

УДК 544.6

ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ НЕГОЛИТ ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ

© 2023 г. М. М. Петров^{а, *}, Д. В. Чикин^а, А. Д. Крючков^б, Л. З. Абунаева^а,
А. Е. Антипов^а, Е. В. Скорб^б

^аНОЛ ЭМХИТ, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^бНОЦ Инфохимии Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: mikepetrov@gmail.com

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

2,7-дисульфокислота антрахинона (AQDS) — это органическое электроактивное соединение, которое, благодаря своим высокой растворимости, а также обратимости и скорости протекающих редокс-реакций, перспективно для изготовления электролитов проточных редокс-батарей и других энергетических применений. Однако его широкое применение на данный момент ограничено — прежде всего из-за склонности к побочным химическим реакциям и образованию хингидронных комплексов между различными редокс-формами молекулы. В работе изучается возможность нейтрализации этих недостатков за счет простого метода функционализации AQDS с введением поликатиона полидиаллилдиметиламмония (pDADMAC). Показано, что в данной смеси образуются ионные комплексы, что приводит к подавлению образования хингидронных соединений. При этом смеси pDADMAC/AQDS сохраняют редокс-активность и могут быть использованы в качестве неголита антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (АБПРБ), а все ключевые характеристики такой батареи оказываются сопоставимы с АБПРБ, использующей чистую AQDS. Для pDADMAC/AQDS с 0.1 М AQDS разрядная мощность при состоянии заряда батареи 100% составляет 105 мВт/см², при 50% — 65 мВт/см², а энергетическая эффективность по итогам 5 заряд-разрядных циклов составляла 57.4%. В перспективе состав ионных комплексов pDADMAC/AQDS может быть оптимизирован так, чтобы сохранить редокс-характеристики и растворимость AQDS и одновременно обеспечить снижение интенсивности побочных химических реакций, в том числе образования хингидронных комплексов.

Ключевые слова: проточная редокс-батарея, органическая проточная редокс-батарея, неголит, антрахинон, сульфопроизводные антрахинона, синхронная спектроскопия электрохимия

DOI: 10.31857/S0424857023040114, **EDN:** AQQIYM

ВВЕДЕНИЕ

Проточные редокс-батареи (ПРБ) — это перспективный вид вторичных химических источников тока, в которых электричество запасается в форме химической энергии связи электроактивных молекул двух электролитов [1]. Их используют для создания накопителей электроэнергии большой емкости, способных работать в узлах энергосетей, чтобы сглаживать дисбаланс между объемами производимой и потребляемой энергии, который в ближайшее время будет увеличиваться в связи с распространением альтернативных источников энергии, для которых характерен нерегулярный характер производства электричества [2]. Существует множество типов проточных батарей, использующих различные электролиты

[3]. Среди них по уровню проработанности особенно выделяются полностью ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ), в которых в качестве электролитов используются соли ванадия в водных растворах кислот. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими ПРБ, но при достигнутом уровне ключевых характеристик их дальнейшее распространение сдерживает высокая цена ванадиевых электролитов, на которые приходится до 50% себестоимости энергоустановки на основе ВПРБ [4].

Один из альтернативных вариантов солям ванадия — различные органические соединения, которые могут быть получены из доступных прекурсоров и теоретически обеспечивают большую плотность хранимой энергии. Благодаря высокой

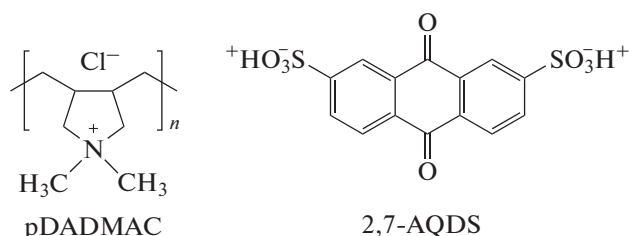


Рис. 1. Химическая структура 2,7-AQDS и pDADMAC.

скорости протекающих редокс-реакций, хорошей растворимости и подходящим редокс-потенциалам, особое внимание среди них занимают различные производные антрахинона, особенно 2,7-дисульфокислота антрахинона (2,7-AQDS, далее в тексте работы это соединение называется также AQDS). В 2014 г. была показана антрахинон-бромная ПРБ (АБПРБ), использующая в качестве неолита сернокислый раствор 2,7-AQDS, а посолита – раствор HBr в воде [5]. Эта батарея демонстрировала удельную мощность 0.6 Вт/см² и высокую величину коэффициента удержания емкости при плотности тока 200 мА/см², что открывало хорошие возможности для ее практического применения в будущем. В последующих работах концепция АБПРБ интенсивно развивалась. Удельная мощность ячейки была повышена до 1 Вт/см² [6], а условия циклических заряд-разрядных испытаний были оптимизированы, так что энергетическая эффективность системы стала составлять 99% [7].

Кроме того, 2,7-AQDS совмещают в составе ПРБ с другими редокс-парами помимо Br⁻/Br₂ [8–10] и исследуют различные производные антрахинона [11], а сам 2,7-AQDS применяют не только в ПРБ, но и в других устройствах – например, топливных элементах, микробных топливных элементах и гибридных накопителях энергии [12–15].

Однако у AQDS есть свои недостатки. Во-первых, многократные редокс-превращения этой молекулы сопровождаются побочными химическими реакциями, приводящими к деградации AQDS и, как следствие, потери разрядной емкости, а также ухудшению других ключевых характеристик [16]. Наибольший вклад вносит реакция диспропорционирования восстановленного AQDSH₂ на исходный AQDS и неэлектроактивный антрон [17]. Во-вторых, молекулы AQDS и AQDSH₂, присутствующие вместе в неолите, при промежуточных состояниях заряда батареи (СЗБ) склонны образовывать хингидронные комплексы, удерживающиеся за счет водородных связей, π–π стэкинга и других нековалентных взаимо-

действий. Формирование этих комплексов приводит к снижению разрядной емкости неолита, уменьшению константы скорости гетерогенного переноса заряда в протекающих редокс-реакциях, а также к увеличению вязкости неолита, что неизбежно вызывает повышение затрат энергии на подачу электролитов через ПРБ [18, 19].

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). С применением подобного подхода уже были изготовлены и испытаны в качестве электролитов ПРБ различные составы: мицеллизированные производные антрахинона [20], микрогели с введенными функциональными группами (2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-ил)оксила ТЕМПО [21], комплексы гость–хозяин на основе солей бипиридиния и циклодекстрина [22], а также редокс-активные коллоиды на основе виологенов, сшитых поли(винилбензилхлорид)ом [23]. Все эти составы обладали ярко выраженными редокс-свойствами, а макромолекулярная функционализация помогала добиться улучшения тех или иных характеристик исходных электроактивных компонентов – например, редокс-стабильности низкомолекулярных органических соединений или их склонности к кроссоверу.

