

На правах рукописи



**Антипова Лилия Захаровна**

**Неочищенная смесь сульфопроизводных антрахинона как основа  
доступных энергоемких неголитов для проточных химических  
источников тока**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва  
2024**

Работа выполнена в научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока» (НОЛ ЭМХИТ) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: **Антипов Анатолий Евгеньевич**  
доктор химических наук, доцент, профессор  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Козадеров Олег Александрович**  
доктор химических наук, доцент,  
заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный университет»

**Беленов Сергей Валерьевич**  
кандидат химических наук, ведущий научный  
сотрудник химического факультета ФГАОУ ВО  
«Южный федеральный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

Защита диссертации состоится 18 июня 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Проточные редокс-батареи (ПРБ) предоставляют эффективные и гибкие решения в области накопления и передачи энергии, подходят для ее хранения в крупных объемах и могут выступать в качестве буферов для сглаживания неравномерного характера генерации и потребления электричества. Ключевое преимущество этих устройств – возможность независимого масштабирования энергоемкости и мощности. К их недостаткам можно отнести ограниченную плотность хранимой энергии, зависимость от использования ресурсоемких материалов и сложности в управлении при частой смене режимов нагрузки.

В настоящее время 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, что ограничивает их коммерческое применение.

Одной из перспективных систем, использующих органический электролит, является антрахинон-бромная проточная батарея: основным компонентом ее неголита (анолита) является 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/AQDSH<sub>2</sub>. Однако в представленных в литературе образцах батарей использовалась чистая 2,7-AQDS, получение которой является сложным многоступенчатым и дорогостоящим процессом, включающим стадии выделения из реакционной смеси и очистки. Одновременно известен недорогой способ получения смеси сульфопроизводных антрахинона путем сульфирования антрахинона олеумом, но такой продукт реакции как электролит проточной батареи ранее не рассматривался.

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.

Исследования выполнены 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.

**Степень разработанности темы исследования.** Разработка органических растворов относится к направлению преодоления ограничений классических проточных редокс-батарей. 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 электролита сернокислый раствор 9,10-антрахинон-2,7-дисульфокислоты (2,7-AQDS). Дальнейшие работы в этой области были направлены на развитие антрахинон-бромной концепции – решение проблем 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), рассмотрены возможности замены 2,7-AQDS на другие сульфокислоты антрахинона.

Другими научными группами (P.Mazúr, A.Khataee, W.Lee, A.Permatasari, G.Park) было осуществлено изучение поведения в электролите сульфопроизводных антрахинона, получаемых попутно с 2,7-AQDS - соединений 2,6-AQDS и 2-AQS, предложена концепция использования электролитов с различным значением pH, оценена химическая стабильность органических компонентов в ходе редокс-превращений. 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 анолит а проточной батареи (разрядная мощность, удельные токи, эффективности).

**Целью** работы является 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.

**В рамках поставленной цели необходимо было решить задачи:**

- 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  $335 \text{ мВ/см}^2$  относительно  $320 \text{ мВт/см}^2$  (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 Вт/см<sup>2</sup> 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. При этом в качестве смеси сульфопроизводных, используемых для приготовления неолита, 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).

Также в работе представлен подход к подавлению образования хингидронного комплекса в органическом неолите, отрицательно влияющего на гидродинамические свойства, 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 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 методы органического синтеза для получения смеси сульфопроизводных антрахинона, аналитической химии для ее характеристики (ЯМР-спектроскопия, титрование, спектрофотометрия в УФ и видимой областях спектра), электрохимические методы для проведения качественного и количественного анализа целевых электрохимических процессов (кулонометрия, поляризационные и циклические заряд-разрядные испытания, циклическая вольтамперометрия, симметричные циклические испытания, синхронные спектроэлектрохимические испытания, импедансная спектроскопия).

#### **Основные 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 pDADMAS.
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.

#### **Степень достоверности 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 соискателя** в работу 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), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «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).

### **Публикации**

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.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 128 стр., содержит 44 иллюстрации, 6 таблиц и 86 библиографических наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** приводятся краткие обоснования актуальности настоящего диссертационного исследования; формулируется его научная новизна, а также практическая и теоретическая значимость; представлены цель работы, ее основные задачи и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор литературы, посвященной проточным редокс-батареям различных типов, их основным достоинствам и недостаткам, представлены причины бурного развития данной технологии. Особое внимание уделяется органическим проточным редокс-батареям и органическим веществам, подходящим для получения электролитов. Рассмотрены такие классы органических электроактивных соединений как виологены, ТЕМРО и его производные, полиэлектролиты, хиноны. Подробно показана эволюция применения хинонов и перспективность использования соединений антрахинона, а также современное состояние исследований в области электролитов на основе этих соединений: в частности, рассмотрена антрахинон-бромная проточная батарея и используемые в



ней сульфопроизводные антрахинона. На основании изученных литературных источников сделан вывод о проведении отдельных исследований в качестве электроактивных компонентов преимущественно сульфопроизводных антрахинона в чистом виде, получаемых в производстве дорогостоящим путем выделения из синтетической смеси, содержащей несколько производных. При этом отмечено отсутствие исследований в качестве электролита непосредственно смесей сульфопроизводных антрахинона, несмотря на возможность их синтеза простым методом сульфирования антрахинона олеумом. Также в главе рассмотрена гибридная водородно-броматная батарея и выдвинуто предположение, что замена бром-содержащего электролита в антрахинон-бромной батарее на броматный может многократно увеличить показатели энергетической емкости и мощности и одновременно решить проблему токсичности молекулярного брома.

**Во второй главе** описана методика синтеза электролита, содержащего смесь сульфопроизводных антрахинона, заключающаяся в сульфировании антрахинона олеумом. Так как в качестве образцов для сопоставления различных параметров электролитов были выбраны растворы с содержанием одной чистой производной, то приведены методики приготовления контрольных электролитов из коммерческого сырья. Представлены методы оценки состава электролитов, концентрации входящих в них компонентов и их химической стабильности, такие как ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), окислительно-восстановительное титрование, кулонометрия, спектрофотометрия и симметричное циклирование. Описана процедура проведения циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке, позволяющей оценить электрохимическое поведение растворов. Также подробно представлено строение экспериментальных проточных батарей, в особенности, конструкции мембранно-электродных блоков; указаны отличия в установках для различных серий измерений, составы и объемы используемых электролитов. Описаны методики измерения ключевых показателей опытных проточных батарей: напряжения разомкнутой цепи, внутреннего сопротивления разрядной ячейки, поляризационных кривых, эффективностей по заряду, напряжению и энергии, коэффициента использования и коэффициента удержания емкости электролита.

