для 10-го цикла.

Критерий, %	Смесь сульфопроизводных		2,7-AQDS
	Nafion 211 (плотность тока 0.1 А/см ²)	Nafion 117 (плотность тока 0.2 А/см ²)	Nafion 211 (плотность тока 0.1 А/см ²)
Степень использования емкости электролита	90.7	93.5	91.2
Степень сохранения емкости электролита	99.8	99.8	99.9
Эффективность по заряду	85.9	98.5	94.2
Эффективность по напряжению	76.4	60.9	75.8
Энергетическая эффективность	65.7	60.0	71.4

Кулоновская эффективность (эффективность по заряду) тестируемых ячеек относительно низкая по сравнению с эффективностью ячеек с чистым 2,7-AQDS из литературных источников [2, 69]: для испытываемых ячеек 94-95% против приведенных в литературе 98%. Данное различие можно объяснить несколькими причинами, первой из которых являются выбранные для испытания мембраны. Nafion 211 обладает малой толщиной, способствующей более интенсивному кроссоверу от посолита к неголиту бромсодержащих молекул [71], не вступающих в реакцию с AQDS [1], но подвергающихся восстановлению на поверхности электрода, что приводит к неизбежному уменьшению кулоновской эффективности. Кроме того, этот эффект усиливается из-за ионного дисбаланса между электролитами, нарастающего из-за большей продолжительности каждого цикла при меньшей

плотности тока. Также еще большее снижение кулоновской эффективности к десятому циклу до 84,4% происходит из-за непосредственной замены чистого 2,7-AQDS на смесь сульфопроизводных антрахинона. Мазур и др. проанализировали химическую стабильность похожей смеси при циклических испытаниях в симметричной ячейке, где влияние брома исключено [7], при этом было показано, что 2,6- и 2,7-AQDS остаются стабильными при протекании окислительно-восстановительных реакций, в то время как AQS постепенно разлагается. Данный фактор также может быть учтен при анализе проведенных экспериментов, однако вклад этого эффекта не столь значителен ввиду довольно низкого молярного содержания AQS в исходной синтезированной смеси. Большее значение, вероятно, имеет сложная кинетика окислительно-восстановительных реакций, протекающих в смеси сульфопроизводных, приводящая к увеличению роли конкурентной побочной реакции выделения водорода. Помимо уже приведенных факторов, снижение кулоновской эффективности может быть связано с характерными различиями в зависимости напряжения разомкнутой цепи от степени заряда батареи для чистого 2,7-AQDS и смеси сульфопроизводных, так как одной из причин возникновения кроссовера является разница между неравновесным напряжением ячейки и напряжением разомкнутой цепи [2].

Тем не менее, основные числовые характеристики циклических испытаний антрахинон-бромной батареи, работающей на неголите на основе смеси сульфопроизводных сопоставимы с результатами батареи, работающей на чистом 2,7-AQDS. После 10 циклов испытания при постоянном токе 100 мА/см² продемонстрированы степень сохранения емкости электролита 99,8%, глубина использования емкости электролита 90,7%, КПД 65,7%. В то же время эти показатели можно улучшить за счет оптимизации условий циклирования (подбор иных плотностей тока и пределов напряжения), варьированию состава посолита (снижение осмотического дисбаланса) и использования более толстой мембраны. Например, замена Nafion 211 на Nafion 117 (изменение толщины мембраны с 25 мкм до 183 мкм) и увеличение плотности тока до 200

мА/см² приводит к увеличению кулоновской эффективности батареи, работающей на синтезированной смеси, до 98-99% (подробнее на рис. 32 (б) и рис. 32 (б), а также в табл. 4), при этом глубина использования и степень сохранения емкости электролита остаются на том же уровне, что и до изменений: для ячейки с тонкой мембраной после 20 циклов испытаний эти значения составили 92,7 и 99,9% соответственно. Негативным моментом перехода на более толстую мембрану является увеличение общего сопротивления ячейки и снижение разрядной мощности батареи. Таким образом, более тщательный подбор мембраны будет способствовать достижению баланса между различными характеристиками батареи [56, 72–74, 84-86].

Выводы по Главе 4

- установлена оптимальная геометрия и материалы деталей мембранно-электродного блока лабораторного образца экспериментальной батареи;
- доказано, что получаемая простым синтезом из коммерчески доступного химического сырья смесь сульфопроизводных антрахинона может быть использована в качестве неолита антрахинон-бромной проточной батареи и ее основные характеристики при этом будут сопоставимы с батареями, неолитом которых является чистый 2,7-AQDS такой же концентрации: удельная мощность 335 мВ/см² против 320 мВт/см² для 2,7-AQDS (при степени заряда 90%), энергоэффективность 65,7% относительно 67,2%, коэффициент использования емкости электролита 87,9% относительно 90,1%, коэффициент сохранения емкости электролита 99,6% относительно 99,7%, стабильная работа в циклических испытаниях;
- выявлено, что за счет изменения параметров синтеза, таких как температура, продолжительность выдержки, соотношение исходных компонентов, возможно получение смеси сульфопроизводных предпочтительного состава и соответственно дополнительное улучшение характеристик проточной батареи, также возможно варьировать общую

концентрацию сульфопроизводных антрахинона и фоновой кислоты в готовом растворе;

— отмечено, что оптимизация состава смеси сульфопроизводных антрахинона требует дополнительных систематических исследований с учетом отмеченных выше различий по растворимости, стандартным окислительно-восстановительным потенциалам, кинетике протекающих реакций и окислительно-восстановительной стабильности различных сульфопроизводных антрахинона в смеси, а также их склонности к комплексообразованию.

ГЛАВА 5 Вопрос оптимизации состава синтезированного электролита. Исследование проблемы побочных процессов и поиск ее решения. Апробация антрахинон-броматной батареи.

5.1 Функционализация синтезированного электролита неэлектроактивным поликатионом pDADMAC

Как было отмечено ранее, помимо множества положительных качеств, например, таких как высокая емкость и возможность получения из доступного сырья, сульфопроизводные антрахинона имеют и отрицательные свойства, такие как вступление в побочные реакции и склонность к образованию комплексных соединений. Первая проблема проявляется в процессе длительных циклических испытаний в виде химического взаимодействия, приводящего к деградации молекулы AQDS и, соответственно, к падению емкости. Наибольший вклад в этот процесс вносит реакция диспропорционирования восстановленного AQDSH₂ на исходный AQDS и неэлектроактивный антрон [72, 73]. Вторая проблема становится актуальной при промежуточных степенях заряда батареи и заключается в виде образования хингидронных комплексов между AQDS и AQDSH₂, присутствующих в электролите одновременно, что приводит к снижению разрядной емкости, уменьшению константы скорости гетерогенного переноса заряда в протекающих редокс-реакций, а также к увеличению вязкости неголита, что неизбежно вызывает повышение затрат энергии на подачу электролитов через ПРБ [48, 49]. Комплексы образуются за счет водородных связей, π - π взаимодействия и других нековалентных взаимодействий.

Упомянутые недостатки могут быть нивелированы за счет использования макромолекулярного инжиниринга, т.е. создания молекулярных систем, сочетающих низкомолекулярные электроактивные соединения и макромолекулы (в том числе полимерные). Данный подход уже был опробован, например, при создании мицеллизованных производных антрахинона [78], при этом были сохранены окислительно-восстановительные свойства раствора, а также решены проблемы кроссовера и химической

стабильности. Вследствие этого для улучшения характеристик синтезированного электролита было решено аналогично воспользоваться преимуществами молекулярного инжиниринга и функционализировать электроактивные дианионы AQDS неэлектроактивными поликатионами pDADMAC. Помимо того, что данные соединения способны образовывать комплексы, предположительно решающие проблемы вступления AQDS в побочные реакции и кроссовера, непосредственный процесс функционализации возможно произвести простым смешиванием веществ, что является несомненным преимуществом с технологической точки зрения.

Подготовка растворов электролитов

Для данной серии экспериментов использовался неголит на основе фоновой серной кислоты (95–98%, “Сигма Тек”, Россия) и водного раствора коммерческой динатриевой соли антрахинон-2,7-дисульфокислоты (>97.0%, “ТСГ”, Япония), переведенной в кислую форму посредством пропускания до достижения нейтрального pH через ионообменную колонку с катионитом КУ-2-8 (“АЗОТ”, Украина) и упаренной на роторном испарителе до требуемой концентрации.

Приготовление посолита заключалось в получении раствора молекулярного брома в бромоводороде за счет реакции конпропорционирования при медленном добавлении к бромистоводородной кислоте (47–48%, “Вектон”, Россия) навески бромата лития, приготовленной по методике [75], при постоянном перемешивании.

Оптимальная доля внесения функциональной добавки определялась путем исследования нескольких растворов с разным содержанием полиэлектролита. Приготовление смесей осуществлялось добавлением водного раствора pDADMAC (Sigma Aldrich, США, 20 мас. %, 400–500 kDa, противоион – хлорид-анион) к заранее приготовленному сернокислому раствору AQDS при постоянном перемешивании. Соотношение компонентов и концентрация полиэлектролита указаны в табл. 5.

Табл. 5 – Соотношение pDADMAC/AQDS в исследуемых растворах

Молярное соотношение pDADMAC/AQDS	Концентрация полиэлектролита, мг/мл
12/10	2
18/10	3
65/10	10
135/10	20
3	40

Методика исследования электрохимического поведения растворов

Электрохимическое поведение оценивалось методом циклической вольтамперометрии по описанной ранее методике в аналогичных условиях.

Методика испытания антрахинон-бромной проточной батареи

Исследования проводились в разрядной ячейке, соответствующей описанной ранее, но с некоторыми изменениями: в качестве электрода использовался углеродный войлок GFD 4.6 мм (SGL Carbon, Германия), мембрана Nafion 211 (Chemoures, США). В качестве неголита использовалось 10 мл 0.1 М AQDS в 2,5 М H₂SO₄ или смеси pDADMAC/AQDS с эквивалентной концентрацией AQDS и H₂SO₄. В качестве посолита – 50 мл 0.5 М Br₂/3.5 М HBr.

Первичное заряднение ячейки проводилось в потенциостатическом режиме при наложении 1.3 В. Измерение омического сопротивления, поляризационных кривых и проведение зарядно-разрядных испытаний проводилось также согласно описанным ранее методикам на соответствующем оборудовании. Циклические зарядно-разрядные испытания проводились в гальваностатическом режиме с наложением удельного тока 75 мА/см² в пределах по напряжению от 0 В до 1.3 В.

Методика проведения синхронных спектроскопических измерений

Для проведения данной серии экспериментов использовались оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-1024 (Avantes, США) и проточная спектрофотометрическая кювета [79], установленная в контуре циркуляции

неголита непосредственно перед разрядной ячейкой. Оптическая длина пути в кювете регулируется с помощью тефлоновых прокладок, в данном эксперименте она составляла 200 мкм. В качестве спектра сравнения использовался спектр 2.5 М серной кислоты.

Анализ результатов циклической вольтамперометрии

Превращение AQDS/AQDSH₂ в кислых средах отличается быстротой и высокой обратимостью, реакция протекает с константой гетерогенного переноса заряда k_s равной 7.2×10^{-3} см/с [1] с участием двух электронов и двух протонов. Однако, из-за высокой величины k_s и схожих стандартных потенциалов разных стадий $2e$ и $2H^+$ на вольтамперограмме при различных скоростях развертки, для изомеров 2,6-AQDS и 2-AQS (которые по своему редокс-поведению очень похожи на 2,7-AQDS) наблюдается лишь одна пара редокс-пиков [67].

На рис. 33 приведены вольтамперограммы, полученные для соотношения 12/10 в исходном виде и нормированные на $v^{0.5}$ для облегчения визуального восприятия эволюции редокс-отклика при изменении скорости развертки.