В данной работе продуктивность такого подхода исследуется на примере смесей AQDS и неэлектроактивного полимера pDADMAC. Молекула AQDS является дианионом, а pDADMAC – поликатионом (см. рис. 1), поэтому они могут образовывать между собой ионные комплексы [24], что способно снизить склонность AQDS к побочным химическим реакциям, а также образованию хингидронных комплексов. При этом функционализация AQDS поликатионом может проводиться за счет простого смешивания веществ.

Редокс-поведение полученных смесей охарактеризовано с помощью методов циклической вольтамперометрии, в том числе при различных молярных соотношениях AQDS и pDADMAC. Также они были испытаны в качестве неолита АБПРБ: получены поляризационные кривые при различных СЗБ и проведены циклические заряд-разрядные испытания. Наконец, влияние pDADMAC на интенсивность образования хингидронных комплексов оценена с помощью метода синхронной спектроскопии электрохимии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление электролитов

Для приготовления AQDS в кислой форме через предварительно подготовленную ионообмен-

ную колонку с катионитом КУ-2-8 (“АЗОТ”, Украина) прокачивалась динатриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты (>97.0%, “ТСІ”, Япония), растворенная в дистиллированной воде. После достижения нейтрального pH на выходе полученный раствор упаривался на роторном испарителе до объема нужной концентрации. В качестве фонового электролита использовалась серная кислота (95–98%, “Сигма Тек”, Россия).

Посолит готовился за счет медленного добавления при перемешивании к раствору бромистоводородной кислоты (47–48%, “Вектон”, Россия) навески бромата лития, синтезированного согласно методике [25]. После реакции конпропорционирования получался раствор молекулярного брома Br₂ в бромоводороде HBr.

Для приготовления смесей водный раствор pDADMAC (Sigma Aldrich, США, 20 мас. %, 400–500 kDa, противоион – хлорид-анион) в необходимом количестве прикапывался к серноокислому раствору AQDS при постоянном перешивании на магнитной мешалке. После смешивания растворов образовывалась стабильная коллоидная система, которая не выпадала в осадок в течение как минимум 10 ч. Все электрохимические эксперименты проводились, не менее чем через 4 ч после смешивания. Молярное соотношение pDADMAC/AQDS менялось от эксперимента к эксперименту. При снятии циклических вольтамперограмм (ЦВА) оно составляло 12/10 (концентрация pDADMAC – 2 мг/мл), 18/10 (3 мг/мл), 65/10 (10 мг/мл) 135/10 (20 мг/мл), 3 (40 мг/мл). При использовании в качестве неголита отношение pDADMAC/AQDS равнялось 6/10 (10 мг/мл).

Измерения в трехэлектродной ячейке

Исследование электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии проводилось в стеклянной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре (25°C) в экранированной, во избежание наводок от внешних электромагнитных полей, клетке Фарадея. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод (диск, диаметр 3 мм), вспомогательный электрод выполнен из платины, электрод сравнения Ag/AgCl (нас. KCl). В экспериментах использовался двухкамерный электрод сравнения собственной конструкции: одна камера была заполнена насыщенным раствором KCl, а другая – фоновым электролитом (0.1 М H₂SO₄). Измерение проводилось в инертной среде с использованием линии Шленка. Скорости развертки менялись от 10 мВ/с до 10 В/с.

В экспериментах использовался потенциостат-гальваностат Autolab 302N FRA (Metrohm, Нидерланды).

Испытания антрахинон-бромной проточной батареи

Испытания проводились в мембранно-электродном блоке (МЭБ, далее называется разрядной ячейкой) классической конструкции. В качестве мембраны использовался Nafion 211 (Chemours, США), электродного материала – углеродный войлок GFD 4.6 мм (SGL Carbon, Германия), проточное поле было изготовлено в биполярной графитовой пластине (плотность 1.83 г/см³), тип проточного поля – равнодоступное. Активная площадь ячейки составляла 4 см². Подача электролита осуществлялась с помощью перистальтического насоса Schenchen Pump LabV1 (Китай). 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.

Все измерения проводились в условиях герметичной инертной атмосферы с использованием потенциостата-гальваностата Р-200Х (Элинс, Россия). Первичное заряджение ячейки проводилось в потенциостатическом режиме при наложении 1.3 В. Поляризационные кривые при СЗБ 100% измерялись с помощью линейной развертки потенциала от потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) ячейки, при СЗБ 50% – в гальваностатическом режиме с наложением чередующихся по знаку и возрастающих по модулю плотностей тока. Омическое сопротивление разрядных ячеек оценивалось по высокочастотному участку импеданса. Для проведения измерения электрохимической импеданс-спектроскопии использовался потенциостат-гальваностат Р-45Х (Элинс, Россия).

Циклические заряд-разрядные испытания проводились в гальваностатическом режиме с наложением плотности тока 75 мА/см². Пределы по напряжению – 0 и 1.3 В.

Синхронные спектроскопические измерения

Для проведения экспериментов использовался оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-1024 (Avantes, США) и проточная спектрофотометрическая кювета собственной конструкции [26], установленная в контуре циркуляции неголита непосредственно перед МЭБ. Оптическая длина пути в данной ячейке регулируется с помощью прокладок, изготовленных из тефлона, в данном эксперименте длина пути составляла 200 мкм, в качестве спектра сравнения использовался спектр 2.5 М H₂SO₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ЦВА

Редокс-превращение AQDS/AQDSH₂ в кислых средах характеризуется высокой обратимостью и скоростью, константа гетерогенного переноса заряда $k_s = 7.2 \times 10^{-3}$ см/с [5]. Также редокс-превращение является двухэлектронным и двухпротонным, но вследствие высоких значений k_s и близких стандартных потенциалов различных стадий 2e⁻ и 2H⁺ на ЦВА в широком диапазоне скоростей развертки для изомеров 2,6-AQDS и 2-AQS (они практически идентичны 2,7-AQDS с точки зрения редокс-отклика) присутствует только одна пара редокс-пиков [27].

Для того, чтобы лучше понять, как введение полиэлектролита pDADMAC влияет на редокс-поведение AQDS, а также оценить перспективы использования смеси AQDS/pDADMAC в качестве неголита проточных редокс-батарей, была проведена серия измерений ЦВА при различных молярных соотношениях pDADMAC/AQDS (в диапазоне от 12/10 до 3) и скоростях развертки (от 10 мВ/с до 10 В/с). На рис. 2 приведены вольтамперограммы, полученные для соотношения 12/10, 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. На рис. 2а приведены вольтамперограммы в исходном виде, на рис. 2б — со значениями токов, нормированными на $v^{0.5}$, что позволяет легче визуально проследить эволюцию редокс-отклика при изменении скорости развертки.