**В третьей главе** определены характеристики синтезированного электролита и его электрохимическое поведение в сопоставлении с контрольными электролитами.

В зависимости от условий проведения сульфирования антрахинона олеумом, таких как концентрация исходных реагентов, температура и время выдержки, внесение различных добавок, возможно получение смесей с различным соотношением таких сульфопроизводных, как 2,7-дисульфокислота антрахинона (2,7-AQDS), 2,6-дисульфокислота антрахинона (2,6-AQDS) и моносulfокислота антрахинона (2-AQS). Помимо целевых продуктов реакции в смеси также содержится непрореагировавший остаток антрахинона, растворенный в

слабоцентрированной серной кислоте. Качественный и количественный состав смесей определялся такими методами, как ЯМР-спектроскопия, кислотно-основное титрование и кулонометрия. Дополнительно подтверждение выявленного состава производилось регистрацией спектров поглощения в оптическом и ближнем УФ диапазонах. Для исследований в лабораторном образце экспериментальной батареи была отобрана смесь с небольшим преобладанием 2,7-AQDS: 0,19 М 2,7-AQDS, 0,16 М 2,6-AQDS и 0,02 М AQS в 2,18 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 1).

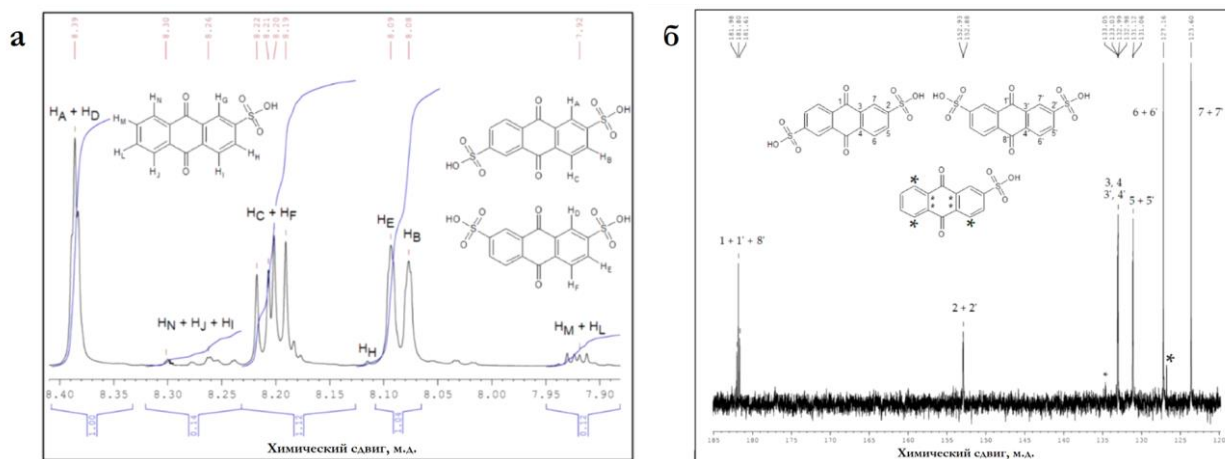


Рисунок 1 – Спектры ЯМР смеси сульфопроизводных: а - <sup>1</sup>H (500 МГц, D<sub>2</sub>O); б - <sup>13</sup>C (126 МГц, D<sub>2</sub>O)

Окислительно-восстановительное поведение смеси, в составе которой преобладает 2,7-AQDS практически идентично окислительно-восстановительному поведению чистой 2,7-AQDS и описывается парой симметричных и обратимых окислительно-восстановительных пиков с E<sub>1/2</sub>~0,02 В отн. ХСЭ, наблюдаемых на вольтамперограмме при скорости развертки 50 мВ/с и соответствующих паре AQDS/AQDSH<sub>2</sub>. При увеличении скорости развертки пик восстановления уширяется, пик окисления претерпевает расщепление на два пика, что указывает на существование кинетических ограничений ввиду наличия нескольких сульфопроизводных в составе (рис.2), также происходит значительное увеличению разности потенциалов и уменьшение отношения токов катодного и анодного пиков.

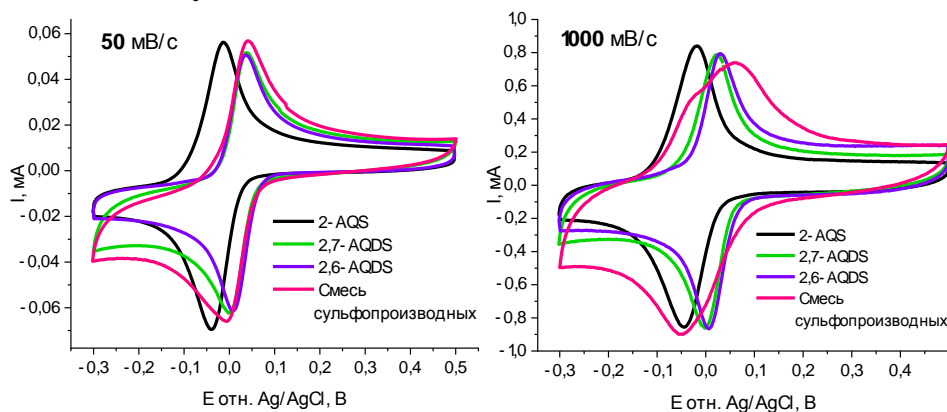


Рисунок 2 – Вольтамперограммы 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 2-AQS и смеси сульфопроизводных при различных скоростях развертки. Общая концентрация производных 1 мМ, фоновый электролит 1 М серная кислота

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.3 (а)).