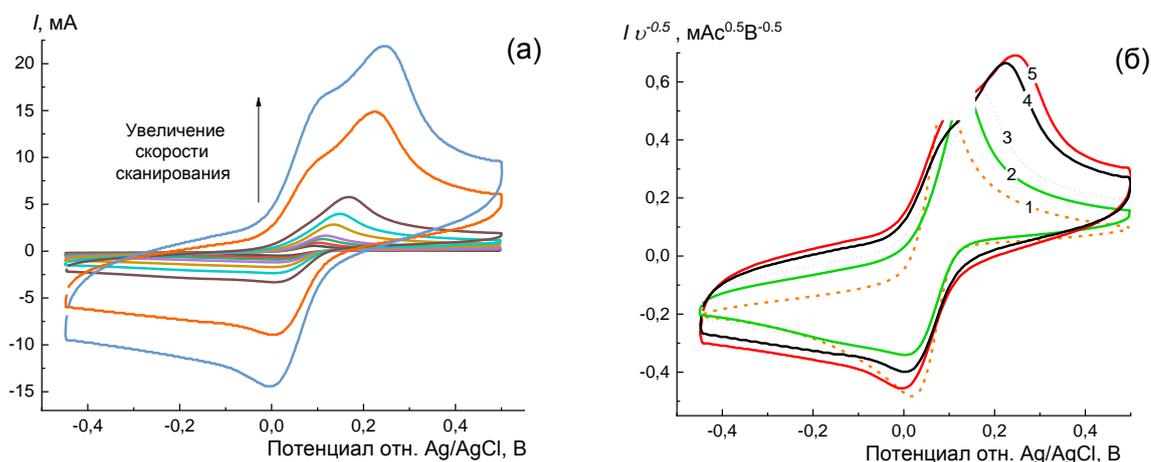


Рисунок 33 - Циклические вольтамперограммы смеси pDADMAC/AQDS (1 мМ AQDS, молярное соотношение pDADMAC/AQDS 12/10) в фоновом электролите 2.5 М H₂SO₄ при скоростях развертки v : 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 5000 и 10000 мВ/с (а); нормированные на \sqrt{v}

Поскольку каждая молекула AQDS несет два отрицательных заряда, а каждое мономерное звено pDADMAC – только один положительный, при таком составе в смеси AQDS/pDADMAC априори остались свободные молекулы AQDS даже в том случае, если все заряженные звенья полиэлектролита связались с низкомолекулярными дианионами. По нормированным кривым можно увидеть, что при $v = 10$ мВ/с на зависимости представлена пара редокс-пиков с потенциалом полувольты $E_{1/2} = 55$ мВ. Стандартный потенциал редокс-пары AQDS/AQDSH₂ составляет $E^\circ = 220$ мВ отн. стандартного водородного электрода [4]. С учетом потенциала использованного Ag/AgCl-электрода сравнения, а также нернстовского смещения потенциала редокс-пары AQDS/AQDSH₂, продиктованного двухпротонным характером редокс-превращения, приведенное выше значение $E_{1/2}$ соответствует редокс-паре AQDS/AQDSH₂. Однако расстояние между пиками $\Delta E = 72$ мВ значительно превосходит теоретическое значение в 29 мВ для 2H⁺. Это свидетельствует о квазиобратимом характере и значительных кинетических ограничениях редокс-поведения смеси pDADMAC/AQDS. С повышением скорости развертки потенциала эти особенности становятся еще более явными: расстояние между пиками вновь увеличивается, в первую очередь за счет заметного смещения пика окисления в анодную сторону (кривые 2 и 3). Более того, при скоростях 5000 и 10000 мВ/с (кривые 4 и 5) заметно меняется характер зависимости: пик окисления разделяется на два пика, один из которых продолжает смещаться в анодную сторону с повышением v , а другой, наоборот, смещен практически к изначальному положению пика окисления при $v = 10$ мВ/с. Также слабо выраженный дополнительный пик наблюдается и для восстановления. Такие изменения показывают, что введение полиэлектролита pDADMAC заметно повлияло на электрохимическое поведение AQDS.

На рис. 34 приведены вольтамперограммы смесей с разным молярным соотношением pDADMAC/AQDS. Необходимо отметить, что для их получения пределы по потенциалу были значительно расширены (от -0.4 до

0.5 В), для того чтобы корректно отобразить новые редокс-пики – прежде всего пик окисления, заметно смещенный в анодную область.

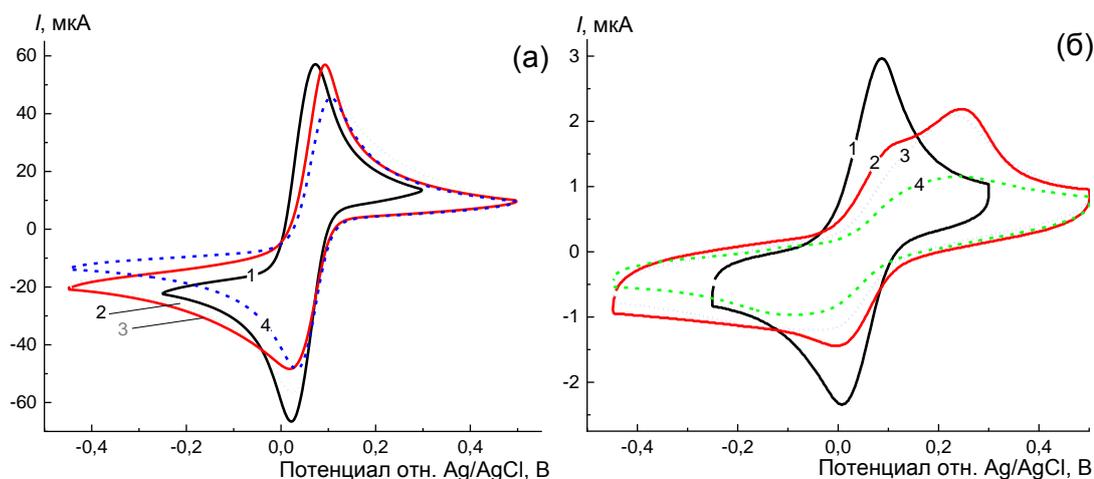


Рисунок 34 - Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS при скорости развертки 10 мВ/с (а) и 10 В/с (б). Концентрация AQDS во всех смесях составляет 1 мМ, фоновый электролит 2.5 М H₂SO₄. Молярное соотношение pDADMAC/AQDS: 1 – чистый AQDS, 2 – pDADMAC/AQDS 12/10, 3 – pDADMAC/AQDS 65/10, 4 – pDADMAC/AQDS 300/10

Приведенные зависимости демонстрируют, что с повышением относительного содержания pDADMAC в смеси редокс-отклик системы при $v = 10$ мВ/с меняется только незначительно: на кривой остается пара редокс-пигов, соответствующих превращениям AQDS/AQDSH₂ и единственным изменением является увеличение расстояния между пиками с повышением доли pDADMAC. При скорости $v = 10$ В/с картина меняется и для смесей с избытком pDADMAC в пересчете на заряд (кривые 3 и 4) наблюдается только одна пара пиков с сильно искаженной по сравнению с кривой AQDS формой (выраженная асимметрия и уширение пиков, значительное увеличение расстояния между пиками). При этом на кривой для смеси с избытком AQDS (кривая 2), как и описано выше, наблюдаются две пары пиков, одна из которых по своему положению практически соответствует пикам чистого AQDS (кривая 1). Это указывает на то, что в смесях между молекулами поликатиона pDADMAC и низкомолекулярного электроактивного дианиона AQDS

образуются комплексы, которые сохраняют электроактивность за счет все тех же карбонильных групп в составе сульфированных антрахинонов, однако их редокс-превращения уже, вероятно, протекают по СЕ-механизму, где С – химическая реакция диссоциации комплексного соединения AQDS/pDADMAC на ионы, а Е – последующая гетерогенная реакция окисления или восстановления [80]. При этом характерная скорость химической реакции такова, что на временных масштабах, задаваемых скоростью развертки 10 мВ/с, СЕ-механизм редокс-реакции не приводит к возникновению значительных перенапряжений и все исследованные составы (чистый AQDS, смеси с избытком AQDS и с избытком pDADMAC) ведут себя практически идентично. Возможны только небольшие отличия вследствие того, что введение полиэлектролита pDADMAC влияет на характер электростатических взаимодействий в фоновом электролите. При развертке 10 В/с характерные временные масштабы регистрации ЦВА и диссоциации комплексов сравниваются, и на ЦВА смесей с избытком AQDS видно две пары редокс-пигов: одна соответствует редокс-превращениям свободного AQDS, а другая – редокс-превращениям AQDS, связанным с pDADMAC, протекающим по СЕ-механизму. В смесях же с избытком pDADMAC присутствует только одна пара редокс-пигов, так как содержание свободного AQDS в них, определяемое исключительным равновесием химической реакции ассоциации и диссоциации комплексов, пренебрежимо мало.

Результаты синхронных спектроскопических измерений

Согласно данным циклической вольтамперометрии введение pDADMAC приводит к образованию сохраняющих электроактивные свойства комплексных соединений AQDS и pDADMAC, наибольшее изменение при этом претерпевают пики окисления, что потенциально свидетельствует о более интенсивном взаимодействии с pDADMAC восстановленной формы AQDSH₂. Подтверждение образования комплексов было осуществлено синхронными спектроскопическими исследованиями.

Сутью эксперимента являлось фиксирование оптических спектров поглощения раствора одновременно с потенциостатическим восстановлением до полного превращения AQDS в AQDSH₂ сернокислого раствора AQDS/pDADMAC. Фактически данный опыт представлял собой процесс начальной зарядки антрахинон-бромной батареи перед дальнейшими испытаниями, но с синхронной регистрацией спектров поглощения. Полученные результаты приведены на рис. 35.

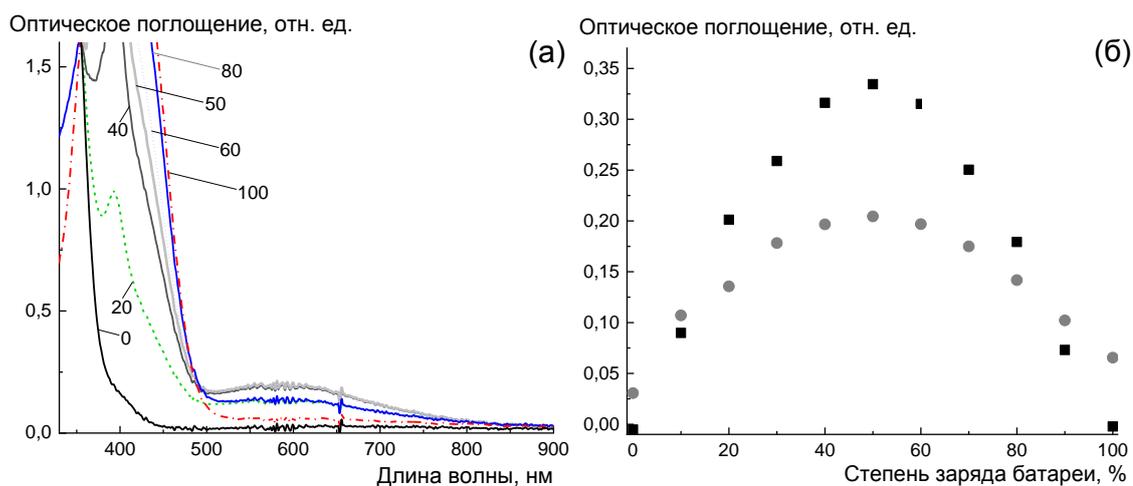


Рисунок 35– Результаты спектроэлектрохимических измерений. Спектры поглощения неголита составом pDADMAC/AQDS (молярное соотношение 6/10; концентрация AQDS 0.1 М) при различных степенях заряда антрахинон-бромной батареи (а) и оптическая плотность на длине волны 600 нм

Характерные пики поглощения AQDS находятся на длине волны 260 и 325 нм, у восстановленного AQDSH₂ – 270 и 390 нм [81], однако соответствующие коэффициенты молярной экстинкции настолько велики, что в условиях проводимых экспериментов (оптическая длина, начальная концентрация AQDS в смеси перед электролизом, длина оптического пути) оптическое поглощение на данных длинах волн будет многократно превосходить допустимые приборные пределы. Тем не менее на рис. 36 для состояния заряда батареи 20 (~20% молекул AQDS восстановлены до AQDSH₂) еще виден небольшой пик в области 390 нм, соответствующий как

раз AQDSH₂, а для степеней заряда в интервале от 40 до 100% в области 490 нм явно наблюдается изобестическая точка, также характерная для сосуществования в растворе AQDS и AQDSH₂. Наиболее характерный участок спектров – это широкий пик поглощения в области 600 нм, который соответствует хингидронному комплексу, образуемому между молекулами AQDS и AQDSH₂ [55]. Интенсивность данного пика растет в интервале СЗБ от 0 до 50, а потом симметричным образом падает практически до исходного значения при СЗБ 100 (см. рис. 36). Такое поведение совпадает с ожидаемой зависимостью, так как ни AQDS, ни AQDSH₂ практически не поглощают на длине волны 600 нм, а максимальная концентрация стехиометрического хингидронного комплекса как раз должна достигаться при СЗБ 50%, когда концентрации AQDS и AQDSH₂ приблизительно равны.

Для неолита, содержащего 0.1 М AQDS, коэффициент поглощения при длине волны 600 нм $A_{600} = 0.32$ отн. ед. Используя коэффициент молярной экстинкции из работы [82] ($\epsilon_{600} = 650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), можно оценить концентрацию хингидронного комплекса $[\text{AQDS}/\text{AQDSH}_2] = 25 \text{ mM}$. В аналогичном эксперименте со смесью pDADMAC/AQDS характерный вид зависимости $A_{600}(\text{СЗБ})$ не претерпел каких-либо существенных изменений, однако максимальное значение оптического поглощения упало до 0.20 отн. ед., что уже соответствует $[\text{AQDS}/\text{AQDSH}_2] = 15 \text{ mM}$. Таким образом, введение pDADMAC в состав электролита привело к существенному, более чем в полтора раза, уменьшению максимальной концентрации хингидронного комплекса, что хорошо согласуется со сделанным выше на основе анализа ЦВА выводом об образовании ионных комплексов между AQDS и pDADMAC. Процессы формирования хингидронного и ионного комплексов являются конкурирующими, и молекулы AQDS, связанные с pDADMAC, уже не могут образовать хингидронный комплекс. Природа комплекса pDADMAC/AQDS, например, его стехиометрический состав, который управляется совокупностью множества различных факторов [83], требует дополнительных исследований, однако о его появлении независимо

свидетельствуют данные ЦВА и синхронной спектроскопии. Поэтому в следующих экспериментах были оценены перспективы использования смесей pDADMAC/AQDS в качестве неолита антрахинон-бромной батареи. Для этого использовался состав с молярным соотношением pDADMAC/AQDS, в котором, по данным ЦВА, были не столь заметны кинетические ограничения, но тем не менее наблюдался эффект подавления образования хингидронных комплексов (pDADMAC/AQDS 12/10).