На рис. 2б видно, что при $v = 10$ мВ/с на ЦВА 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 (СВЭ) [28]. 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: как видно из рис. 2б, расстояние между редокс-пиками становится еще больше, 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 редокс-поведение AQDS. Для того, чтобы прояснить природу этого эффекта, были проведены эксперименты с варьированием молярного соотношения pDADMAC/AQDS. Циклические вольтамперограммы данных смесей приведены на рис. 3. Необходимо отметить, что ЦВА AQDS были сняты в пределах потенциалов от -0.2 до 0.3 В, в то время как для смесей pDADMAC/AQDS эти пределы 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.

На рис. 3а видно, что с повышением относительного содержания pDADMAC в смеси редокс-отклик системы при $v = 10$ мВ/с меняется только незначительно: на ЦВА остается пара редокс-пиков, соответствующих превращениям AQDS/AQDSH₂, единственное изменение — это увеличение расстояния между пиками с повышением доли pDADMAC. При скорости $v = 10$ В/с картина уже заметно отличается. Здесь для смесей с избытком pDADMAC в пересчете на заряд (кривые 3 и 4) наблюдается только одна пара редокс-пиков с сильно искаженной по сравнению с ЦВА AQDS формой (выраженная асимметрия и уширение пиков, значительное увеличение расстояния между пиками). А на ЦВА смеси с избытком AQDS (кривая 2), как и описано выше, наблюдается две пары редокс-пиков, одна из которых по своему положению практически соответствует пикам чистого AQDS (кривая 1).

Полученные данные указывают на то, что в смесях образуются комплексы между молекулами поликатиона pDADMAC и низкомолекулярного электроактивного дианиона AQDS. Эти соединения 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 [29].

При этом характерная скорость химической реакции такова, что на временных масштабах, за-

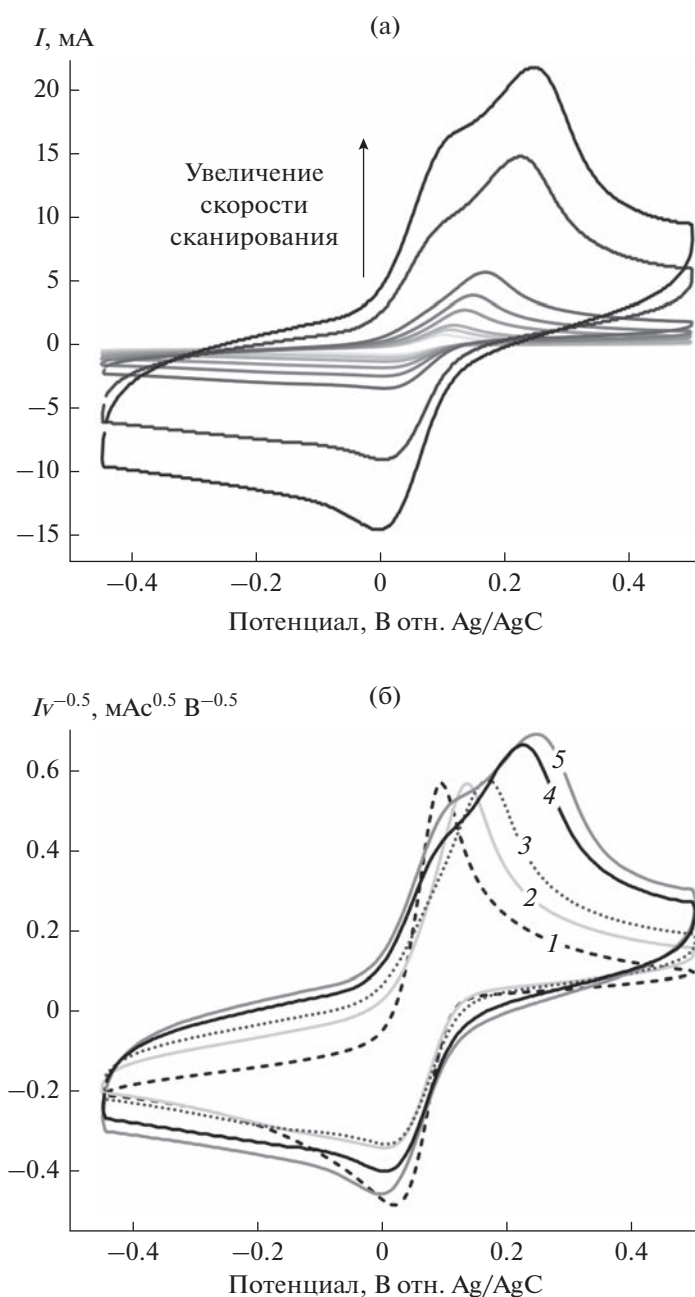


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS (1 mM AQDS, молярное соотношение pDADMAC/AQDS 12/10) в фоновом электролите 2.5 M H₂SO₄. (а) ЦВА для скоростей развертки v : 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 5000 и 10000 мВ/с, (б) ЦВА с силой тока, нормированной на $\sqrt{v}$. Кривые 1 – 10; 2 – 250; 3 – 1000; 4 – 5000; 5 – 10000 мВ/с.

даваемых скоростью развертки 10 мВ/с, CE -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 снятия ЦВА и диссоциации комплексов сравниваются, и на ЦВА смесей с избытком AQDS видно две пары редокс-пиков: одна соответствует редокс-превращениям свободного AQDS, а другая – редокс-превращениям AQDS, связанным с pDADMAC, протекающим по CE -механизму. В смесях же с избытком pDADMAC присутствует только одна пара редокс-пиков, так как содержание свободного AQDS в них, определяемого исключительным