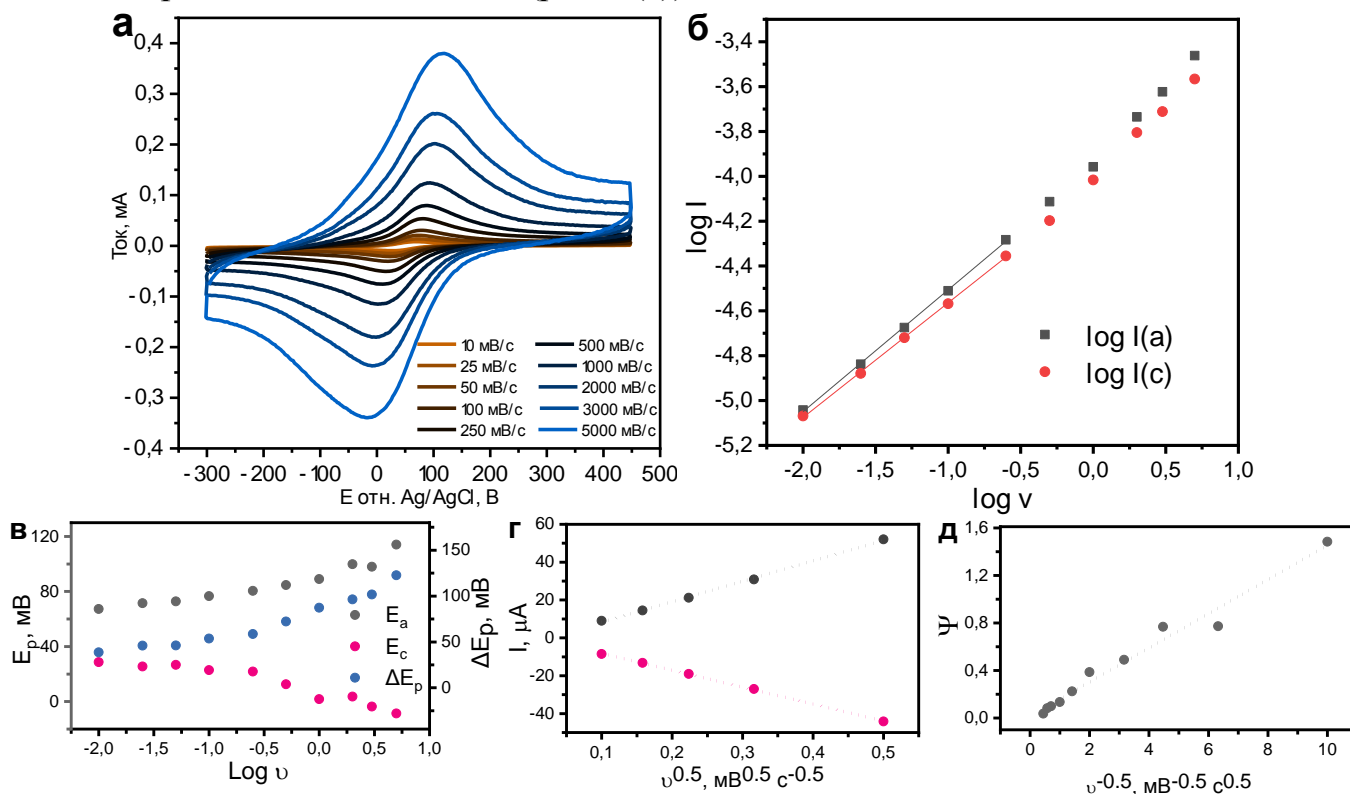


Рисунок 3 – Вольтамперограммы синтезированной смеси в расширенном диапазоне скоростей развертки (а); Зависимость логарифма тока анодных и катодных пиков от логарифма скорости развертки (б); Потенциалы пиков и разность между пиками при различных скоростях развертки (в); Зависимость тока пиков от квадратного корня из скорости развертки (г); Зависимость  $\psi$  от обратного квадратного корня из скорости развертки (д)

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/AQDSH<sub>2</sub> и согласуется с литературными данными. 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. Также в диапазоне скоростей развертки 10-250 мВ/с зависимость логарифма токов анодных и катодных пиков от логарифма скорости развертки имеет коэффициент наклона 0,5, что указывает на ограничение тока массопереносом (рис. 3 б). Следовательно, наклон линейной зависимости  $I_p(v^{-0.5})$  в указанном диапазоне скоростей развертки (рис. 3 в) позволяет определить коэффициент диффузии носителей заряда в растворе с помощью уравнения Шевчика:

$$I_p = 2.69 * 10^5 n^{1.5} AC \sqrt{n \nu} \quad (1)$$

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

Для анализируемой смеси коэффициент диффузии равен  $1,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/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 2), являющейся безразмерной величиной, связанной с расстоянием между пиками согласно уравнению 3:

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

$$\psi = \frac{-0.6288 + 0.0021 \Delta E_p}{1 - 0.0017 \Delta E_p} \quad (3)$$

где  $\alpha$  – 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 ( $8,31$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>),  $T$  – температура в К (298 К).

Коэффициент диффузии как изомеров, так и смеси (табл. 1) колеблется от  $1,7 \cdot 10^{-7}$  до  $8,9 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, причем наиболее высокие значения показывает 2-AQS. Ранее Перматасари и др. оценили 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в то время как Парк и др. сообщают о  $D$  ровно  $2,0 \cdot 10^{-7}$  для 2,7-AQDS в 3М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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.

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. 1 - 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 <sup>2</sup> /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

Окислительно-восстановительная стабильность синтезированного электролита была определена методом симметричного циклирования, заключающегося в использовании в обеих полужайках одного и того же электролита, заряженного наполовину, что позволяет избежать влияние кроссовера. Электролит, прошедший 45 циклов заряда-разряда, продемонстрировал низкую скорость падения емкости равную 0,015%/цикл.

Таким образом, синтезированный электролит с преобладанием в составе 2,7-AQDS характеризуется достаточно высокой химической стабильностью и электрохимическим поведением, схожим с поведением чистой 2,7-AQDS, но имеющим некоторые кинетические ограничения, вызванные присутствием в составе нескольких изомеров, а также образованием различных межмолекулярных комплексов.

**В четвертой главе** изучено поведение электролита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона в качестве анолита опытной антрахинон-бромной проточной батарее, а также первично оценена возможность перехода от бром-содержащего католита к броматному для снижения отрицательного влияния образующегося в ходе эксплуатации устройства молекулярного брома.

Оценка синтезированного анолита проводилась путем сравнения характеристик двух лабораторных образцов проточных батарей – контрольной, использующей анолит на основе коммерческой 2,7-AQDS (0,4 М 2,7-AQDS в 2,2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), и экспериментальной, использующей синтезированный анолит. Обе батареи включали мембранно-электродные блоки идентичного строения и использовали одинаковые объемы электролитов – 25 мл неголита и 50 посолита (католита). Посолитом выступал бром-содержащий раствор в составе 0,5 М Br<sub>2</sub>/3,5 М HBr. Разрядная емкость посолита намеренно взята избыточной для предотвращения выделения коррозионно-активного молекулярного брома даже в случае, когда батарея находится в полностью заряженном состоянии. Перед началом испытаний анолит переводили в полностью заряженную форму в отдельном гибридном мембранно-электродном блоке в потенциостатическом режиме при +0,5 В относительно газообразного водорода.