Анализ поляризационных кривых антрахинон-бромной батареи

На представленных на рис. 36 поляризационных кривых, зафиксированных для полностью заряженных антрахинон-бромных батарей, использующих чистый AQDS и смесь pDADMAC/AQDS, можно выделить протяженную область омического контроля, а также небольшие области, в которых доминируют активационные (малые плотности тока) и диффузионные потери (большие плотности тока).

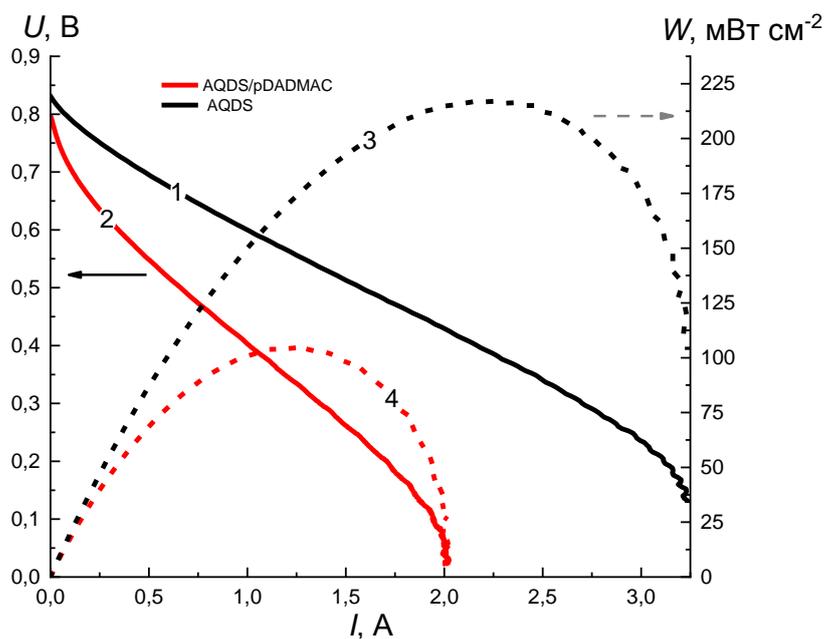


Рисунок 36 - Поляризационные кривые для антрахинон-бромных батарей при степени заряда 100%, использующих в качестве неолита AQDS 0.1 М и pDADMAC/AQDS (0.1 М AQDS, молярное соотношение 6/10)

Из угла наклона поляризационных кривых на линейном участке можно оценить разрядное сопротивление ячейки, которое для AQDS и

pDADMAC/AQDS составляет 0.67 и 1.12 Ом·см² соответственно. При этом собственное омическое сопротивление ячейки, которое оценивалось электрохимической импеданс-спектроскопией перед началом экспериментов, не менялось при использовании различных неголитов и составляло около 0.40 Ом·см². Это позволяет сделать вывод, что основной вклад в отличия между разрядными сопротивлениями АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS вносит сопротивление переноса заряда.

Удельная разрядная мощность при степени заряда 100% ячеек, использующих в качестве неголита AQDS и AQDS/pDADMAC, значительно отличается и составляет 217 и 105 мВт/см², однако потенциал разомкнутой цепи при этом для обеих ячеек практически идентичен и составляет около 0.8 В. Это указывает на то, что основной причиной для почти двукратного падения разрядной мощности с введением pDADMAC служит осложненный характер протекающих редокс-реакций, который до этого был отмечен на ЦВА, а на поляризационных кривых отражается в более заметном участке активационных потерь кривой, соответствующей смеси, а также в возросшем разрядном сопротивлении ячейки. Однако при степени заряда 50% картина меняется: разрядные сопротивления, оцениваемые из угла наклона линейного участка омического контроля, становятся ближе друг к другу и составляют 1.55 и 1.73 Ом·см² для батарей с AQDS и pDADMAC/AQDS в качестве неголита, соответственно. Соответствующие зависимости представлены на рис. 37.

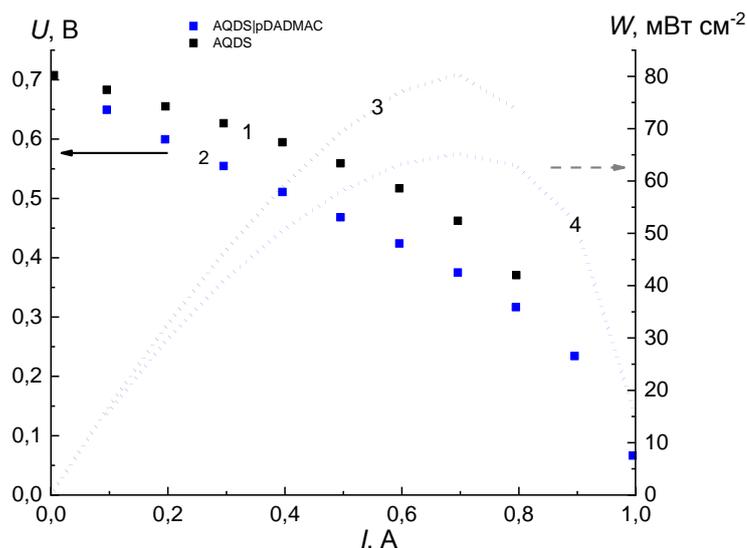


Рисунок 37– Поляризационные кривые для антрахинон-бромных батарей при степени заряда 50%, использующих в качестве неголита AQDS 0.1 М и рDADMAC/AQDS (0.1 М AQDS, молярное соотношение 6/10)

Почти трехкратное возрастание разрядного сопротивления в случае AQDS по сравнению с цифрами для степени заряда 100% объясняется образованием хингидронного комплекса, протекание редокс-реакций в котором замедлено – его концентрация максимальна при половинном заряде батареи. Поскольку в смеси рDADMAC/AQDS образование хингидронного комплекса подавлено за счет формирования ионного комплекса, то для данной системы различия между разрядными сопротивлениями при степенях заряда 100 и 50% получаются не столь радикальными. В результате также почти нивелируются различия между разрядными мощностями ячеек с различными неголитами – они составляют 80 и 63 мВт/см² для AQDS и рDADMAC/AQDS, соответственно. Кроме того, для неголита с добавлением полиэлектролита рDADMAC при степени заряда 50% повышается значение потенциала разомкнутой цепи, что также служит причиной сближения удельных мощностей. Последнее может объясняться тем, что протекание реакции образования хингидронного комплекса влияет на потенциал анодной полужайки антрахинон-бромной батареи, и поэтому ее подавление после

добавления рDADMAC должно отражаться на потенциале разомкнутой цепи всей разрядной ячейки.

Анализ циклических испытаний антрахинон-бромной батареи

На рис. 38 представлены результаты циклических испытаний.

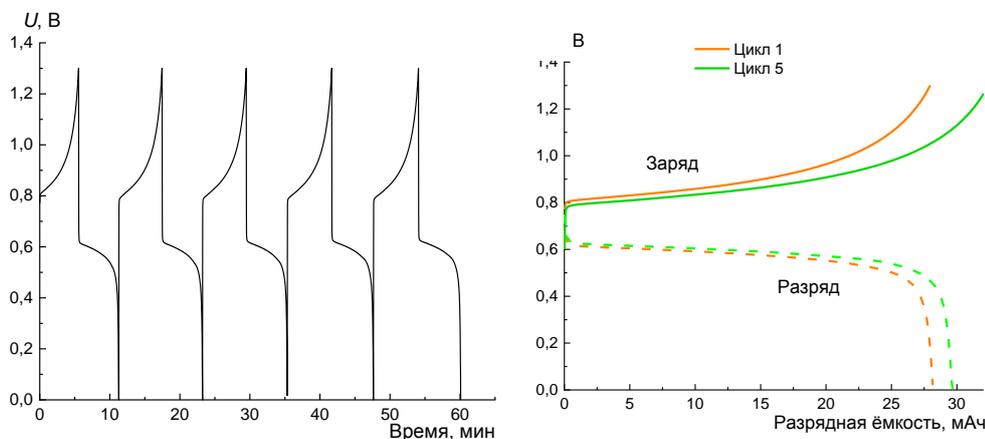


Рисунок 38 - Зависимость потенциала от времени и зарядно-разрядные кривые для 2 и 5 циклов испытаний антрахинон-бромной батареи, использующей в качестве неолита рDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 М AQDS)

Представленные разрядные кривые мало меняются от цикла к циклу, а разрядная емкость даже несколько увеличивается, однако даже после прохождения пяти циклов глубина использования электролита составляет только 60.4%. Для сравнения, аналогичная величина для батареи, использующей в качестве неолита чистый AQDS, равняется 92.2%. Такое отличие хорошо коррелирует с описанным выше увеличением разрядного сопротивления ячейки после введения в электролит рDADMAC. Объясняется это в первую очередь возросшим разрядным сопротивлением системы, которое было отмечено ранее, так как при сохранении неизменными принципиальных условий заряд-разрядных испытаний (пределы по напряжению, плотность тока) разрядное сопротивление сильно влияет на доступную разрядную емкость за счет омического вклада в общее напряжение ячейки [82].

Далее на рис. 39 представлены величины эффективностей по заряду, напряжению и энергии, оцененные по результатам проведения циклических испытаний.

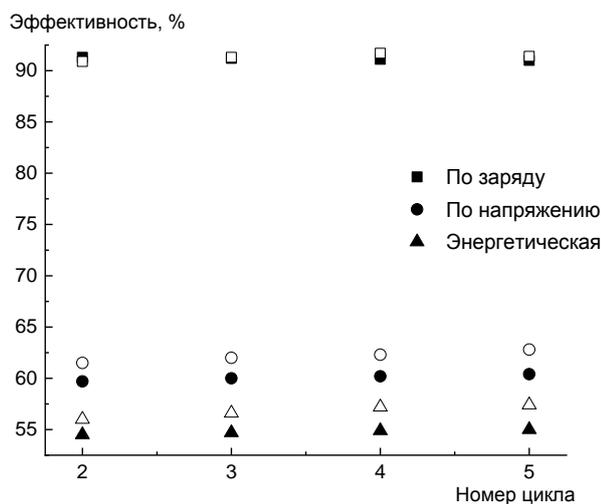


Рисунок 39 – Значения эффективностей для различных циклов заряд-разрядных испытаний анрахинон-бромной батареи. Сплошными фигурами показаны данные для 0.1 М AQDS, полыми - pDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 М AQDS)

Эффективности по заряду обеих ячеек практически не отличаются друг от друга и составляют около 90%, что в целом меньше, чем показатели для аналогичных батарей, описанные в литературе [2, 69], что определяется прежде всего малой толщиной мембраны Nafion 211, провоцирующей более интенсивный кроссовер бромсодержащих молекул из посолита в неголит [71], которые также восстанавливаются на поверхности электрода, что неминуемо приводит к уменьшению фарадеевской эффективности. Также этот эффект дополнительно усиливается за счет осмотического дисбаланса между неголитом и посолитом и использования сравнительно малых плотностей тока, что повышает продолжительность каждого заряд-разрядного цикла. Вольтаическая и энергетическая эффективности увеличиваются с введением полиэлектролита в состав неголита. Например, энергетическая эффективность батареи с неголитом на основе AQDS после пяти циклов составляет 55%, а с неголитом на основе смеси pDADMAC/AQDS – уже 57.5%. Такое поведение может объясняться двумя основными факторами: во-первых, это упомянутое выше уменьшение глубины использования электролита с 90% для чистого AQDS до 62% для смеси pDADMAC/AQDS. Более узкие пределы по емкости

приводят к тому, что при проведении заряд-разрядных достигаются меньшие анодные и катодные перенапряжения, что должно приводить к увеличению вольт-амперной и, как следствие, энергетической эффективности. Во-вторых, увеличение этих эффективностей может дополнительно объясняться подавлением комплексообразования в системе, вызванным введением рDADMAC, так как, к примеру, значение термодинамической константы образования хингидронного комплекса заметно влияет на ПРЦ ячейки и, как следствие, ее вольт-амперную эффективность тоже [84].

5.2 Апробация броматного подхода. Переход от антрахинон-бромной проточной батареи к антрахинон-броматной

Помимо отладки конструкции для работы с органическим электролитом также был опробован переход от системы коррозионно-активного, токсичного и достаточно дорогого брома к более удобному бромату (лития или натрия). Мотивацией этого эксперимента является возможность значительного увеличения емкости посолита за счет изменения механизма реакции с электровосстановления чистого брома на автокаталитическое восстановление бромата по ЕС"-механизму [16, 17], что способствует сведению до минимума негативных эффектов, возникающих из-за кроссовера брома и возможных побочных процессов, так как его концентрация остается отличной от нуля только вблизи поверхности катода. Кроме этого броматный окислитель обладает низкой токсичностью, химически стабилен при умеренно кислом рН, обладает малым саморазрядом и не имеет низкие показатели пожаро- и взрывоопасности. Приготовление раствора возможно из доступных реагентов, таких как бромат лития или бромат натрия (при этом бромат натрия имеет растворимость в воде порядка 2 моль/л).