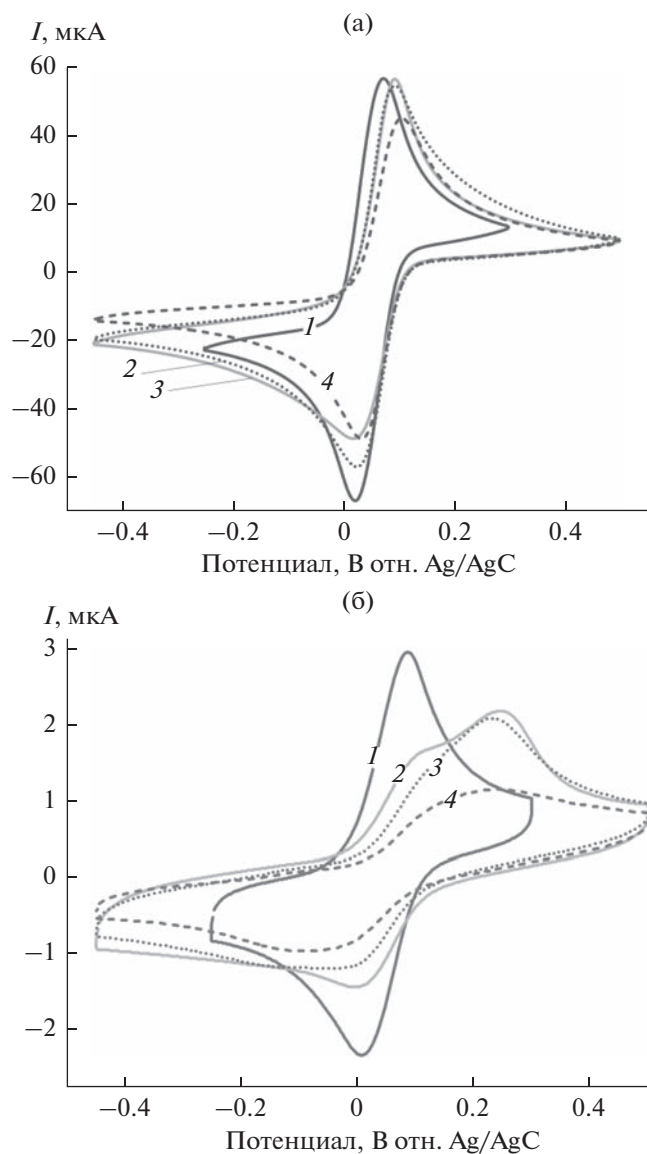


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы pDADMAC/AQDS при скоростях развертки 10 мВ/с (а) и 10 В/с (б). Концентрация AQDS во всех смесях составляет 1 мМ, фоновый электролит 2.5 М H_2SO_4 . Молярное соотношение pDADMAC/AQDS: 1 – чистый AQDS, 2 – pDADMAC/AQDS 12/10, 3 – pDADMAC/AQDS 65/10, 4 – pDADMAC/AQDS 300/10.

равновесием химической реакции ассоциации и диссоциации комплексов, пренебрежимо мало.

Испытание АБПРБ.

Синхронная спектроскопия

Таким образом, данные ЦВА указывают на то, что введение pDADMAC в систему приводит к образованию комплексных соединений AQDS и pDADMAC, сохраняющих электроактивные свойства. При этом наиболее заметны изменения для

пииков окисления – это может говорить о том, что образование ионных комплексов с pDADMAC происходит более интенсивно для восстановленной формы AQDSH_2 . Для того, чтобы подтвердить образование комплексов, мы провели синхронные спектроскопические эксперименты. Сернистый раствор AQDS/pDADMAC потенциостатически восстанавливался до полного превращения AQDS в AQDSH_2 , а параллельно фиксировались оптические спектры поглощения раствора. Данный эксперимент проводился в разрядной ячейке АБПРБ и, по существу, представлял собой процесс начальной зарядки АБПРБ перед дальнейшими испытаниями. На рис. 4 представлены полученные данные.

Спектры поглощения, представленные на рис. 4а, в общем виде соответствуют смеси AQDS и AQDSH_2 . У AQDS характерные пики поглощения находятся на длине волны 260 и 325 нм, у восстановленного AQDSH_2 – 270 и 390 нм [30]. 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. 4а для состояния заряда батареи 20 (~20% молекул AQDS восстановлены до AQDSH_2) еще виден небольшой пик в области 390 нм, соответствующий как раз AQDSH_2 , а для СЗБ в интервале от 40 до 100% в области 490 нм явно наблюдается изобестическая точка, также характерная для сосуществования в растворе AQDS и AQDSH_2 .

Наиболее характерный участок спектров – это широкий пик поглощения в области 600 нм, который соответствует хингидронному комплексу, образуемому между молекулами AQDS и AQDSH_2 [31]. 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. 4б). Такое поведение совпадает с ожидаемой зависимостью, так как ни AQDS, ни AQDSH_2 практически не поглощают на длине волны 600 нм, а максимальная концентрация стехиометрического хингидронного комплекса как раз должна достигаться при СЗБ 50%, когда $[\text{AQDS}] \sim [\text{AQDSH}_2]$.

Для неголита, содержащего 0.1 М AQDS, коэффициент поглощения на длине волны 600 нм $A_{600} = 0.32$ отн. ед. Используя коэффициент молярной экстинкции из работы [32] ($\epsilon_{600} = 650 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$), можно оценить концентрацию хингидронного комплекса $[\text{AQDS}/\text{AQDSH}_2] = 25 \text{ мМ}$. В аналогичном эксперименте со смесью pDADMAC/AQDS характерный вид зависимости A_{600} (СЗБ) не претер-