В качестве мембран использовались протон-проводящие полимеры на основе

перфторсульфоновой кислоты Nafion 211 (25 мкм), Nafion 117 (183 мкм) (Chemours Company, Уилмингтон, США) и GP-IEM-103 (75 мкм) (Liaoning Grepalofu NewEnergy Co., Ltd., Китай), при этом Nafion 117 использовался только в циклических испытаниях для снижения скорости кроссовера. Внутреннее сопротивление ячеек с разными мембранами, оцененное методом импедансной спектроскопии, составило 0,40 и 0,25 Ом·см<sup>2</sup> для GP-IEM-103 и Nafion 211 соответственно.

Форма проточных полей (конструкционных элементов мембранно-электродного блока, обеспечивающих подведение электролита к электроду, его равномерное и эффективное его смачивание) для экспериментальных ячеек выбрана таким образом, чтобы при предпочтительных скоростях прокачки электролита (порядка 100 мл/мин) достигалась наибольшая производительность. Таким образом, в ячейках использовалось поле проточного (EPL) типа.

Поляризационные кривые батареи с синтезированным неголитом при малых плотностях тока имеют область активационных потерь (особенно при высоких степенях заряда батареи), при этом остальная часть зависимости определяется омическими потерями и для батареи с разными степенями заряда величина разрядного сопротивления не имеет существенных отличий (рис. 4). Фундаментальным отличием 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/см<sup>2</sup> при плотности тока 1200 мА/см<sup>2</sup>. Общая концентрация сульфопроизводных в использованной смеси составляет 0,36 моль/л, при этом известно, что мощность исследуемой батареи может быть еще дополнительно значительно увеличена за счет увеличения концентрации электроактивных компонентов в смеси.

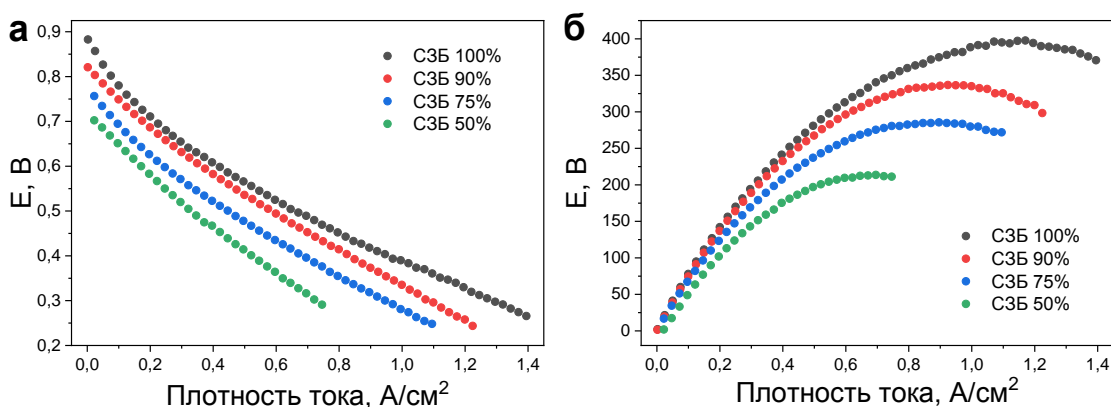


Рисунок 4 – Вольт-амперные (а) и ватт-амперные (б) характеристики антрахинон-бромной проточной батареи при степенях заряда от 50 до 100%. В качестве мембраны используется Nafion 211, геометрия поля – проточная, анолит – синтезированная смесь сульфопроизводных

При помощи модернизированной конструкции мембранно-электродного блока с капилляром Луггина были получены также поляризационные кривые с одновременной регистрацией электродного потенциала. Разрядное сопротивление отрицательного электрода (где используется синтезированный неголит значительно превосходит разрядное сопротивление положительного электрода (где используется бромный посолит): полученные значения составляют 0,80 и 0,28 Ом·см<sup>2</sup> соответственно, соответствующие перенапряжения рассчитаны с использованием электродного потенциала, оцененного при условии постоянного напряжения разомкнутой цепи (рис. 5).

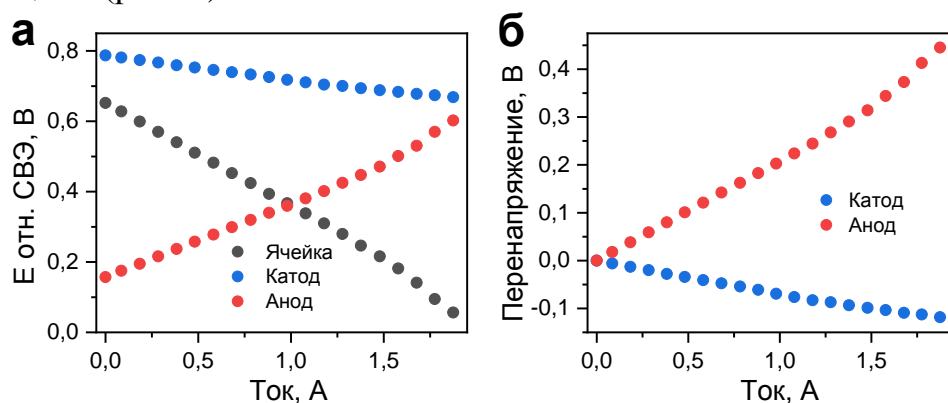


Рисунок 5 – Потенциалы катода, анода и напряжение (а) и соответствующие перенапряжения (б) ячейки антрахинон-бромной батареи с анолитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, полями проточного типа, скоростью прокачки электролита 100 мл/мин, степенью заряда батареи 100%. Электродный материал – углеродный войлок Sigracell GFD 4.6

Анализ приведенных выше зависимостей позволяет определить отдельные вклады потерь мощности положительного и отрицательного электродов, а также остаточной составляющей, которые в основном связаны с внутренним сопротивлением ячейки. Установлено, что ключевую роль среди всех потерь мощности играют потери отрицательного электрода.

Сравнение поляризационных кривых опытной и контрольной батарей демонстрирует более высокую удельную разрядную мощность ячейки, использующей в качестве анолита чистый 2,7-AQDS; при степени заряда батареи 50% она составляет 250 мВт/см<sup>2</sup> относительно 194 мВт/см<sup>2</sup> для батареи с синтезированным электролитом, что 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·см<sup>2</sup> соответственно. Однако измерение и анализ зависимости напряжения разомкнутой цепи от степени заряда батареи демонстрирует, что на качественном уровне характер кривых 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. Однако на количественном уровне различия существенные, так как описанное поведение кривых для экспериментальной батареи проявляется значительно быстрее при изменении степени заряда батареи, чем для контрольной, что 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: 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. Разница в удельной мощности контрольной и экспериментальной батарей с увеличением степени заряда батареи постепенно исчезает: при степени заряда 90% разрядная мощность опытной батареи даже несколько выше по сравнению с батареей, работающей на чистой 2,7-AQDS: 335 относительно 320 мВт/см<sup>2</sup> (рис. 6).