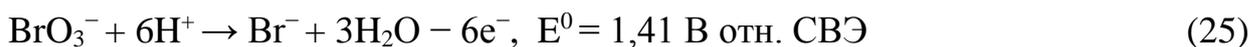
Катодная сторона антрахинон-броматной системы описывается реакциями, аналогичными водородно-броматной гибридной проточной

системе [16, 19], в то время как на аноде протекает классическая реакция восстановления/окисления AQDS:

на катоде:



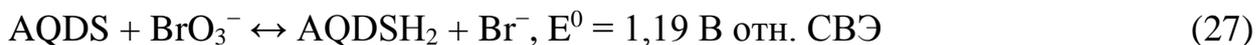
в прикатодном пространстве:



на аноде:



суммарная реакция:



Циклическое повторение уравнения 22 приводит к превращению бромата в бром, накапливающийся в растворе и превращающийся в бромид-анион, который в свою очередь неоднократно участвует в уравнении 21 и замыкает электрохимический цикл. Благодаря шестиэлектронному переходу и хорошей растворимости как бромат-анионов, так и продуктов их реакции, удельная емкость такого посолита может достигать до 1400 А·ч/л [8, 43]. При этом в силу значительной разницы плотностей зарядов осуществляется только первая стадия описанного механизма – восстановление бромат-аниона до смеси бром-содержащих интермедиатов со средней степенью окисления атомов брома от +5 до +3, что гарантирует возможность протекания реакций в кислой среде без значительных перенапряжений на поверхности углеродного электрода [61].

Измеренное методом импедансной спектроскопии внутреннее сопротивление ячейки составило 0,44 Ом·см²; соответствующий годограф представлен на рис. 40.

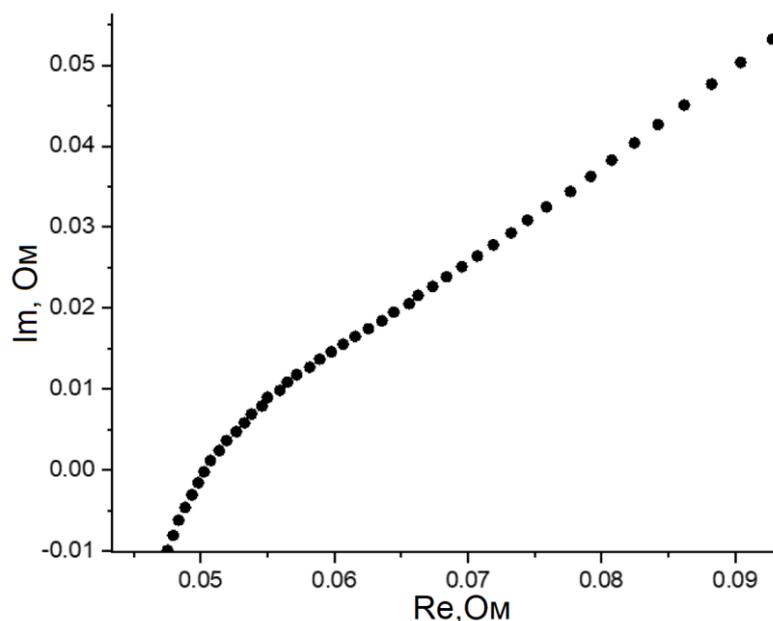


Рисунок 40 – Кривая Найквиста антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100%; посолит –1 М LiBrO₃ в 6 М H₂SO₄, неголит – 0,8 М AQDSH₂ в 1 М H₂SO₄, объем каждого электролита 10 мл. Использована мембрана GP-ИЕМ-103, проточный тип поля, скорость прокачки электролита 100 мл/мин.

Измерения при температуре 25°C

Можно наблюдать типичную для проточной редокс-батареи зависимость, характеризующуюся последовательно соединенными резистором, RC-цепью и элементом Варбурга [62].

На рис. 41 представлены вольт-амперные и ватт-амперные характеристики антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100% при использовании достаточной толстой мембраны GP-ИЕМ-103 (75 мкм). При плотностях тока ниже 10 мА/см² на поляризационной кривой заметна небольшая область активационных потерь, однако большая часть зависимости линейная и определяется омическими потерями. Максимальная разрядная мощность была зафиксирована на отметке 0,37 Вт/см² при удельном токе 2 А/см².

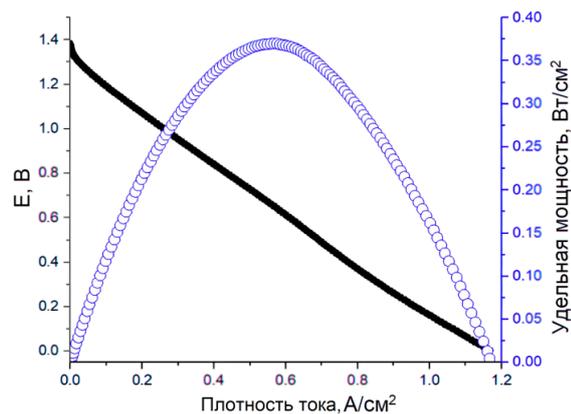


Рисунок 41 – Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100%; посолит –1 М LiBrO₃ в 6 М H₂SO₄, неголит – 0,8 М AQDSH₂ в 1 М H₂SO₄, объем каждого электролита 10 мл. Использована мембрана GP-IEM-103, проточный тип поля, скорость прокачки электролита 100 мл/мин. Измерения при температуре 25°C

Далее была произведена замена мембраны на более тонкую Nafion 211 (25 мкм) и при помощи описанной ранее оригинальной системы осуществлен нагрев электролита до 50°C. Полученные для такой батареи кривые представлены на рис. 42.

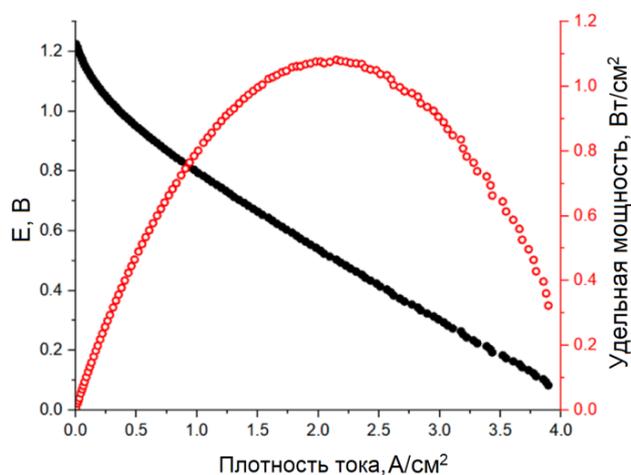


Рисунок 42 – Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100%; посолит –1 М LiBrO₃ в 6 М H₂SO₄, неголит – 0,8 М AQDSH₂ в 1 М H₂SO₄, объем каждого электролита 10 мл. Использована мембрана Nafion 211, проточный тип поля, скорость прокачки электролита 100 мл/мин. Измерения при температуре 50°C

Внутреннее сопротивление модифицированного мембранно-электродного блока снизилось до $0,19 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ согласно данным импедансной спектроскопии. Помимо сопротивления изменение претерпело распределение долей различных видов потерь – из-за снижения роли омических потерь стали более явными активационные, а нагревание электролитов привело к снижению напряжения разомкнутой цепи. В результате была зафиксирована максимальная удельная мощность равная $1,08 \text{ Вт}/\text{см}^2$, что является новым рекордом среди опубликованных данных для батареи, использующих водный раствор AQDS, после установленной в [3] мощности, равной $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$. При этом стоит отметить, что сравниваемые батареи имели значительные отличия, положительным и отрицательным образом воздействующими на получаемую удельную мощность, однако в силу сложности комплексного сравнения возможностей получения высоких удельных мощностей приводится указанная ссылка; комплексные исследования требуют большого количества уточняющих экспериментов с модифицированными ячейками, что значительно выходит за рамки настоящей работы и указание данного сравнения выполнено исключительно с целью демонстрации принципиальной возможности использования антрахинон-броматного подхода для получения систем с высокими удельными мощностями.

Также данная система прошла циклические испытания для оценки ее эффективностей по заряду, напряжению и энергии. В экспериментах была использована толстая (183 мкм) мембрана Nafion 117, нагревание электролита не осуществлялось. На систему накладывался удельный ток $50 \text{ мА}/\text{см}^2$ в диапазоне напряжений $0,6\text{-}1,6 \text{ В}$. Для обеспечения баланса ионных сил растворов и компенсации возможного осмотического дисбаланса была уменьшена в два раза концентрация кислоты в посолите, таким образом в эксперименте участвовали следующие растворы: 10 мл $0,8 \text{ М AQDSH}_2$ в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в качестве неолита и 10 мл $1,0 \text{ М LiBrO}_3$ в $3 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в качестве посолита. Тем не менее, с положительной стороны имелась избыточная емкость, обусловленная многоэлектронным переходом LiBrO_3 , таким образом

общая емкость посолита оставалась выше, поскольку каждая молекула бромата может быть восстановлена с шестиэлектронным переходом, в то время как молекула AQDSH₂ может окислиться с выделением только двух электронов.

На рис. 43 представлены кривые заряда и разряда для второго цикла испытаний (первый полный цикл от начала эксперимента).

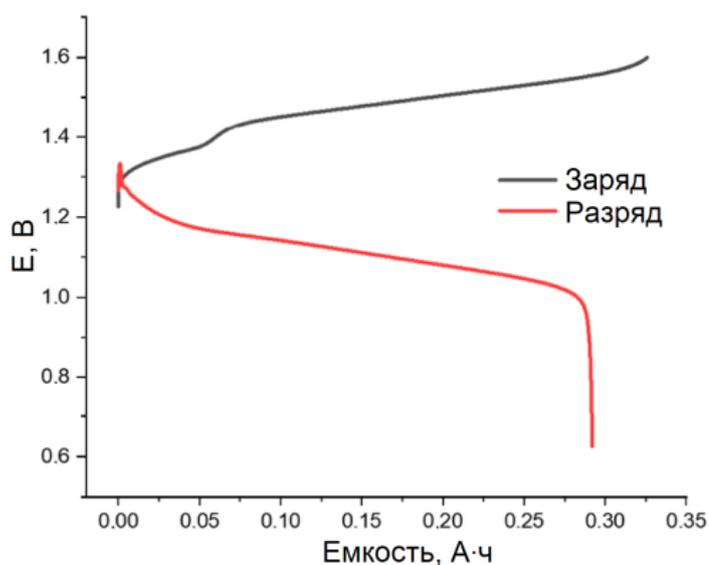


Рисунок 43 – Кривые заряда-разряда для второго цикла антрахинон-броматной батареи, использующей в качестве электролитов по 10 мл 1 М LiBrO₃ в 6 М H₂SO₄ и 0,8 М AQDSH₂ в 1 М H₂SO₄. Накладываемая плотность тока 50 мА/см², диапазон напряжений 0,6-1,6 В, расход электролита 100 мл/мин. В составе ячейки использована мембрана Nafion 117

На кривой заряда можно отметить ступенчатый рост в области 0,07 А·ч, характерный для аналогичных зависимостей системы бром-вода, который объясняется электроокислением бромид-аниона в бромат-анион [45]. Разрядная емкость системы составила 0,29 А·ч, что соответствует 67% от теоретически доступных 0,43 А·ч, удельная емкость - 14,5 А·ч/л, 16,1 Вт·ч/л [2].

Далее можно оценить показатели эффективности, представленные на рис. 44, рассчитанные из кривых заряда-разряда.

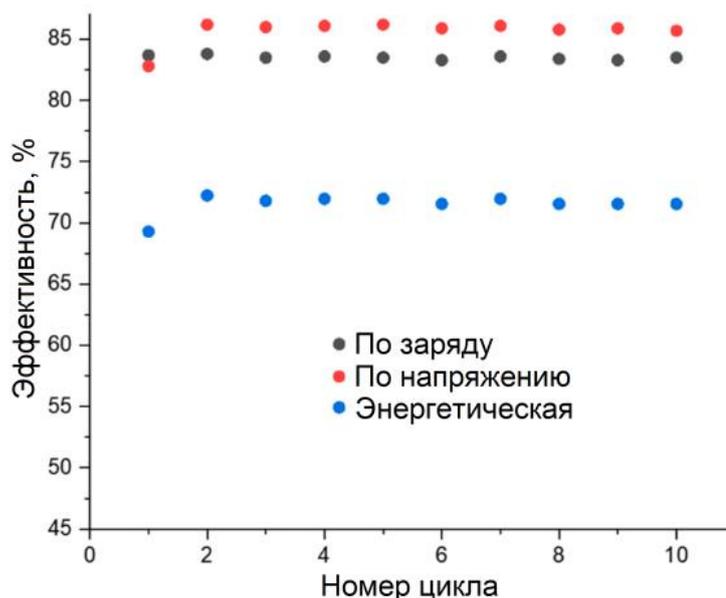


Рисунок 44 – Эффективности антрахинон-броматной батареи, использующей в качестве электролитов по 10 мл 1 М LiBrO₃ в 6 М H₂SO₄ и 0,8 М AQDSH₂ в 1 М H₂SO₄. Накладываемая плотность тока 50 мА/см², диапазон напряжений 0,6-1,6 В, расход электролита 100 мл/мин. В составе ячейки использована мембрана Nafion 117

Отметим, что значения эффективностей остаются практически неизменными на протяжении всего эксперимента. Фарадеевская, кулоновская и энергетическая эффективности были зафиксированы на уровне 85%, 83% и 72% соответственно, что сопоставимо с другими проточными батареями, использующими как AQDS, так и другие производные антрахинона в качестве электролитов [2].