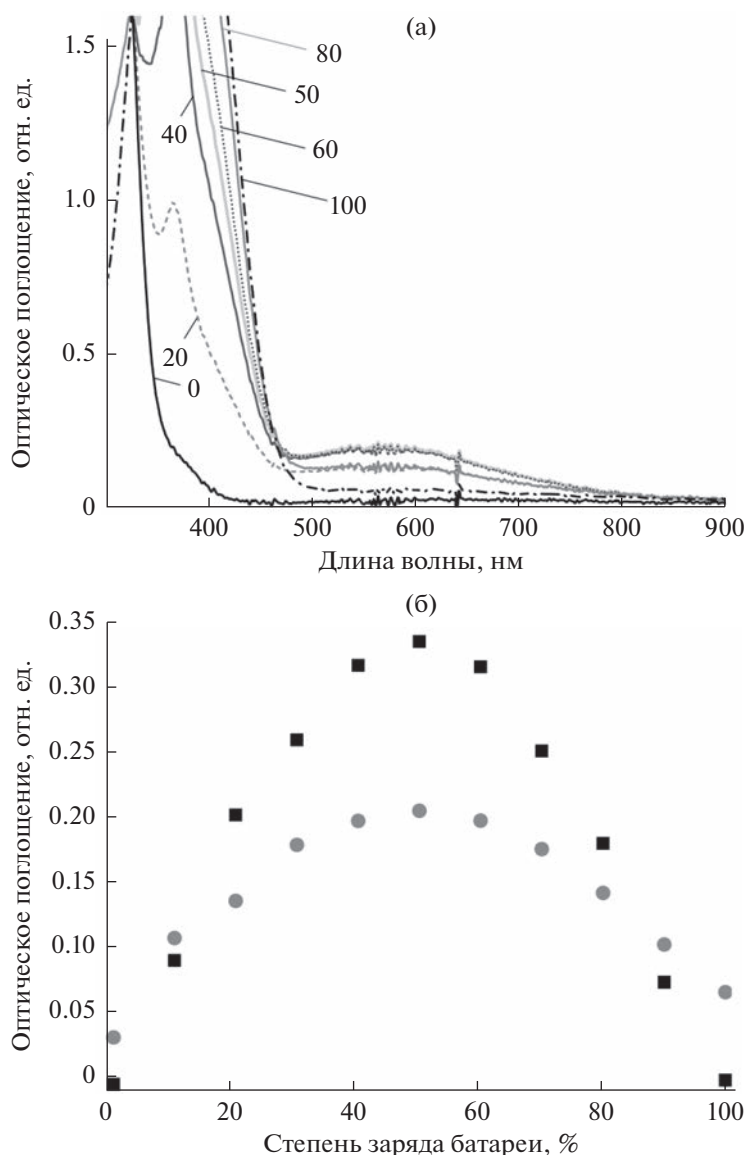


Рис. 4. Результаты спектроэлектрохимических измерений. (а) Спектры поглощения неголита составом pDADMAC/AQDS (молярное соотношение 6/10; концентрация AQDS 0.1 М) при различных СЗБ АБПРБ. (б) Оптическая плотность на длине волны 600 нм при различных СЗБ для неголита: черный – 0.1 М AQDS, серый – pDADMAC/AQDS (молярное соотношение 6/10; концентрация AQDS 0.1 М).

пел каких-либо существенных изменений, однако максимальное значение оптического поглощения упало до 0.20 отн. ед., что уже соответствует $[AQDS/AQDSH_2] = 15 \text{ mM}$. 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 [24], требует дополнительных исследований, однако о его появлении независимо свидетельствуют данные ЦВА и синхронной спектроэлектрохимии. Поэтому в следующих экспериментах мы оценивали перспективы использования смесей pDADMAC/AQDS в качестве неголита АБПРБ. Для этого использовался состав с молярным соотношением pDADMAC/AQDS, в котором, по данным ЦВА, были не столь заметны

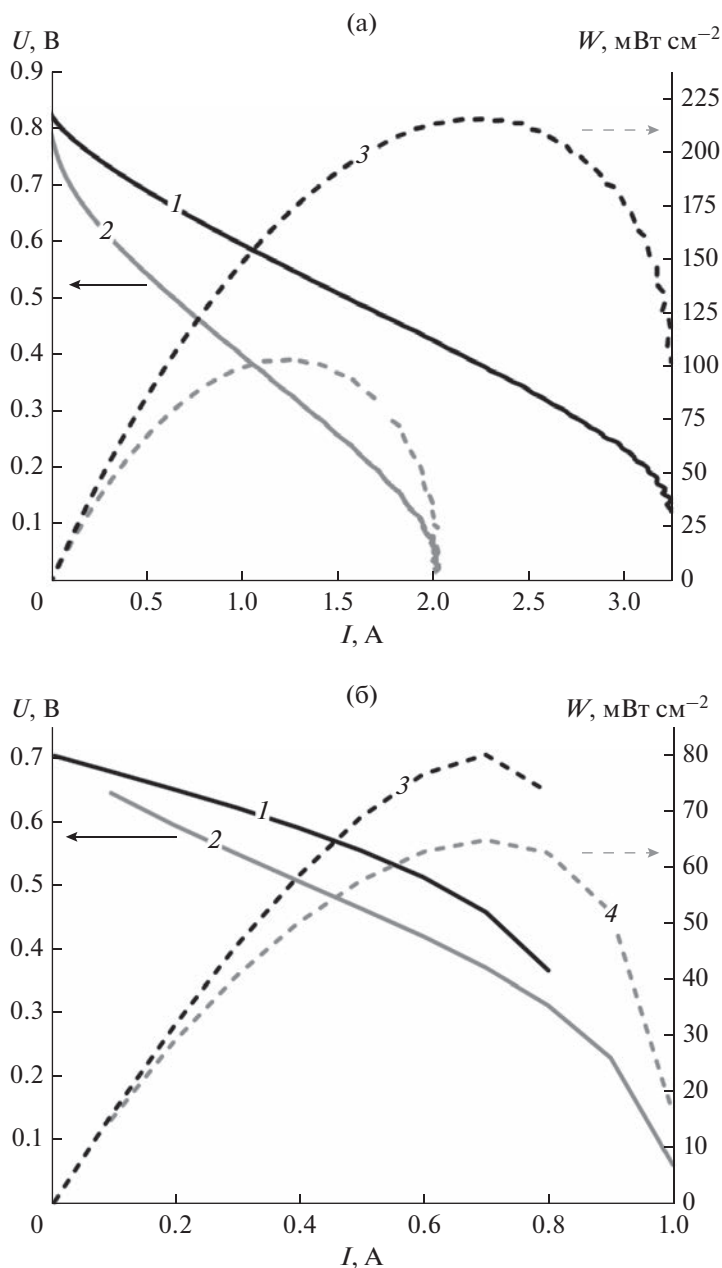


Рис. 5. Поляризационные кривые для АБПРБ, использующих в качестве неолита: 1, 3 – AQDS 0.1 М; 2, 4 – рDADMAC/AQDS (0.1 М AQDS, молярное соотношение 6/10). Сплошными линиями показаны ВАХ, пунктиром – зависимости мощности от силы тока. СЗБ батареи: (а) 100, (б) 50%.

кинетические ограничения, но тем не менее наблюдался эффект подавления образования хингидронных комплексов (рDADMAC/AQDS 12/10).

Испытание АБПРБ. Поляризационные кривые

На рис. 5а представлены вольт-амперные и мощностные характеристики при СЗБ 100 для АБПРБ, использующих в качестве неолита как чистый AQDS, так и смесь рDADMAC/AQDS. На поляризационных кривых видна протяженная область омического контроля, а также небольшие

области, в которых доминируют активационные (малые плотности тока) и диффузионные потери (большие плотности тока). Из угла наклона поляризационных кривых на линейном участке можно оценить разрядное сопротивление ячейки, которое для AQDS и рDADMAC/AQDS составляет 0.67 и 1.12 Ом/см² соответственно. При этом собственное омическое сопротивление ячейки, которое оценивалось с помощью метода электрохимической импеданс-спектроскопии перед началом дальнейших экспериментов, не менялось с использованием различных неолитов и состав-

ляло около 0.40 Ом/см^2 . Таким образом, основной вклад в отличия между разрядными сопротивлениями АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS вносит сопротивление, связанное с процессом переноса заряда.