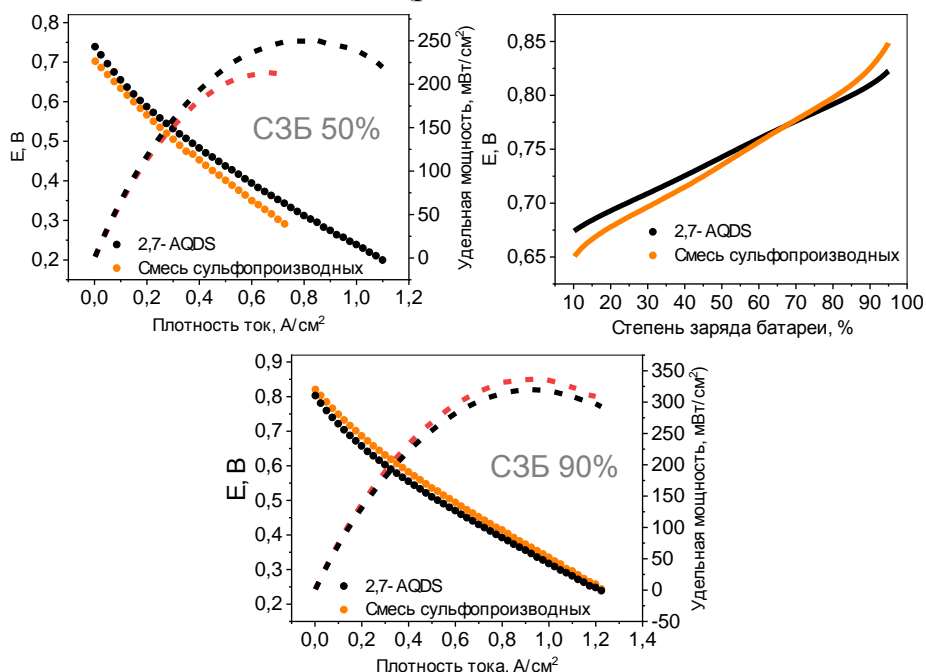


Рисунок 6 – Вольт-амперные (точки) и ватт-амперные (штрих) характеристики при различных СЗБ, зависимость напряжения разомкнутой цепи от СЗБ антрахинон-бромных батарей, использующих в качестве электролитов чистую 2,7-AQDS (0,4 М в 2,2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и синтезированную смесь сульфопроизводных антрахинона. В составе ячейки использованы мембрана Nafion 211, поле проточного типа; скорость прокачки электролита 100 мл/мин

Циклические испытания в течение 10 циклов при удельном токе 0,1-0,2 А/см<sup>2</sup> показали, что основные числовые характеристики экспериментальной антрахинон-бромной батареи, работающей на синтезированном неголите сопоставимы с результатами контрольной батареи, работающей на чистой 2,7-AQDS, несмотря на снижение некоторых показателей в начале эксперимента, объясняющееся использованием тонкой мембраны Nafion 211 (25 мкм) и усилением эффекта



ионного дисбаланса между электролитами из-за большей продолжительности каждого цикла при меньшей плотности тока (табл. 2).

Табл. 2 - Ключевые характеристики циклирования при постоянном токе 0,1/0,2 А/см<sup>2</sup> антрахинон-бромной батареи, использующей в качестве анолита смеси сульфопроизводных или чистый 2,7-AQDS. В ячейках использованы мембраны Nafion 211 и Nafion 217. Все значения указаны для 10-го цикла.

Критерий, %	Смесь сульфопроизводных		2,7-AQDS
	Nafion 211 (плотность тока 0.1 А/см <sup>2</sup> )	Nafion 117 (плотность тока 0.2 А/см <sup>2</sup> )	Nafion 211 (плотность тока 0.1 А/см <sup>2</sup> )
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

Таким образом, после 10 циклов испытания при постоянном токе 100 мА/см<sup>2</sup> продемонстрированы степень сохранения емкости электролита 99,8%, глубина использования емкости электролита 90,7%, КПД 65,7%. При этом замена Nafion 211 на Nafion 117 (изменение толщины мембраны с 25 мкм до 183 мкм, увеличивается общее сопротивление ячейки и, соответственно, снижается разрядная мощность) и увеличение плотности тока до 200 мА/см<sup>2</sup> приводит к увеличению кулоновской эффективности батареи, работающей на синтезированной смеси, до 98-99% (табл. 3), а глубина использования и степень сохранения емкости электролита остаются на том же уровне, что и до изменений.

Дополнительно был опробован переход от бром-содержащего посолита к броматному (т.е. переход от антрахинон-бромной батареи к антрахинон-броматной) с целью снижения негативного воздействия образующегося при работе антрахинон-бромной батареи молекулярного брома на органический электролит и конструкцию батареи, значительного увеличения емкости посолита за счет изменения механизма реакции с электровосстановления чистого брома на автокаталитическое восстановление бромата по ЕС"-механизму, а также снижения стоимости посолита (так как бромат-содержащий электролит возможно приготовить из доступных недорогих реагентов).

Эксперимент проводился с использованием контрольного неолита из коммерческого сырья в ячейках с конструкцией, аналогичной представленной ранее, но дополненной нагревательными элементами, использованными для дополнительного повышения производительности системы, и посолитом на основе бромата лития и серной кислоты. Внутреннее сопротивление ячейки составило 0,44 Ом/см<sup>2</sup> при

использовании в качестве мембраны GP-IEM-103 (75 мкм) и  $0,19 \text{ Ом/см}^2$  при переходе к тонкой мембране Nafion 211.