Выводы по Главе 5

- предложена простая методика оптимизации электролита на основе сульфопроизводных антрахинона функционализацией полиэлектролитом pDADMAC;
- оценено электрохимическое поведение смесей с различным содержанием функциональной добавки полиэлектролита. Показано, что в смесях с избытком pDADMAC редокс-реакции протекают по СЕ-механизму, где в качестве химической стадии, вероятно, выступает реакция диссоциации

- ионного комплекса pDADMAC/AQDS. В смесях с избытком AQDS также сохраняется AQDS в свободной форме;
- установлено, что введение pDADMAC подавляет образование хингидронных комплексов между AQDS и его восстановленной формой AQDSH₂;
 - оценено поведение функционализованного раствора в качестве неголита антрахинон-бромной батареи: зафиксирована удельная мощность при степени заряда 100% равная 105 мВт/см², при степени заряда 50% - 80 мВт/см². Данные сопоставлены с эталонной батареей, неолит которой не содержит добавок. Более низкая мощность при степени заряда батареи 100% объясняется возросшим сопротивлением ячейки, а несколько большая мощность при степени заряда батареи 50% - подавлением образования хингидронных комплексов;
 - показано, что при функционализации AQDS поликатионом pDADMAC сохраняется возможность использования данных смесей в качестве неголита и данный подход может быть использован для нивелирования недостатков AQDS;
 - оптимизация состава системы pDADMAC/AQDS с сохранением преимущества чистого AQDS и одновременно привнесением плюсов от функционализации полиэлектролитом требует дополнительных исследований.
 - успешно опробован переход от антрахинон-бромной к антрахинон-броматной батарее: зафиксированы удельные мощности до 1 Вт/см², энергетическая эффективность на уровне 70%, удельная емкость около 16 Вт·ч/л, при этом установлено, что оптимизация системы может значительно улучшить данные показатели;
 - отмечена экономическая выгодность потенциальной антрахинон-броматной системы в силу возможности приготовления как неголита, так и посолита из доступного сырья: олеума и антрахинона в случае неголита и бромата кальция и гидроксида лития [75] в случае посолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был исследован органический электролит на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, полученной простым методом сульфирования антрахинона олеумом: определена зависимость состава смеси от условий синтеза, изучено электрохимическое поведение отдельных входящих в состав производных и их влияние на электрохимическое поведение смеси, оценена химическая стабильность, определены ключевые характеристики экспериментальной проточной батареи. Полученные характеристики сопоставлены с аналогичными показателями эталонных коммерческих образцов, при этом установлено, что смесь сульфопроизводных антрахинона не только может быть использована как электролит для проточной батареи, но и не уступает при этом электролитам на основе чистых сульфопроизводных.

Данное исследование восполняет пробел в области развития антрахинон-бромных проточных батарей и позволяет более полно и систематично рассмотреть возможности и ограничения органического электролита, а также вопрос экономической целесообразности его использования. Актуальным продолжением работы могут стать дальнейшие исследования процессов комплексообразования при циклировании батареи и их подавление, оптимизация инженерного исполнения конструкции устройства и выбора материалов. Также важным направлением является дальнейшее развитие концепции антрахинон-броматной батареи, которая позволит отказаться от использования молекулярного брома и, таким образом, преодолеть еще один барьер на пути к коммерциализации этого вида проточных батарей.

Ключевые выводы работы:

1. Обработка антрахинона олеумом позволяет получить составы с различным соотношением сульфопроизводных, зависящих от условий синтеза.
2. Окислительно-восстановительное поведение смеси с небольшим преобладанием 2,7-AQDS практически идентично поведению чистой 2,7-

AQDS и имеет отличия в виде уширения пиков и расщепления на два пика окисления при увеличении скоростей развертки.

3. При промежуточных степенях заряда батареи из-за процесса образования хингидронного комплекса возникают кинетические ограничения, происходит увеличение вязкости раствора и снижение емкости, которые можно нивелировать за счет введения функциональных добавок и оптимизации состава синтезированной смеси.
4. Смесь сульфопроизводных антрахинона, получаемая путем обработки антрахинона олеумом, может быть использована в качестве неолита антрахинон-бромной батареи, при этом ключевые характеристики в сопоставлении с батареями, использующими чистую 2,7-AQDS такой же концентрации, будут сопоставимы: удельная мощность 335 мВ/см² относительно 320 мВт/см² для 2,7 AQDS (при степени заряда 90%), энергоэффективность 65,7% относительно 67,2%, коэффициент использования емкости электролита 87,9% относительно 90,1%, коэффициент сохранения емкости электролита 99,6% относительно 99,7%, стабильная работа в циклических испытаниях с падением емкости не более 0,015% за 1 цикл.
5. Использование в качестве неолита синтезированной смеси (вместо чистых производных), а в качестве посолита раствора бромата лития (место раствора брома в бромоводороде) позволяет одновременно преодолеть наиболее важные барьеры развития антрахинон-бромных батарей: высокую стоимость электролита на основе выделенных из смеси производных антрахинона, токсичность и коррозионную активность брома, кроссовер брома и снижение емкости органического электролита из-за вступления в побочные реакции с бром-содержащими частицами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Huskinson B. et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // *Nature*. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
2. Chen Q., Eisenach L., Aziz M.J. Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 1. P. A5057–A5063.
3. Chen Q. et al. A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 1. P. A5010–A5013.
4. Gerhardt M.R. et al. Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 8. P. 1601488.
5. Yang B. et al. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 7. P. A1442–A1449.
6. Khataee A. et al. Differential pH as a method for increasing cell potential in organic aqueous flow batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5, № 41. P. 21875–21882.
7. Mazúr P. et al. Evaluation of electrochemical stability of sulfonated anthraquinone-based acidic electrolyte for redox flow battery application // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 9. P. 2484.
8. Petrov M.M. et al. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90, № 6. P. 677–702.
9. Sánchez-Díez E. et al. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage // *J. Power Sources*. Elsevier, 2021. Vol. 481. P. 228804.
10. Liu X. et al. Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit // *Joule*. Elsevier Inc., 2018. Vol. 2, № 10. P. 2047–2064.
11. Noack J. et al. The Chemistry of Redox-Flow Batteries // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 34. P. 9776–9809.

12. Choi C. et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 69. P. 263–274.
13. Bryans D. et al. Characterisation of a 200 kw/400 kwh vanadium redox flow battery // *Batteries*. 2018. Vol. 4, № 4. P. 1-16.
14. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies // *J. Power Sources*. Elsevier, 2009. Vol. 189, № 2. P. 1212–1219.
15. Houser J. et al. Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries // *J. Power Sources*. Elsevier, 2017. Vol. 351. P. 96–105.
16. Tolmachev Y. V. et al. Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion // *J. Solid State Electrochem*. 2015. Vol. 19, № 9. P. 2711–2722.
17. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E., Konev D. V. Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC^{''}) mechanism of electrochemical processes. Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities // *Pure Appl. Chem*. 2017. Vol. 89, № 10. P. 1429–1448.
18. Simmons, John P.; Waldeck W.F. Simmons, John P.; Waldeck, William F. (1931). The system lithium bromated-water. *Journal of the American Chemical Society*, 53(5), 1725–1727. doi:10.1021/ja01356a013 // *J. Am. Chem. Soc*. 1931. Vol. 53, № 1858. P. 1879–1883.
19. Modestov A.D. et al. A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments // *Energy Technol*. 2018. Vol. 6, № 2. P. 242–245.
20. Liu T. et al. A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte // *Adv. Energy Mater*. 2016. Vol. 6, № 3. P. 1501449.
21. Beh E.S. et al. A neutral pH aqueous organic- organometallic redox flow battery with extremely high capacity retention // *ACS Energy Lett*. 2017. Vol. 2, № 3. P. 639–644.

22. Luo J. et al. Inside Back Cover: A π - Conjugation Extended Viologen as a Two- Electron Storage Anolyte for Total Organic Aqueous Redox Flow Batteries (Angew. Chem. Int. Ed. 1/2018) // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. Vol. 57, № 1. P. 359–359.
23. Liu B. et al. An aqueous organic redox flow battery employing a trifunctional electroactive compound as anolyte, catholyte and supporting electrolyte // J. Power Sources. Elsevier, 2020. Vol. 477. P. 228985.
24. Winsberg J. et al. Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials // Angew. Chemie - Int. Ed. 2017. Vol. 56, № 3. P. 686–711.
25. Janoschka T. et al. An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials // Nature. 2015. Vol. 527, № 7576. P. 78–81.
26. Yang Z. et al. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8, № 8. P. 1–9.
27. Wang C. et al. High-Performance Alkaline Organic Redox Flow Batteries Based on 2-Hydroxy-3-carboxy-1,4-naphthoquinone // ACS Energy Lett. 2018. Vol. 3, № 10. P. 2404–2409.
28. Lin K. et al. Alkaline quinone flow battery // Science (80-.). 2015. Vol. 349, № 6255. P. 1529–1532.
29. Wedege K. et al. Organic Redox Species in Aqueous Flow Batteries: Redox Potentials, Chemical Stability and Solubility // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 6, № December. P. 1–13.
30. Er S. et al. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery // Chem. Sci. 2015. Vol. 6, № 2. P. 885–893.
31. Lee W. et al. Performance evaluation of aqueous organic redox flow battery using anthraquinone-2,7-disulfonic acid disodium salt and potassium iodide redox couple // Chem. Eng. J. Elsevier, 2019. Vol. 358. P. 1438–1445.
32. Lee W., Permatasari A., Kwon Y. Neutral pH aqueous redox flow batteries using an anthraquinone-ferrocyanide redox couple // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, № 17. P. 5727–5731.

33. Cao J. et al. Nitrogen-doped porous graphene as a highly efficient cathodic electrocatalyst for aqueous organic redox flow battery application // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5, № 17. P. 7944–7951.
34. Crossley M.L. The separation of mono- β -, 2,6- and 2,7-sulfonic acids of anthraquinone // *J. Am. Chem. Soc.* 1915. Vol. 37, № 9. P. 2178–2181.
35. Anello L.G., Berenbaum M.B., Peterson J.O., Sukornick B., Allen W. Sogn. Sulfonation of anthraquinone in sulfur dioxide solvent. Patent US 4124606A (USA), 1978.
36. Dieterich V. et al. Estimating the cost of organic battery active materials: a case study on anthraquinone disulfonic acid // *Transl. Mater. Res.* IOP Publishing, 2018. Vol. 5, № 3. P. 034001.
37. Gregory T.D., Perry M.L., Albertus P. Cost and price projections of synthetic active materials for redox flow batteries // *J. Power Sources*. Elsevier, 2021. Vol. 499. P. 229965.
38. Fontmorin J.M. et al. How anthraquinones can enable aqueous organic redox flow batteries to meet the needs of industrialization // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2022. Vol. 61. P. 101624.
39. Rogers G.D. Process of sulphonating anthraquinone and its derivatives. Patent US 1963383A (USA), 1963.
40. Goulet M.-A., Aziz M.J. Flow Battery Molecular Reactant Stability Determined by Symmetric Cell Cycling Methods // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 7. P. A1466–A1477.
41. Pichugov R.D. et al. Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // *Chempluschem*. 2020. Vol. 85, № 8. P. 1919–1927.
42. Houser J. et al. Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance // *J. Power Sources*. Elsevier, 2016. Vol. 302. P. 369–377.

43. Modestov A.D. et al. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? // *J. Solid State Electrochem. Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019. Vol. 23, № 11. P. 3075–3088.
44. Loktionov P. et al. Two-Membrane Acid-Base Flow Battery with Hydrogen Electrodes for Neutralization-to-Electrical Energy Conversion // *ChemSusChem*. 2021. Vol. 14, № 20. P. 4583–4592.
45. Petrov M.M. et al. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 2019. Vol. 836. P. 125–133.
46. Yao Y. et al. Assessment methods and performance metrics for redox flow batteries // *Nat. Energy. Springer US*, 2021. Vol. 6, № 6. P. 582–588.
47. Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates // *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 2000.66 p.
48. Wiberg C. et al. Dimerization of 9,10-anthraquinone-2,7-Disulfonic acid (AQDS) // *Electrochim. Acta. Pergamon*, 2019. Vol. 317. P. 478–485.
49. Carney T.J. et al. Concentration-Dependent Dimerization of Anthraquinone Disulfonic Acid and Its Impact on Charge Storage // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 11. P. 4801–4810.
50. Mao J., Ruan W., Chen Q. Understanding the Aqueous Solubility of Anthraquinone Sulfonate Salts: The Quest for High Capacity Electrolytes of Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc. IOP Publishing*, 2020. Vol. 167, № 7. P. 070522.
51. Permatasari A., Lee W., Kwon Y. Performance improvement by novel activation process effect of aqueous organic redox flow battery using Tiron and anthraquinone-2,7-disulfonic acid redox couple // *Chem. Eng. J. Elsevier*, 2020. Vol. 383. P. 123085.
52. Park G. et al. Scaled-up aqueous redox flow battery using anthraquinone negalyte and vanadium posilyte with inorganic additive // *Appl. Energy. Elsevier*, 2024. Vol. 353. P. 122171.