Как видно, удельная разрядная мощность при СЗБ 100 ячеек, использующих в качестве неголита AQDS и AQDS/pDADMAC, значительно отличается и составляет 217 и 105 мВт/см^2 . При этом потенциал разомкнутой цепи (ПРЦ) ячеек практически идентичен и составляет около 0.8 В . Поэтому 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 2, а также в возросшем разрядном сопротивлении ячейки.

Однако при СЗБ 50 картина меняется. Разрядные сопротивления ячеек, оцениваемые из угла наклона линейного участка омического контроля, становятся ближе друг к другу: 1.55 и 1.73 Ом/см^2 для АБПРБ с AQDS и pDADMAC/AQDS в качестве неголита соответственно. Почти трехкратное возрастание разрядного сопротивления в случае AQDS по сравнению с цифрами для СЗБ 100 объясняется образованием хингидронного комплекса, протекание редокс-реакций в котором замедлено — его концентрация, как сказано выше, максимальна при СЗБ 50. Поскольку в смеси pDADMAC/AQDS образование хингидронного комплекса подавлено за счет формирования ионного комплекса, то для данной ПРБ различия между разрядными сопротивлениями при СЗБ 100 и СЗБ 50 получаются не столь радикальными. В результате также почти нивелируются различия между разрядными мощностями ячеек с различными неголитами — они составляют 80 и 63 мВт/см^2 для AQDS и pDADMAC/AQDS соответственно. Кроме того, для неголита с добавлением полиэлектролита pDADMAC при СЗБ 50 повышается ПРЦ, что также служит причиной сближения удельных мощностей. Последнее может объясняться тем, что протекание реакции образования хингидронного комплекса влияет на потенциал анодной полуячейки АБПРБ, и поэтому ее подавление после добавления pDADMAC должно отражаться на ПРЦ всей разрядной ячейки.

Таким образом, мы показали, что, с точки зрения удельных мощностей, смесь pDADMAC/AQDS может использоваться в качестве неголита АБПРБ, несмотря на значительные кинетические ограничения для протекающих редокс-реакций, установленные выше. Следующим этапом проверки работоспособности данного состава было проведение циклических заряд-разрядных испытаний.

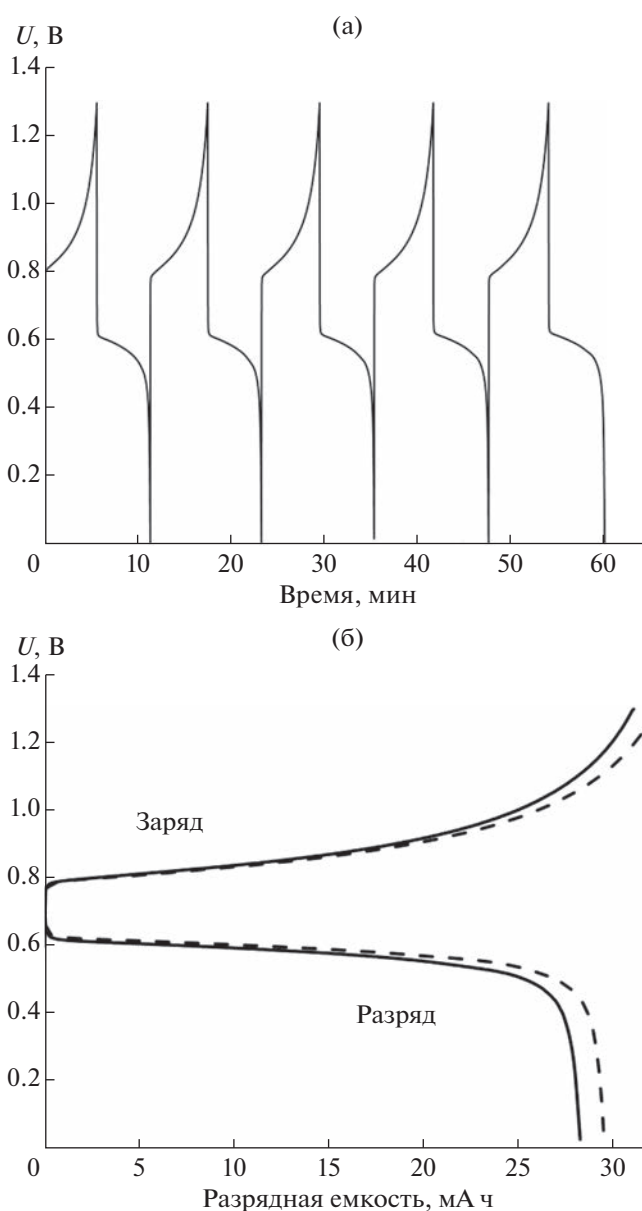


Рис. 6. (а) Зависимость потенциала от времени и (б) заряд-разрядные кривые, построенные для второго (сплошная линия) и пятого (пунктирная линия) циклов заряд-разрядных испытаний АБПРБ, использующей в качестве неголита pDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 M AQDS).

Циклические заряд-разрядные испытания АБПРБ

На рис. 6 представлены результаты циклических заряд-разрядных испытаний АБПРБ, использующей в качестве неголита смесь pDADMAC/AQDS того же состава, что и при снятии поляризационных кривых (0.1 M AQDS , pDADMAC/AQDS = 6). На рис. 6а показаны 5 заряд-разрядных циклов, а на рис. 6б — разрядные кривые для второго и пятого цикла отдельно. Видно, что разрядные кри-

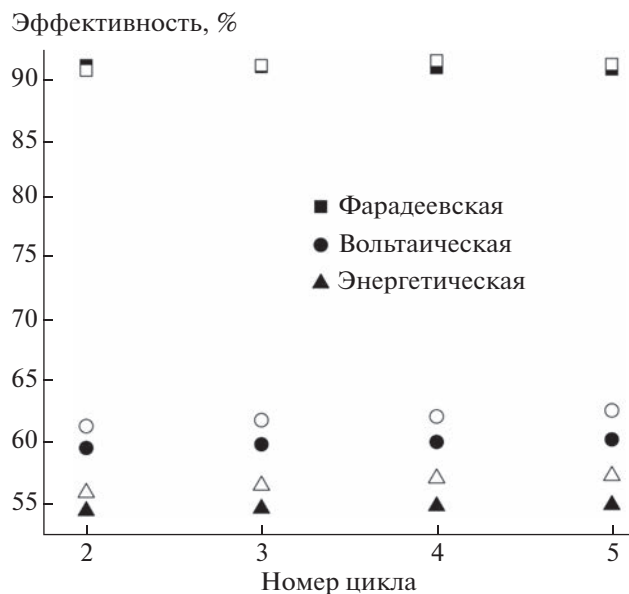


Рис. 7. Значения фарадеевской, вольтаической и энергетической эффективностей для различных циклов заряд-разрядных испытаний АБПРБ. Сплошными фигурами показаны данные для 0.1 M AQDS, полыми — pDADMAC/AQDS 6/10 (0.1 M AQDS).