На поляризационных кривых, полученных для конфигурации разрядной ячейки с мембраной GP-IEM-103 (75 мкм) при комнатной температуре, можно отметить небольшую область активационных потерь при токах ниже  $10 \text{ мА/см}^2$ , однако большая часть зависимости линейная и определяется омическими потерями. Максимальная разрядная мощность была зафиксирована на отметке  $0,37 \text{ Вт/см}^2$  при плотности тока  $2 \text{ А/см}^2$  (рис. 7 а). Уменьшение толщины мембраны (до 25 мкм, Nafion 211) и повышение рабочей температуры электролитов привело к изменению распределения долей различных видов потерь – из-за снижения роли омических потерь стали более явными активационные, а нагревание электролитов привело к снижению напряжения разомкнутой цепи (рис. 7 б). В результате была зафиксирована максимальная удельная мощность равная  $1,08 \text{ Вт/см}^2$  (ранее в литературе были продемонстрированы результаты на уровне только  $1 \text{ Вт/см}^2$ )

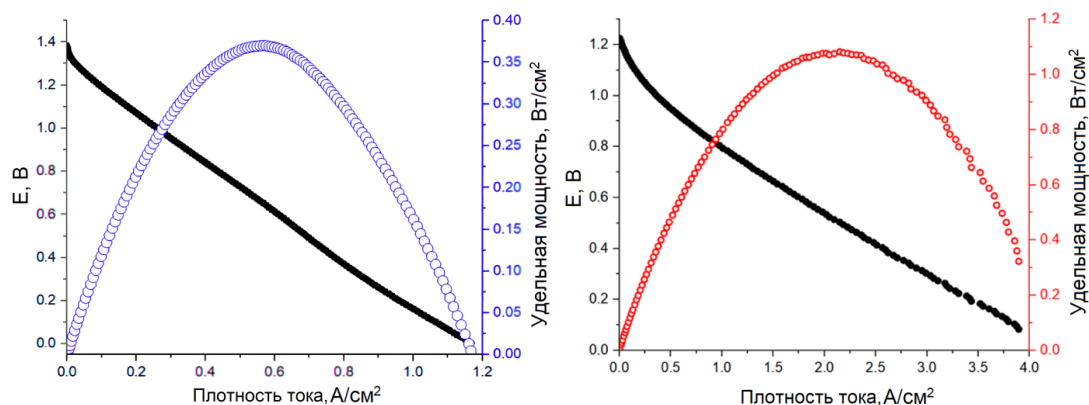


Рисунок 7 – Вольт-амперные и ватт-амперные характеристики антрахинон-броматной батареи при степени заряда 100%; катодит –  $1 \text{ М LiBrO}_3$  в  $6 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , анолит –  $0,8 \text{ М AQDSH}_2$  в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , объем каждого электролита 10 мл, проточный тип поля, скорость прокачки электролита 100 мл/мин. Мембрана GP-IEM-103, измерения при температуре  $25^\circ\text{C}$  (а); мембрана Nafion 211, измерения при температуре  $50^\circ\text{C}$  (б)

Циклические испытания, проведенные с использованием толстой мембраны Nafion 117 при плотности тока  $0,05 \text{ А/см}^2$  и комнатной температуре, демонстрируют разрядную емкость  $0,29 \text{ А}\cdot\text{ч}$ , что соответствует 67% от теоретически доступных  $0,43 \text{ А}\cdot\text{ч}$ , удельную емкость -  $14,5 \text{ А}\cdot\text{ч/л}$ ,  $16,1 \text{ Вт}\cdot\text{ч/л}$ . При этом анализ кривых второго цикла эксперимента (т.е. первого полного цикла) обнаруживает ступенчатый рост в области  $0,07 \text{ А}\cdot\text{ч}$  на кривой заряда, характерный для аналогичных зависимостей системы бром-вода, который объясняется электроокислением бромид-аниона в бромат-анион. 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 (рис. 8).

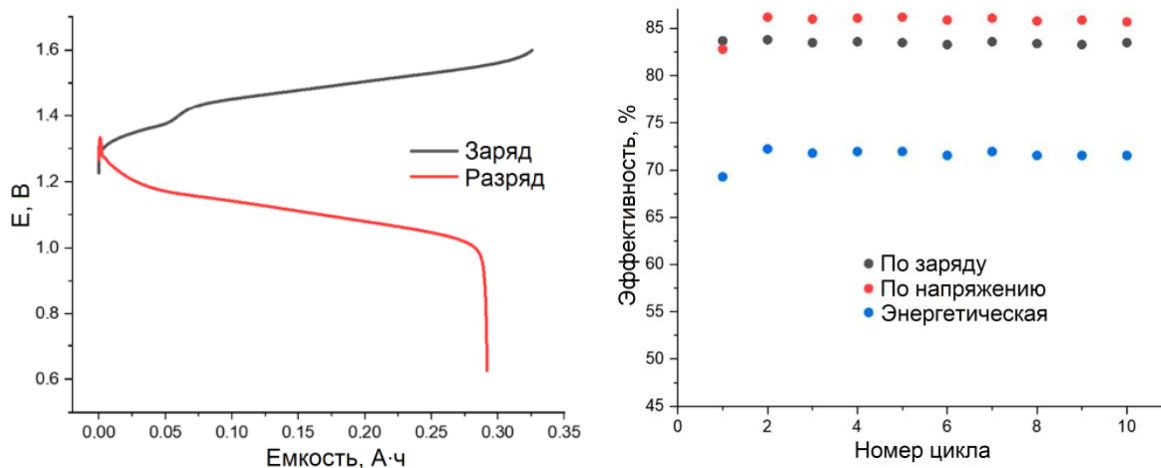


Рисунок 8 – Кривые заряда-разряда для второго цикла и эффективности антрахинон-броматной батареи, использующей в качестве электролитов по 10 мл 1 М LiBrO<sub>3</sub> в 6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,8 М AQDSH<sub>2</sub> в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Накладываемая плотность тока 50 мА/см<sup>2</sup>, диапазон напряжений 0,6-1,6 В, расход электролита 100 мл/мин. В составе ячейки использована мембрана Nafion 117

В пятой главе представлены первоначальные данные об оптимизации состава анолит а путем введения добавки, подавляющей негативный процесс образования хингидронного комплекса между окисленной и восстановленной формами AQDS.

Для оценки зависимости состава конечной синтетической смеси от параметров сульфирования антрахинона олеумом был проведен 31 вариант синтеза, в результате чего было установлено, что имеют влияние такие параметры, как температура и время выдержки, концентрация исходных реагентов и внесение различных добавок.