53. Batchelor-McAuley Ch., Li Q., Dapin S. M., Compton R.G. Voltammetric Characterization of DNA Intercalators across the Full pH Range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and Anthraquinone-2-sulfonate // *J. Phys. Chem.* ACS Publications. 2010. Vol. 114, № 11. P. 4094–4100.
54. Gao F., Li X., Zhang Y., Huang Ch., Zhang W. Electrocatalytic Activity of Modified Graphite Felt in Five Anthraquinone Derivative Solutions for Redox Flow Batteries // *ACS Omega.* ACS Publications. 2019. Vol. 4, № 9. P. 13721–13732.
55. Tong L. et al. UV-Vis spectrophotometry of quinone flow battery electrolyte for: In situ monitoring and improved electrochemical modeling of potential and quinhydrone formation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 19, № 47. P. 31684–31691.
56. Petrov M. et al. Mixture of Anthraquinone Sulfo-Derivatives as an Inexpensive Organic Flow Battery Negolyte: Optimization of Battery Cell // *Membranes (Basel).* 2022. Vol. 12, № 10. P. 912.
57. Arenas L.F., Ponce de León C., Walsh F.C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage // *J. Energy Storage.* Elsevier, 2017. Vol. 11. P. 119–153.
58. Sun C.Y., Zhang H. Investigation of Nafion series membranes on the performance of iron-chromium redox flow battery // *Int. J. Energy Res.* 2019. Vol. 43, № 14. P. 8739–8752.
59. Loktionov P. et al. Fluoropolymer impregnated graphite foil as a bipolar plates of vanadium flow battery // *Int. J. Energy Res.* 2021. P. 1–10.
60. Modestov A. et al. Bromine Crossover in Operando Analysis of Proton Exchange Membranes in Hydrogen–Bromate Flow Batteries // *Membranes (Basel).* 2022. Vol. 12, № 8. P. 815.
61. Petrov, M.M.; Konev, D.V.; Antipov, A.E.; Kartashova, N.V.; Kuznetsov, V.V.; Vorotyntsev M.A. Theoretical Analysis of Changes in the System's Composition in the Course of Oxidative Electrolysis of Bromide Solution: pH Dependence // *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 56. P. 883–898.

62. Sun C.N. et al. Probing electrode losses in all-vanadium redox flow batteries with impedance spectroscopy // *ECS Electrochem. Lett.* 2013. Vol. 2, № 5. P. 2013–2015.
63. Gandomi Y.A. et al. Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165, № 5. P. A970–A1010.
64. Lu M.Y. et al. A novel rotary serpentine flow field with improved electrolyte penetration and species distribution for vanadium redox flow battery // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2020. Vol. 361. P. 137089.
65. Dennison C.R. et al. Enhancing Mass Transport in Redox Flow Batteries by Tailoring Flow Field and Electrode Design // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 1. P. A5163–A5169.
66. Huang Z. et al. Vanadium redox flow batteries: Flow field design and flow rate optimization // *J. Energy Storage.* Elsevier, 2021. Vol. 45. P. 103526.
67. Batchelor-McAuley C. et al. Voltammetric characterization of DNA intercalators across the full pH range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and anthraquinone-2-sulfonate // *J. Phys. Chem. B.* 2010. Vol. 114, № 11. P. 4094–4100.
68. Zhu Y. et al. Anthraquinone-based anode material for aqueous redox flow batteries operating in nondemanding atmosphere // *J. Power Sources.* Elsevier, 2021. Vol. 501. P. 229984.
69. Gamboa-Valero N. et al. Hydrogen bonding complexes in the quinone-hydroquinone system and the transition to a reversible two-electron transfer mechanism // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2016. Vol. 188. P. 602–610.
70. Huskinson B. et al. Cycling of a Quinone-Bromide Flow Battery for Large-Scale Electrochemical Energy Storage // *ECS Trans.* 2014. Vol. 61, № 37. P. 27–30.
71. Li G. et al. The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery // *J. Appl. Electrochem.* 2017. Vol. 47, № 2. P. 261–272.
72. Abunaeva L. (Antipova L.Z.) et al. Successful Charge – Discharge Experiments of Anthraquinone-Bromate Flow Battery: First Report // *Energies.* 2022. Vol. 15. P. 7967.

73. Петров М.М., Чикин Д.В., Крючков А.Д., Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.), Антипов А. Е., Скорб Е.В. // Ионные комплексы на основе дисульфопроизводных антрахинона как перспективный органический неголит проточных редокс-батарей *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 4. С. 1–12.
74. Чикин Д.В., Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.), Карташова Н.В. П.М.М. Антрахинон-ванадиевая проточная батарея: оптимизация конструкции разрядной ячейки и составов электролитов // *Успехи в химии и химической технологии*. ТОМ XXXVI . 2022. № 2. 2022. P. 65–67.
75. Конев Д.В., Антипов А.Е., Воротынцев М.А., Шиндарова Ю.А., Векшина Ю.В. Пичугов Р.Д. Способ получения бромата лития и его моногидрата. Патент RU 2703618 (Россия), 2019.
76. Kwabi D.G., Ji Y., Aziz M.J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120, № 14. P. 6467–6489.
77. Goulet M.A. et al. Extending the lifetime of organic flow batteries via redox state management // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 141, № 20. P. 8014–8019.
78. Chai J. et al. A pH-Neutral , Aqueous Redox Flow Battery with a 3600- Cycle Lifetime : Micellization-Enabled High Stability and Crossover Suppression. 2020. № 1. P. 4069–4077.
79. Антипов, А.Е., Воротынцев, М.В., Глазков, А.Т., Конев, Д.В., Петров, М.М., Пичугов, Р.Д., Царьков, И.О. Устройство спектрофотометрической проточной кюветы. Пат. 186501 (Россия), 2019.
80. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding Voltammetry* (2Nd Edition), Manchester: World Scientific Publ., 2010. 444 p. 2010. P. 2010.
81. Kwabi D.G. et al. Rational Evaluation and Cycle Life Improvement of Quinone-Based Aqueous Flow Batteries Guided by In-Line Optical Spectrophotometry Rational Evaluation and Cycle Life Improvement of Quinone-Based Aqueous Flow Batteries Guided by In-Line Optical Spectrophot // *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165. № 9. P. A1770-A1776.

82. Yang B. et al. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples // *Journal of The Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161. № 9. P. A1371-A1380.
83. Ivanov A.S. et al. Recent Progress of Layer-by-layer Assembly, Free-Standing Film and Hydrogel Based on Polyelectrolytes // *Macromol. Biosci.* 2021. Vol. 21, № 10. P. 1–16.
84. Абунаева Л. З. (Антипова Л.З.) Влияние типа электродного материала на нагрузочные характеристики мембранно-электродного блока проточной редокс-батареи // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33, № 6(216). С. 6–8.
85. Gvozdik N. A. et al. A composite membrane based on sulfonated polystyrene implanted in a stretched PTFE film for vanadium flow batteries // *ChemPlusChem*. 2020. Vol. 85, № 12. P. 2580–2585.
86. Antipov A. et al. Halogen hybrid flow batteries advances for stationary chemical power sources technologies // *Energies*. 2022. Vol. 15, № 19. P. 7397.

Автор выражает глубокую признательность своим старшим коллегам по лаборатории Михаилу Михайловичу Петрову, Роману Дмитриевичу Пичугову и Павлу Андреевичу Локтионову за помощь в работе и ценные идеи, а также Кириллу Анатольевичу Карпенко за помощь в синтезе производных антрахинона и ЯМР-измерения.

Отдельная благодарность и.о. заведующего кафедрой Артему Владимировичу Колесникову за всяческое содействие и исключительно доброжелательное отношение на всех этапах выполнения работы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Параметры синтезов и исходная информация о полученных растворах

Шифр	Антрахинон, ммоль	Серный ангидрид, ммоль	Серная кислота, мл	Олеум, мл	t, °C	Время, ч	Суммарный выход сульфопроизводных, %	Изначальная концентрация сульфопроизводных после разбавления в воде С1, моль/л	Концентрация сульфопроизводных после упаривания С2, моль/л
604	10	37	1	6,5	156-168	3	49	0,018	0,09
607	10	57	20	10	170	2	7	0,007	0,01
611	20	114	0	20	170-173	5	100	0,05	
612	20	51	15	9	161-163	2	9	0,014	0,038
613	20	80	0	14	170-171	8	100	0,29	
615	10	40	0	7	170-175	3	90	0,1	
616	20	60	20	3	170-181	3 ч 20 мин	100	0,25	
617	10	37	1	6,5	167-170	3	85	0,09	0,28
618	20	74	2	13	170-172	3	95	0,22	
619	20	74	2	13	170	3	94	0,11	0,24

620	20		2	13	160	2.5	45	0,08	
626	20	74	2	13	170	2	64	0,05	
630	20	74	2	13	167- 172	2.5			
631	20	40	0	7	153- 157	3			
632	20	74	2	13	170- 174	2			
635	20	103	2	18	140- 145	4.5			
636	20	43	2	2.5	130- 135	6			
637	20	74	2	13	170- 173	6			
642	20	74	2	13	170- 175	7			
642.3	20	74	2	13	170- 175	7			
643	20	28,5	2	5	170- 175	3			
644	20	43	0	7.5	170- 175	7.5			
645	20	30	0	5.3	170- 175	9		0,16	
646	20	25	0	4.4	170- 175	9		0,23	
647	20	80	0	14	170- 175	16			

647.1	20	80	0	14	170-175	16			
648	20	80	0	14	170-175	14			
655	20	25	0	4.4	170-175	10.5		0.19	
656	20	25	0	4.4	170-175	9		0.05	
659	20	74	2	13	170-172	3	90	0,2	
660	60	222	6	39	170-172	6			

Приложение Б. Данные ЯМР-спектроскопии

Методика испытаний

Водные растворы (ABN3S и ABN10S), содержащие продукты сульфирования антрахинона, а также коммерчески доступную натриевую соль 2,7-AQDS («SigmaAldrich») высушивали на роторном испарителе и на масляном насосе под высоким вакуумом. Полученные продукты коричнево-оранжевого цвета и натриевую соль 2,7-AQDS растворяли в D₂O и регистрировали ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектры на спектрометре Bruker Avance 500 spectrometer (Bruker, Zurich, Switzerland).

Обсуждение результатов

Для сравнения были сняты ¹H (рис.1) и ¹³C (рис.2) ЯМР-спектры коммерчески доступной натриевой соли 2,7-AQDS («SigmaAldrich»). ¹H NMR (500 MHz, DEUTERIUM OXIDE): 7.99 (d, J=8.15 Hz, 3 H) 8.07 (dd, J=8.10, 1.84 Hz, 3 H) 8.34 (d, J=1.59 Hz, 3 H). ¹³C NMR (126 MHz, DEUTERIUM OXIDE): 124.32 (s, 1 C) 128.30 (s, 1 C) 131.60 (s, 1 C) 133.29 (s, 1 C) 134.16 (s, 1 C) 148.53 (s, 1 C) 182.33 (s, 1 C) 182.58 (s, 1 C).

В ЯМР ¹H спектре образца ABN3S наблюдается ряд сигналов, указывающих на образование смеси несulfированного антрахинона, AQS и AQDS (рис. 3). В спектре наблюдаются сигналы схожие как по характеру, так и по величине спин-спинового взаимодействия с сигналами коммерчески доступной натриевой соли 2,7-AQDS (рис. 1, 2). По соотношению интегральных интенсивностей также можно примерно предположить, что соотношение AQS/2,7-AQDS в смеси составляет приблизительно 1:1. ¹H NMR (500 MHz, DEUTERIUM OXIDE): 7.47 - 7.52 (m, 4 H) 7.60 - 7.66 (m, 4 H) 7.81 (d, J=8.05 Hz, 2 H) 7.94 (dd, J=8.05, 1.89 Hz, 2 H) 8.04 (dd, J=2.28, 1.29 Hz, 2 H) 8.05 (d, J=1.79 Hz, 2 H) 8.27 - 8.34 (m, 1 H).

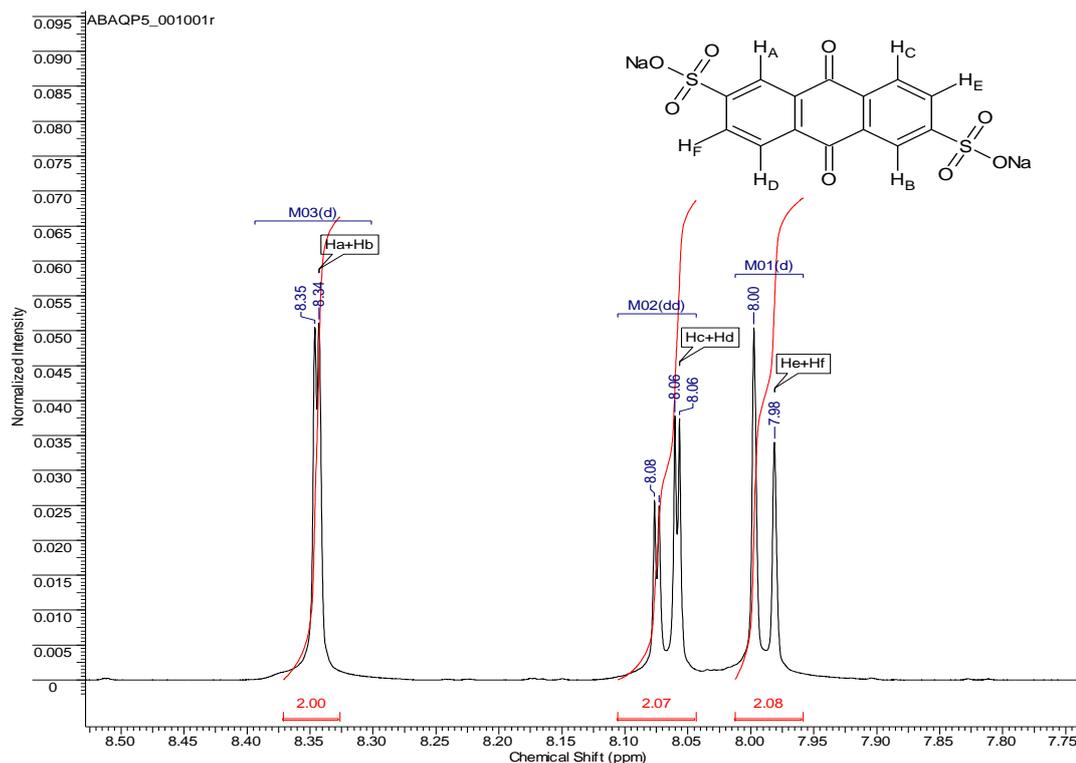


Рисунок 1 – ¹H ЯМР спектр коммерчески доступной натриевой соли 2,7-
AQDS («SigmaAldrich»)