вые несильно меняются от цикла к циклу. Более того, разрядная емкость даже увеличивается от цикла к циклу. Однако, даже после прохождения пяти циклов глубина использования электролита составляет только 60.4%. Для сравнения, для АБПРБ, использующей в качестве неголита чистый AQDS, аналогичная величина после пяти циклов заряд-разрядных испытаний равняется 92.2%. Такое отличие в величине глубины использования электролита хорошо коррелирует с описанным выше увеличением разрядного сопротивления ячейки после введения в электролит pDADMAC. Такие различия могут объясняться в первую очередь возросшим разрядным сопротивлением системы, упомянутым выше, 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 [32].

На рис. 7 показаны величины эффективностей (фарадеевской, вольтаической и энергетической), оцененные по результатам проведения заряд-разрядных испытаний для АБПРБ, использующих в качестве неголита как чистый AQDS, так и смесь pDADMAC/AQDS. Видно, что фарадеевские эффективности обеих ячеек практически не отличаются друг от друга и составляют около 90%. Это меньше, чем фарадеевская эффективность аналогичных АБПРБ, описанных в литературе [7, 33], что определяется прежде всего малой

толщиной мембраны Nafion 211, провоцирующей более интенсивный кроссовер бромсодержащих молекул из посолита в неголит [34], 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 АБПРБ увеличиваются с введением полиэлектролита в состав неголита. Например, энергетическая эффективность АБПРБ 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 вольтаической и, как следствие, энергетической эффективности. Во-вторых, увеличение этих эффективностей может дополнительно объясняться подавлением комплексообразования в системе, вызванным введением pDADMAC, так как, к примеру, значение термодинамической константы образования хингидронного комплекса заметно влияет на ПРЦ ячейки и, как следствие, ее вольтаическую эффективность тоже.

Таким образом, результаты заряд-разрядных испытаний дополнительно подтверждают, что смесь pDADMAC/AQDS может использоваться в качестве неголита ПРБ, в частности АБПРБ. Однако для увеличения доступной разрядной емкости необходима корректировка заряд-разрядного напряжения (например, пределов по напряжению). Вопрос химической стабильности электроактивных молекул AQDS, которая может увеличиваться с образованием ионных комплексов AQDS с pDADMAC, требует дополнительного изучения. По приведенным данным коэффициент удержания емкости на масштабах пяти заряд-разрядных циклов превышает 100%, что указывает на исключительную редокс-стабильность системы. Однако эта величина может измениться при корректировке режимов циклирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе оценены перспективы улучшения редокс-активных свойств AQDS за счет простой методики его функционализации с использованием поликатиона pDADMAC. Получены смеси

pDADMAC/AQDS различного состава и изучено их редокс-поведение. 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. По данным спектроскопических экспериментов установлено, что введение pDADMAC подавляет образование хингидронных комплексов между AQDS и его восстановленной формой AQDSH₂. Их максимальная концентрация для молярного соотношения pDADMAC/AQDS 6/10 уменьшается в 1.6 раз.

Также на примере смеси pDADMAC/AQDS с молярным соотношением 6/10 показано, что они могут быть использованы в качестве неголита АБПРБ. Все ключевые характеристики данной проточной батареи сопоставлены с аналогичной АБПРБ, использующей чистый AQDS такой же концентрации. Удельная мощность при СЗБ 100 для pDADMAC/AQDS и AQDS составила 105 и 217 мВт/см² соответственно, что объясняется возросшим разрядным сопротивлением ячейки pDADMAC/AQDS из-за осложненного характера протекания редокс-реакций. При СЗБ 50 разрядные мощности ячеек практически сравниваются — они составляют уже 80 и 65 мВт/см² — такое сближение мощностей может объясняться подавлением образования хингидронных комплексов, что влияет на общий потенциал ячейки. Фарадеевские эффективности обеих практически идентичны и составляют около 90%. Вольтаическая и энергетическая эффективности улучшаются с образованием ионных комплексов: для чистого AQDS они составляли 60.4 и 55% соответственно, а для pDADMAC/AQDS — уже 62.8 и 57.4%.

Таким образом, было показано, что при функционализации AQDS поликатионом pDADMAC сохраняется возможность использования данных смесей в качестве неголита, а снижение концентрации хингидронного комплекса, а также незначительное повышение вольтаической и энергетической эффективности указывает на то, что данный подход может быть использован для нивелирования недостатков AQDS. При этом, как известно, состав ионных комплексов гибко зависит от различных условий — начиная от молярных соотношений компонентов и их концентрации и заканчивая наличием в сопутствующих электролитах добавок полиэлектролитов или низкомолекулярных ионов. Соответственно, возможна оптимизация состава системы pDADMAC/AQDS с сохранением преимуществ чистого AQDS и одновременно привнесением плюсов от функционализации полиэлектролитом (подавление побочных химических реакций — в том числе образования хингидронных комплексов). Кроме того,

предложенный подход может быть использован и для других электроактивных органических соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00290.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sánchez-Díez, E., Ventosa, E., Guarnieri, M., Trovò, A., Flox, C., Marcilla, R., Soavi, F., Mazur, P., Aranzabe, E., and Ferret, R., Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage, *J. Power Sources*, 2021, vol. 481, p. 228804.
2. Петров, М.М., Модестов, А.Д., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Локтионов, П.А., Пичугов, Р.Д., Карташова, Н.В., Глазков, А.Т., Абунаева, Л.З., Андреев, В.Н., Воротынцев М.А. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов. *Успехи химии*. 2021. № 90(6). С. 677. [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., Andreev, V.N., and Vorotyntsev, M.A., Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, no. 6, p. 677.]
3. Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M., and Schubert, U., Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials, *Angew. Chemie*, 2017, vol. 56, no. 3, p. 686.
4. Minke, C., Kunz, U., and Turek, T., Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells, *J. Power Sources*, 2017, vol. 361, p. 105.
5. Huskinson, B., Marshak, M., Suh, C., Er, S., Gerhardt, M., Galvin, C., Chen, X., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R., and Aziz, M., A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery, *Nature*, 2014, vol. 505, no. 7482, p. 195.
6. Chen, Q., Gerhardt, M., Hartle, L., and Aziz, M., A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5010.
7. Chen, Q., Eisenach, L., and Aziz, M.J., Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 1, p. A5057.
8. Lee, W., Permatasari, A., Kwon, B., and Kwon, Y., Performance evaluation of aqueous organic redox flow battery using anthraquinone-2,7-disulfonic acid disodium salt and potassium iodide redox couple, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 358, p. 1438.
9. Lee, W., Permatasari, A., and Kwon, Y., Neutral pH aqueous redox flow batteries using an anthraquinone-ferrocyanide redox couple, *J. Mater. Chem. C*, 2020, vol. 8, no. 17, p. 5727.