При промежуточных степенях заряда батареи проявляется одно из отрицательных качеств сульфопроизводных антрахинона – склонность к образованию хингидронных комплексов между AQDS и AQDSH<sub>2</sub>, присутствующих в электролите одновременно. В результате снижается разрядная емкость, уменьшается константа скорости гетерогенного переноса заряда редокс-реакции и увеличивается вязкость неолита, вызывающая повышение затрат энергии на подачу электролитов через ПРБ. Предложен способ нивелирования данного эффекта за счет макромолекулярного инжиниринга: ведение в неолит неэлектроактивных поликатионов pDADMAC приводит к образованию ионного комплекса pDADMAC/AQDS и за счет этого значительно снижает образование хингидронных комплексов AQDS/AQDSH<sub>2</sub>, что заметно по результатам спектроэлектрохимических измерений (рис. 9). Рассмотрены растворы с молярным соотношением pDADMAC/AQDS: 12/10, 18/10, 65/10, 135/10, 3.

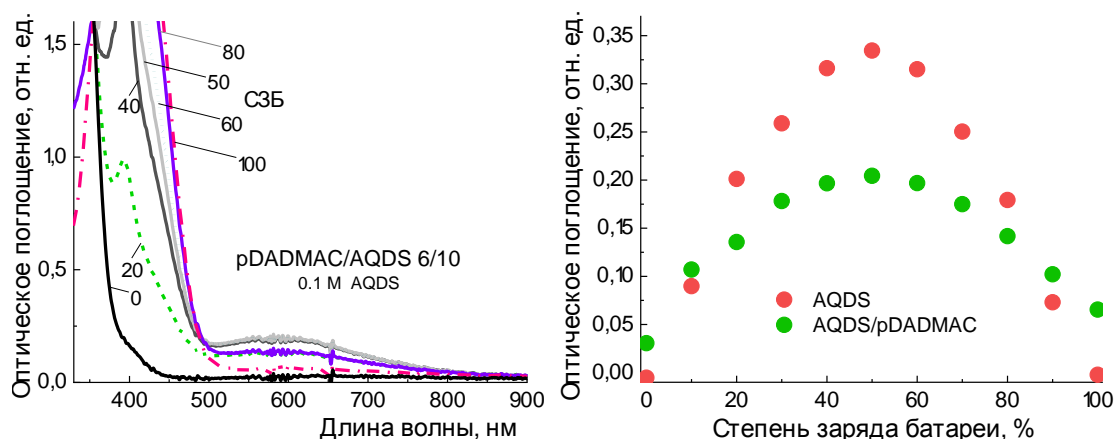


Рисунок 9 – Спектры поглощения неголита при различных степенях заряда антрахинон-бромной батареи составом pDADMAC/AQDS (слева) и оптическая плотность на длине волны 600 нм для неголита (справа)

Электрохимическое поведение функционализированного электролита проявляется в квазиобратимом характере реакций и значительных кинетических ограничениях смеси pDADMAC/AQDS, на что указывает расположение пиков на циклических вольтамперограммах. С повышением скорости развертки расстояние между пиками увеличивается, 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. (рис. 10).

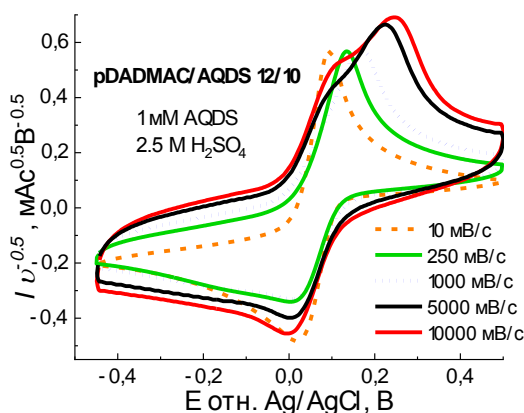


Рисунок 10 - Циклические вольтамперограммы смеси pDADMAC/AQDS в фоновом электролите 2.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, нормированные на  $\sqrt{v}$

Повышение относительного содержания pDADMAC в смеси редокс-отклик системы при  $v = 10$  мВ/с меняется только незначительно: на кривой остается пара редокс-пиков, соответствующих превращениям AQDS/AQDSH<sub>2</sub> и единственным изменением является увеличение расстояния между пиками с повышением доли pDADMAC (рис. 11 а). 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-пиков: соответствующую свободной AQDS и превращениям, связанным с pDADMAC. В смесях с избытком pDADMAC присутствует только одна пара редокс-пиков, так как содержание свободного

AQDS в них, определяемое исключительным равновесием химической реакции ассоциации и диссоциации комплексов, пренебрежимо мало (рис. 11 б).

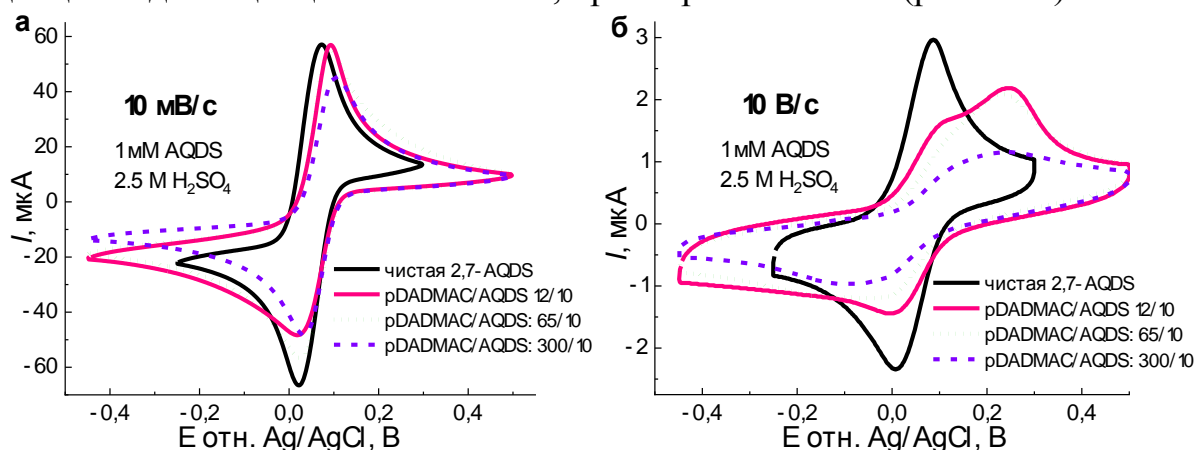


Рисунок 11 - Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS при скоростях развертки 10 мВ/с и 10 В/с. Концентрация AQDS во всех смесях составляет 1 мМ, фоновый электролит 2.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

На поляризационных кривых выделяется протяженная область омического контроля, а также небольшие области активационных (малые плотности тока) и диффузионных (большие плотности тока) потерь. Основной вклад в отличия между разрядными сопротивлениями АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS при степени заряда батареи 100% вносит сопротивление переноса заряда (рис. 12 а). При этом при степени заряда батареи 50% эти величины практически сравниваются (рис. 12 б).