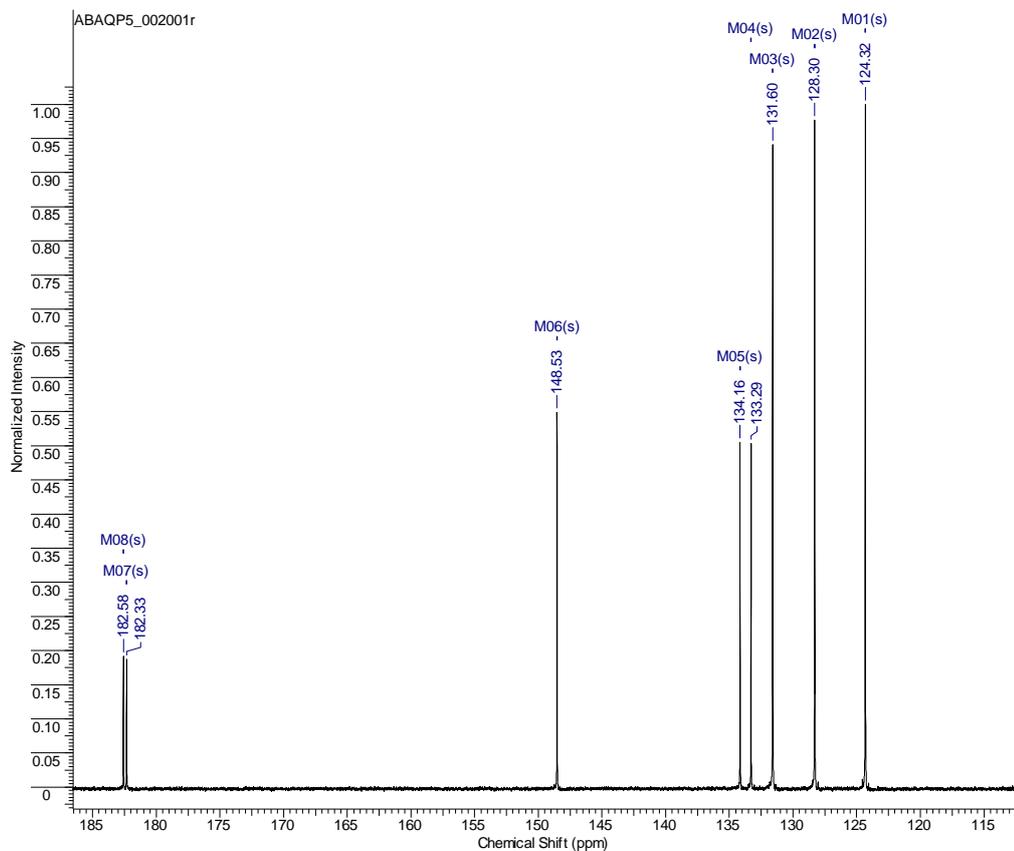


Рисунок 2 – ¹³C ЯМР спектр коммерчески доступной натриевой соли 2,7-
AQDS («SigmaAldrich»)

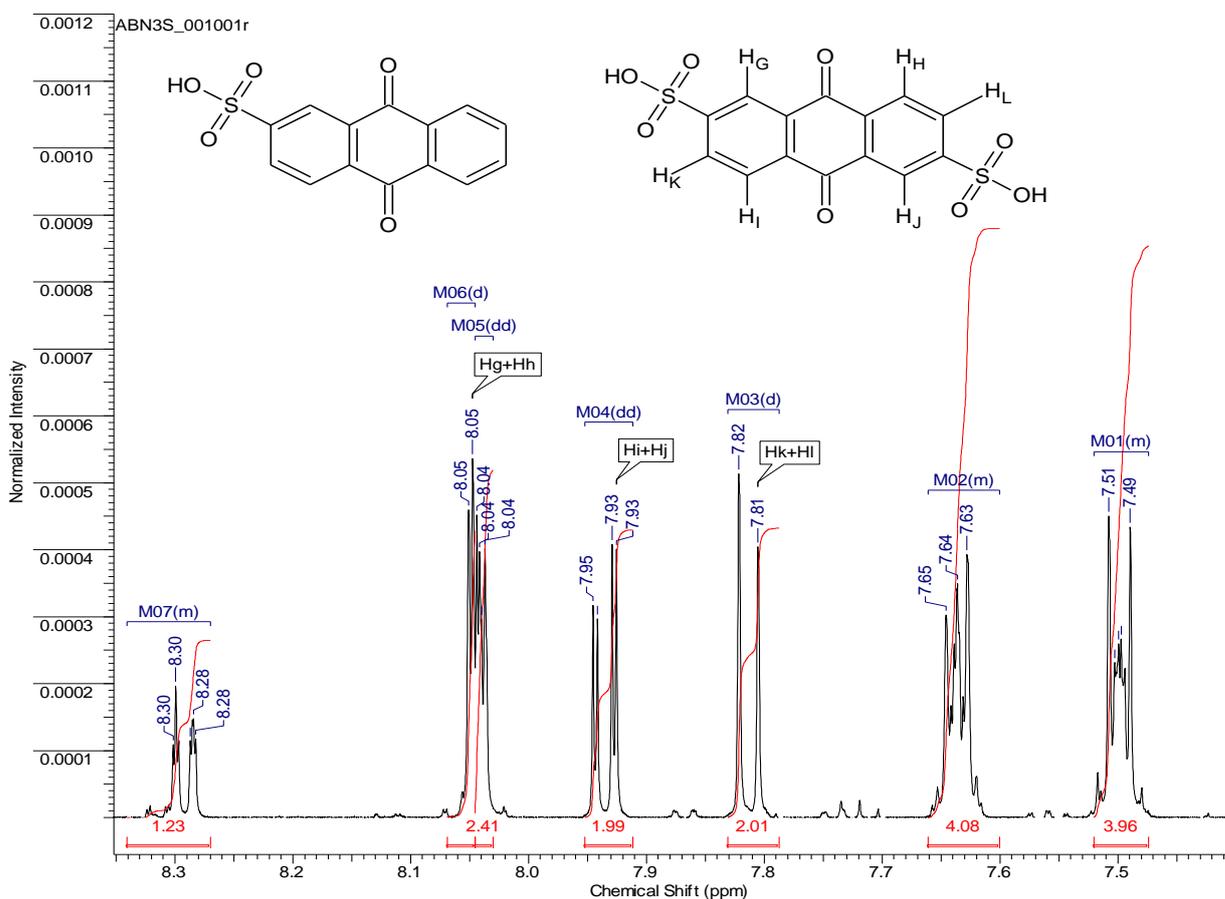


Рисунок 3 – ^1H ЯМР спектр образца ABN3S

В ЯМР ^1H спектре продуктов сульфирования антрахинона (образец ABN10S) наблюдается ряд сигналов, указывающих на образование смеси AQDS и AQS (рис. 4). Небольшое смещение в значениях химического сдвига вероятно связано с наличием в образцах не до конца удаленной серной кислоты. ^1H NMR (500 MHz, DEUTERIUM OXIDE): 7.73 (d, $J=8.15$ Hz, 2 H) 7.77 (d, 1 H) 7.81 (dd, $J=8.05$, 1.79 Hz, 2 H) 7.82 - 7.85 (m, 2 H) 8.04 (d, $J=1.79$ Hz, 2 H) 8.05 (d, $J=1.79$ Hz, 2 H), 8.07 (d, $J=1.69$ Hz, 1 H). Удвоение сигналов в ЯМР ^1H спектре объясняется образованием двух изомеров с молекулярными формулами 2,7-антрахинондисульфокислоты (2,7-AQDS) и 2,6-антрахинондисульфокислоты (2,6-AQDS). Содержание в смеси ABN10S AQS значительно меньше, чем 2,6-AQDS и 2,7-AQDS. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов α -протонов $H_M/H_A+H_B/H_G+H_H$ (рис.4) составляет 0,11/2/1,96. Следовательно, мольные доли 2,6-AQDS, 2,7-AQDS и AQS составляют 49.14%, 48.23% и 2.63% соответственно.

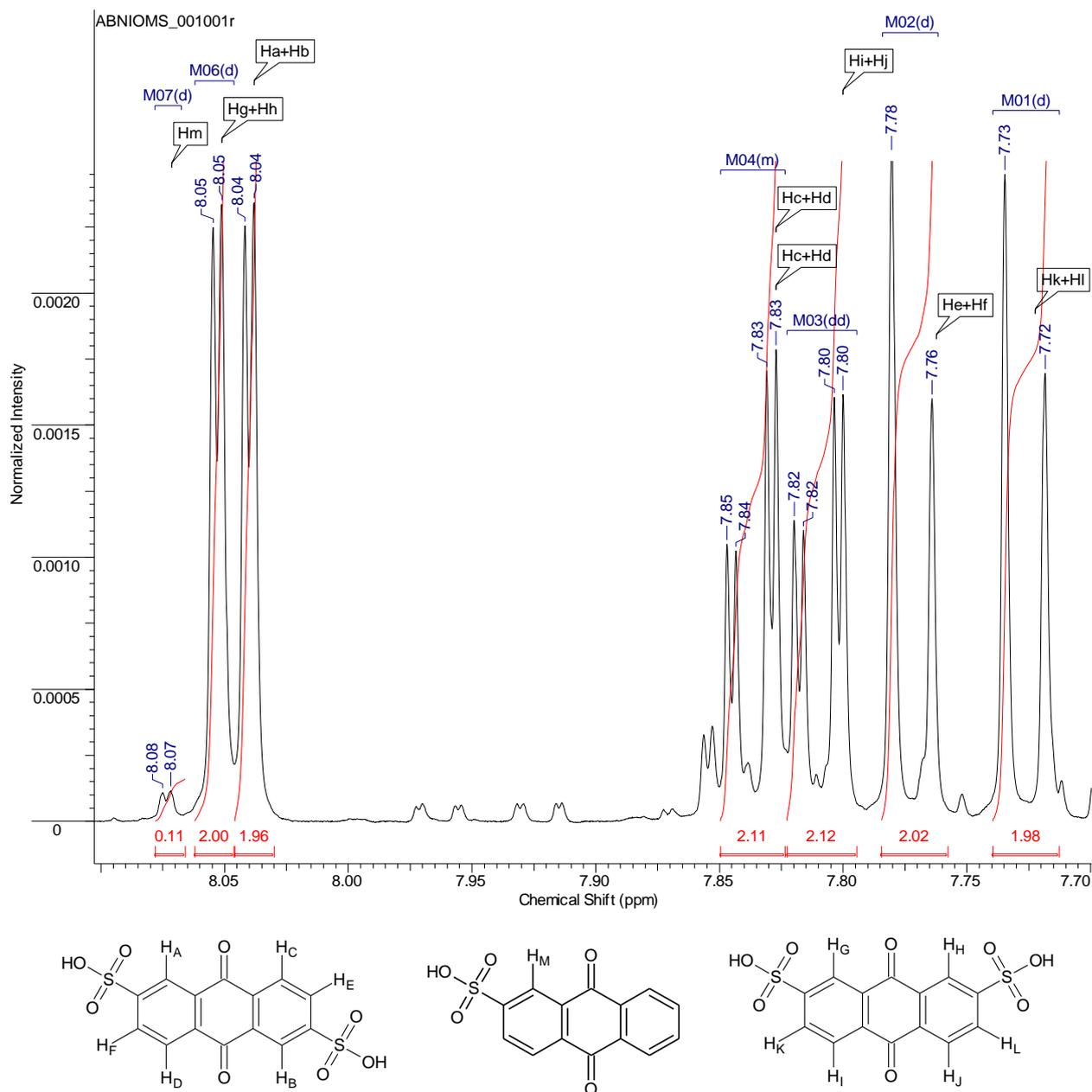


Рисунок 4 – ^1H ЯМР спектр продуктов сульфирования антрахинона (образец ABN10S)

Данные ЯМР ^1H спектроскопии коррелируются с отнесением полос в ЯМР ^{13}C спектре смеси антрахинонсульфокислот (рис.5), данными ^{13}C ЯМР спектроскопии коммерчески доступной натриевой соли 2,7-AQDS («SigmaAldrich») и литературными данными [1, 2].