10. Cao, J., Zhu, Z., Xu, J., Tao, M., and Chen, Z., Nitrogen-doped porous graphene as a highly efficient cathodic electrocatalyst for aqueous organic redox flow battery application, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, no. 17, p. 7944.
11. Ruan, W., Mao, J., and Chen, Q., Redox flow batteries toward more soluble anthraquinone derivatives, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, vol. 29, p. 100748.
12. Martinez, C.M., Zhu, X., and Logan, B.E., AQDS immobilized solid-phase redox mediators and their role during bioelectricity generation and RR2 decolorization in air-cathode single-chamber microbial fuel cells, *Bioelectrochemistry*, 2017, vol. 118, p. 123.
13. Santos, M.S.S., Peixoto, L., Azevedo, J., Monteiro, R.A.R., Dias-Ferreira, C., Alves, M.M., and Mendes, A., Microbially-charged electrochemical fuel for energy storage in a redox flow cell, *J. Power Sources*, 2020, vol. 445, p. 227307.
14. Wei, Z., Almakrami, H., Lin, G., Agar, E., and Liu, F., An organic-inorganic hybrid photoelectrochemical storage cell for improved solar energy storage, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 263, p. 570.
15. Li, W., Fu, H.-C., Li, L., Cabán-Acevedo, M., He, J.-H., and Jin, S., Integrated Photoelectro-chemical Solar Energy Conversion and Organic Redox Flow Battery Devices, *Angew. Chemie*, 2016, vol. 55, no. 42, p. 13104.
16. Kwabi, D.G., Ji, Y., and Aziz, M.J., Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review, *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, no. 14, p. 6467.
17. Goulet, M.A., Tong, L., Pollack, D.A., Tabor, D.P., Odom, S.A., Aspuru-Guzik A., Kwan, E.E., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., Extending the lifetime of organic flow batteries via redox state management, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, vol. 141, no. 20, p. 8014.
18. Carney, T.J., Collins, S.J., Moore, J.S., and Brushett, F.R., Concentration-Dependent Dimerization of Anthraquinone Disulfonic Acid and Its Impact on Charge Storage, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, no. 11, p. 4801.
19. Wiberg, C., Carney, T., Brushett, F., Ahlberg, E., and Wang, E., Dimerization of 9,10-anthraquinone-2,7-Disulfonic acid (AQDS), *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 317, p. 478.
20. Chai, J., Wang, X., Lashgari, A., Williams, C., and Jiang, J., A pH-Neutral, Aqueous Redox Flow Battery with a 3600-Cycle Lifetime: Micellization-Enabled High Stability and Crossover Suppression, *ChemSusChem*, 2020, vol. 13, no. 1, p. 4069.
21. Kozhunova, E.Y., Gvozdk, N.A., Motyakin, M.V., Vyshivannaya, O.V., Stevenson, K.J., Itkis, D.M., and Chertovich, A.V., Redox-Active Aqueous Microgels for Energy Storage Applications, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, vol. 11, p. 10561.
22. Korshunov, A., Gibalova, A., Grünebaum, M., Ravoo, B., Winter, M., and Kekić-Laskovic, I., Host-Guest Interactions Enhance the Performance of Viologen Electrolytes for Aqueous Organic Redox Flow Batteries, *Batteries & Supercaps*, 2021, vol. 4, p. 923.
23. Montoto, E.C., Nagarjuna, G., Hui, J., Burgess, M., Sekerak, N.M., Hernández-Burgos, K., Wei, T.-S., Kneer, M., Grolman, J., Cheng, K.J., Lewis, J.A., Moore, J.S., and Rodríguez-López, J., Redox Active Colloids as Discrete Energy Storage Carriers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, p. 13230.
24. Ivanov, A.S., Pershina, L.V., Nikolaev, K.G., and Skorb, E.V., Recent Progress of Layer-by-layer Assembly, Free-Standing Film and Hydrogel Based on Polyelectrolytes, *Macromolecular Bioscience*, vol. 21, p. 2100117.
25. 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. Пат. 2703618 (Россия), 2018. [Konev, D.V., Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Shindarova, Y.A., Vekshina, Y.V., and Pichugov, R.D., Method for producing lithium bromate and its monohydrate, Patent 2703618 (Russia), 2018.]
26. 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. [Antipov, A.E., Vorotyntsev, M.A., Glazkov, A.T., Konev, D.V., Petrov, M.M., Pichugov, R.D., and Tsarkov, I.O., Spectrophotometric flow cell design, Patent 186501 (Russia), 2019.]
27. Batchelor-McAuley, C., Li, Q., Dapin, S., and Compton, R., 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, no. 11, p. 4094.
28. Gerhardt, M.R., Tong, L., Gómez-Bombarelli, R., Chen, Q., Marshak, M.P., Galvin, C.J., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, no. 8, p. 1601488.
29. Compton, R.G. and Banks, C.E., *Understanding Voltammetry* (2Nd Edition), Manchester: World Scientific Publ., 2010. 444 p.
30. Kwabi, D.G., Wong, A.A., and Aziz, M.J., 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 Spectrophotometry, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, no. 9, p. A1770.
31. Tong, L., Chen, Q., Wong, A., Gómez-Bombarelli, R., Aspuru-Guzik, A., Gordon, R.G., and Aziz, M.J., 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.*, 2017, vol. 19, no. 47, p. 31684.
32. Yang, B., Hooper-Burkhardt L., Wang, F., Surya Prakash, G., and Narayanan, S., An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 9, p. A1371.
33. Huskinson, B., Marshak, M., Gerhardt, M., and Aziz, M., Cycling of a Quinone-Bromide Flow Battery for Large-Scale Electrochemical Energy Storage, *ECS Trans.*, 2014, vol. 61, no. 37, p. 27.
34. Li, G., Jia, Y., Zhang, S., Li, X., Li, J., and Li, L., The crossover behavior of bromine species in the metal-free flow battery, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, no. 2, p. 261.