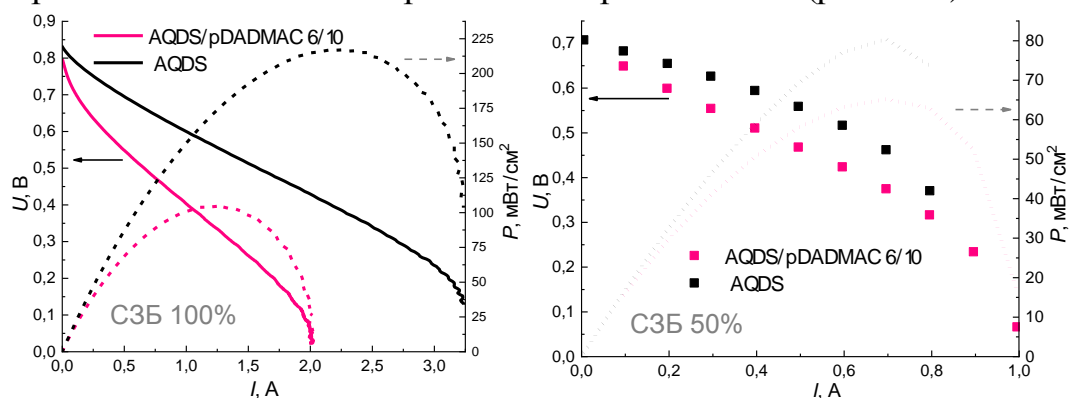


Рисунок 12 - Поляризационные кривые для антрахинон-бромных батарей при степени заряда 100% и 50%, использующих в качестве анолит а AQDS 0.1 М и pDADMAC/AQDS (0.1 М AQDS, молярное соотношение 6/10)

Эффективность по заряду для функционализированного электролита почти не отличается от эталонной и составляет около 90% из-за использования тонкой мембраны Nafion 211, возрастающего осмотического дисбаланса между анолитом и католитом и использования сравнительно малых плотностей тока. Вольтаическая и энергетическая эффективности увеличиваются с введением полиэлектролита в состав анолита.

В приложении представлены данные о составе смесей сульфопроизводных антрахинона, полученных варьированием параметров синтеза, данные ЯМР-

спектроскопии, а также независимое экспертное заключение об успешном проведении лабораторных испытаний испытательной ячейки антрахинон-броматной батареи в ООО «ИнЭнерджи» – организации, являющейся признанным лидером в РФ в области создания химических источников тока на основе проточных редокс-батарей.

### **Заключение**

Проведенное исследование показало принципиальную возможность использования электролита на основе смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемого простым методом сульфирования антрахинона олеумом и содержащего в своем составе 2,6-AQDS, 2,7-AQDS и 2-AQS в различном соотношении, в качестве неолита антрахинон-бромной проточной батареи. Данная возможность реализуется за счет вариантов получения смесей с преобладанием 2,7-AQDS в составе и схожего электрохимического поведения таких смесей с поведением чистой 2,7-AQDS, наиболее подходящей для использования в антрахинон-бромной батарее. Также показана принципиальная возможность перехода в такой батарее от бром-содержащего электролита к броматному, что потенциально дополнительно увеличивает энергоемкость системы при многократном снижении коррозионного и токсического воздействия образующегося в бром-содержащем электролите молекулярного брома.

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 мВт/см<sup>2</sup> относительно 320 мВт/см<sup>2</sup> 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 неголита 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.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

#### **Статьи в журналах**

1. Pichugov R.D., Konev D.V., Petrov M.M., Antipov A.E., Loktionov P.A., **Abunaeva L.Z. (Antipova L.Z.)**, Usenko A.A., Vorotyntsev M.A. 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.
2. Petrov M.M., Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E., Loktionov P.A., Pichugov R.D., Kartashova N.V., Glazkov A.T., **Abunaeva L.Z. (Antipova L.Z.)**, Andreev V.N., Vorotyntsev M.A. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90, № 6. P. 677–702.
3. Petrov M., Chikin D., **Abunaeva L. (Antipova L.Z.)**, Glazkov A., Pichugov R., Vinyukov A., Levina I., Motyakin M., Mezhev Y., Konev D., Antipov A. Mixture of Anthraquinone Sulfo-Derivatives as an Inexpensive Organic Flow Battery Negolyte: Optimization of Battery Cell // *Membranes (Basel)*. 2022. Vol. 12, № 10. P. 912.
4. Modestov A., Kartashova N., Pichugov R., Petrov M., Antipov A., **Abunaeva L. (Antipova L.Z.)** Bromine Crossover in Operando Analysis of Proton Exchange Membranes in Hydrogen–Bromate Flow Batteries // *Membranes (Basel)*. 2022. Vol. 12, № 8. P. 815.
5. **Abunaeva L. (Antipova L.Z.)** 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.
6. Antipov A., Pichugov R., **Abunaeva L. (Antipova L.Z.)**, Tong Sh., Petrov M., Pustovalova A., Speshilov I., Kartashova N., Loktionov P., Modestov A., Glazkov A. Halogen hybrid flow batteries advances for stationary chemical power sources technologies // *Energies*. 2022. Vol. 15, № 19. P. 7397.
7. 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 анолит проточных редокс-батарей // *Электрохимия*. 2023. Т. 59. № 4. С. 1–12.

#### **Тезисы и статьи в материалах конференций:**

1. **Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.)**, Конструкция мембранно-электродного блока ванадиевой проточной редокс-батареи для тестирования и оптимизации геометрии проточных полей // В сборнике: «Труды 63-ей Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика». Долгопрудный. 2020. С. 240.
2. **Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.)**, Антипов А.Е., Исследование геометрии проточных полей в мембранно-электродном блоке новой конструкции для ванадиевых проточных редокс-батарей // В сборнике: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2021», секция «Химия», Москва, 2021. С. 969.

3. Чикин Д.В., Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.), Глазков А.Т., Петров М.М., Сравнительный анализ редокс-поведения различных сульфопроизводных антрахинона // В сборнике: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов2021», секция «Химия», Москва, 2021. С. 1002.
4. Чикин Д.В., Абунаева Л.З. (Антипова Л.З.), Глазков А.Т., Петров М.М., Редокс-поведение неочищенных смесей продуктов сульфирования антрахинона олеумом: к возможности создания доступного органического анолит а проточных редокс-батарея // В сборнике: Девятая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка, 2022. С. 182-183.

*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.*