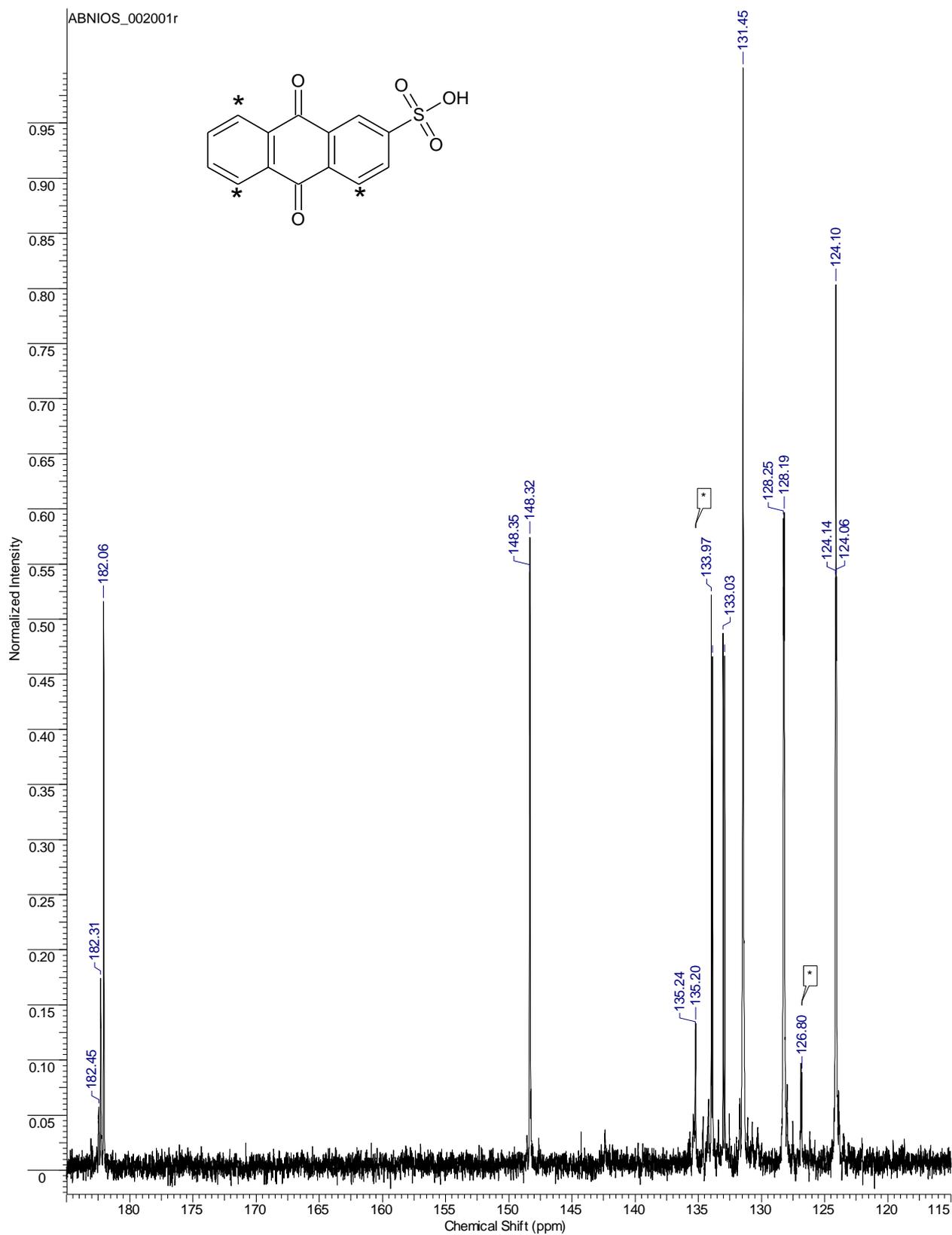


Рисунок 5 – ^{13}C ЯМР спектр продуктів сульфорування антрахінона
(образец АВN10S)

Содержание AQS среди продуктов сульфирования недостаточно для наблюдения сигналов всех углеродных ядер. Однако сигналы двух групп атомов углерода AQS с близкими химическими сдвигами различимы (рис.5). Таким образом, можно сделать вывод о том, что после образования AQS в результате моносulfирования антрахинона следует повторное сульфирование, приводящее почти к равному количеству изомеров 2,6-AQDS и 2,7-AQDS с незначительным преобладанием последнего. Данное обстоятельство согласуется с несколько меньшей электронной плотностью в положении 6 по сравнению с положением 7 для AQS, вызванной проявлением мезомерного эффекта уже имеющейся сульфогруппы.

Приложение В

Экспертное заключение

о проведении лабораторных испытаний
испытательной ячейки антрахинон-броматной батареи

«04» октября 2022 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председатель	Руководитель отдела Энергетических решений	А.А. Усенко
и члены комиссии:	Ведущий инженер отдела Энергетических решений	Д.О. Штарев
	Менеджер по продукту отдела Энергетических решений	А.А. Кирюшкин

составила настоящее заключение о нижеследующем:

1. Основание: Договор № 31.05-Д-1.1-3721/2021 от 26 июля 2021 г. на выполнение научно-исследовательских работ, заключенный между Обществом с ограниченной ответственностью «Инэнерджи» (Заказчик) и федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (Исполнитель)

2. Объект испытания: испытательная ячейка антрахинон-броматной батареи. Ячейка изготовлена и представлена для проведения настоящих испытаний научным коллективом в составе: Абунаева Л.З., Антипов А.Е., Пичугов Р.Д. и Локтионов П.А.

3. Цель испытания: Оценка величины удельной мощности антрахинон-бромной проточной батареи в целях подтверждения теоретических предсказаний относительно перспектив использования указанной батареи в качестве нового химического источника тока, описанных коллективом авторов и освещенных в научной периодике (см., например, работу Abunaeva L., Kartashova N., Karpenko K., Chikin D., Verakso D., Loktionov P., Pichugov R., Vereshchagin A., Petrov M., Antipov A. Successful Charge – Discharge Experiments of Anthraquinone-Bromate Flow Battery : First Report // Energies. 2022. Vol. 15. P. 7967. и другие работы авторов)

4. Дата начала испытания: 04.10.2022

5. Дата окончания испытания: 04.10.2022

6. Место проведения испытания: отдел Энергетических решений ООО «Инэнерджи»

7. Конструкция испытательной ячейки:

В качестве электролитов использовались бромсодержащий электролит катодной полуячейки 1 М раствор LiBrO₃ (ООО "ПрофСнаб", Санкт-Петербург, Россия) и электролит анодной полуячейки на основе AQDS (ООО "Химреактив", Москва, Россия). В обеих полуячейках использовали фоновый электролит H₂SO₄ различных концентраций (3 М для анодной полуячейки и 1 М для катодной полуячейки). Электролит на основе бромата лития

дополнительно предварительно не подготавливали. Электролит на основе AQDS заряжали в отдельном МЭБ с H_2 до полного восстановления AQDS до $0,8 M AQDSH_2$, чтобы использовать его в экспериментах. Для экспериментов использовали мембрану Nafion 211 (Chemours Company, Wilmington, DE, USA). Растворы готовили на деионизированной воде.

Мембранно-электродный блок ячейки площадью 2 см^2 испытательной ячейки антрахинон-броматной батареи представлен на рисунке 1. Цифрой 1 обозначены титановые торцевые пластины; 2 – уплотнительные прокладки из фторкаучука Viton (DuPont, Вилмингтон, США); 3, 5 и 6 – слои прессованной графитовой фольги с трехмерными проточными полями, (ГК «Унихимтек», Климовск, Россия); 4 – токоприемники из медной фольги (Грандметалл, Москва, Россия); 7 – электроды из углеродной бумаги SGL 39AA (SGL Carbon, Висбаден, Германия) в фторкаучуке Viton; 8 – протонообменная мембрана.

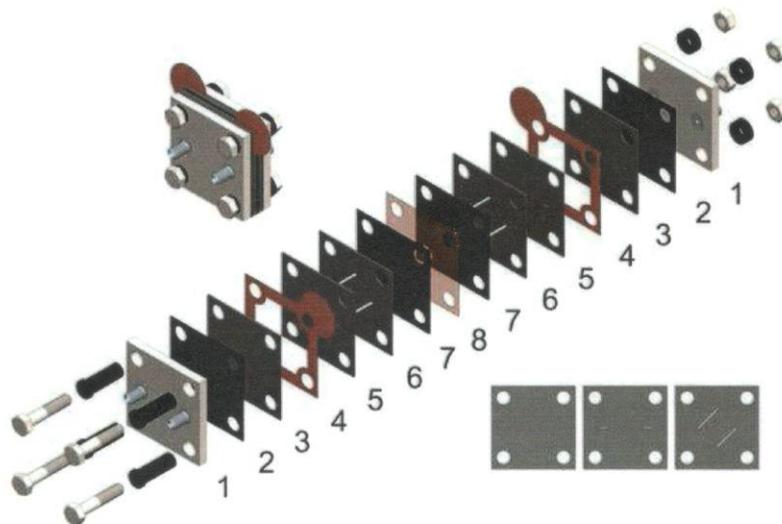


Рис. 1 – Конструкция антрахинон-броматной ячейки.

Листовой материал на основе терморасширенного графита «Графлекс» (ГК «Унихимтек», Климовск, Россия) толщиной $1,0 \text{ мм}$ – разрезали с помощью иттербиевого лазера с длиной волны 1 мкм мощностью 20 Вт на листы, формировавшие проточные поля и каналы для подачи жидкости и газа в испытательной ячейке. После резки листы были уплотнены с помощью пресса Carver с приложением кратковременного (30 секунд) усилия в $200 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Листы, формирующие проточные поля, мембрана, прокладки из изолирующих материалов Viton® и Teflon®, а также электроды были зажаты концевыми пластинами из алюминиевого сплава. Электролит в системе перекачивали через трубки сечением $1/8 \text{ дюйма}$, изготовленные из перфторалкоксиалканов (ПФА) с использованием Луефтингов, прикрепленных к испытательной ячейке.

8. Средства проведения испытания:

Потенциостаты P-45X и P-200X («Элинс», Россия) использовались для контроля параметров электрохимической испытательной ячейки. Шприцевой и перистальтический насосы LSP04-1A и BT300-2J (Longerpump, PRC, Китай) использовались для подачи электролита в испытательную ячейку. Стенд Hydrogenics FCATS G-50 (Hydrogenics, Брюссель, Бельгия) использовался для обеспечения потока водорода при зарядении

электролита AQDS.

9. Условия проведения испытания:

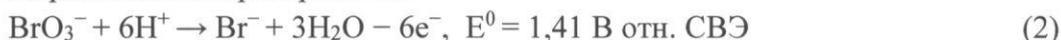
Проводили экспериментальное измерение вольт-амперных и ватт-амперных характеристик антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100% для указанных ниже электрохимических процессов.

Катодная сторона антрахинон-броматной системы описывается стандартной реакцией окисления водорода и сопровождается гомогенной реакцией электровосстановления бромат-аниона до брома по известному автокаталитическому механизму EC", в то время как на аноде протекает классическая реакция восстановления/окисления AQDS:

на катоде:



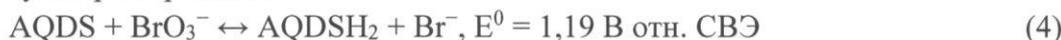
в прикатодном пространстве:



на аноде:



суммарная реакция:



В ходе измерений наблюдали стабильную величину снимаемого тока с незначительными случайными флуктуациями вокруг среднего значения.

10. Результаты испытания:

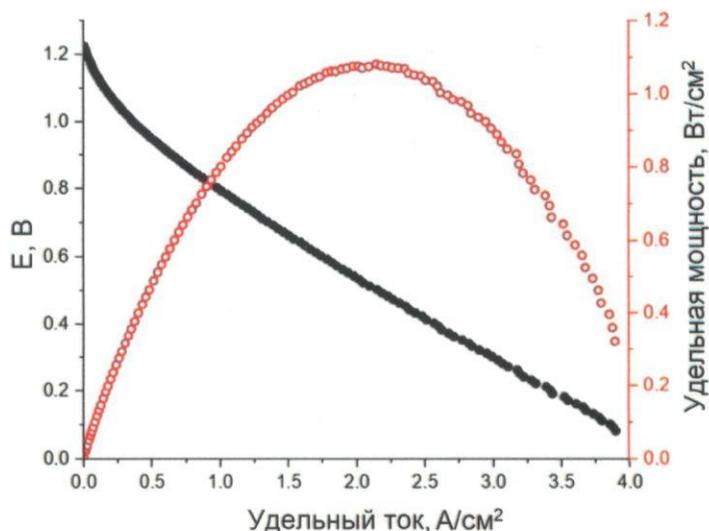


Рис. 2 – Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100%, скорость прокачки электролита 100 мл/мин. Измерения при температуре 50°C.

11. Заключение

- Авторами предложена испытательная ячейка антрахинон-броматной батареи,

сочетающей в себе преимущества антрахинон-бромных редокс-батарей и гибридных водородно-броматных проточных батарей. Антрахинон-2,7-дисульфокислота представляет интерес как перспективный органический электролит для анодной стороны благодаря своей высокой растворимости, быстрой кинетике электродных реакций и подходящим окислительно-восстановительным потенциалам в сочетании с высокой химической стабильностью в ходе окислительно-восстановительных реакций. Броматы лития или натрия в качестве электролитов катодной стороны обеспечивают аномально высокую плотность тока разряда порядка $\sim A \text{ см}^{-2}$ благодаря известному автокаталитическому механизму ЕС". Объединив эти две системы, авторы представили мембранно-электродный блок новой антрахинон-броматной проточной батареи, которая показала удельную мощность $1,08 \text{ Вт см}^{-2}$ и плотность энергии $16,1 \text{ Вт ч л}^{-1}$.

- Следует отметить потенциальный экономический эффект (до 40% снижения стоимости электролита по сравнению с аналогичной системой, использующей чистые коммерческие реагенты) от использования антрахинон-броматной системы в силу возможности приготовления электролитов из доступного сырья: из олеума и антрахинона в случае электролита анодной полужайки и бромата кальция и гидроксида лития в случае электролита катодной полужайки.
- Установлено, что дальнейшая оптимизация системы может значительно улучшить представленные показатели.

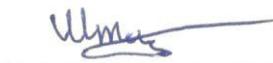
Председатель

комиссии

Члены комиссии



А.А. Усенко



Д.О. Штарев



А.А. Кирюшкин

Подписи членов комиссии заверяю
Директор по персоналу ООО «Инэнерджи»



04.10.2022г.
Н.В. Смирнова