На правах рукописи

Чикин Дмитрий Владимирович

Электрохимическая стабильность и скорость падения емкости сернокислых растворов смесей сульфопроизводных антрахинона как электролита для накопителей энергии

1.4.6 Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: кандидат химических наук,

Конев Дмитрий Владимирович

Официальные оппоненты:

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, СГУ имени Н.Г. Чернышевского, заведующий кафедрой

Пугач Михаил Александрович, кандидат наук, доцент, Сколтех, старший преподаватель

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт».

Защита состоится 16 февраля 2027 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 7, актовый зал корпуса 1/2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru.

Автореферат разослан « » ноября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук  Шмыглева Л.В.

Список сокращений и условных обозначений

2,6-AQDS – Антрахинон-2,6-дисульфокислота

2,7-AQDS – Антрахинон-2,7-дисульфокислота

AQS – Антрахинон-2-сульфокислота

PPy – Полипиррол

QHQ – Хингидронный комплекс

АБПРБ – Антрахинон-бромная проточная редокс-батарея

КПД – Коэффициент полезного действия

МТЭ – Микробный топливный элемент

ПРБ – Проточная редокс-батарея

СА – Сульфопроизводные антрахинона

СЗБ – Степень заряда батареи

СПЕ – Скорость падения емкости

ССА – Смесь сульфопроизводных антрахинона

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолет

ХСЭ – хлорид-серебряный электрод

ЦВА – Циклическая вольтамперометрия

ЭИС – Электрохимическая импеданс-спектроскопия

ЯМР – Ядерно-магнитный резонанс

Общая характеристика работы

Актуальность избранной темы

В современном мире каждый год растет число электрогенерационных мощностей, основанных на альтернативных источниках энергии периодического действия, но зачастую они работают впустую в связи с нехваткой спроса на электроэнергию. Чтобы решить данную проблему и повысить коэффициент полезного действия (КПД) таких электростанций ведутся разработки и испытания различных накопителей электроэнергии, в том числе и проточных редокс-батарей (ПРБ), которые являются эффективными устройствами хранения энергии.

За последние несколько лет по всему миру было построено большое количество новых электростанций, использующих солнечную энергию и энергию ветра, и до 2050 года планируется масштабное расширение количества таких электростанций. На таких источниках количество производимой энергии находится в прямой зависимости от погодных условий, то есть непрерывная выработка электроэнергии установленной мощности невозможна. Поэтому распределение энергии альтернативных источников, в отличие от традиционных, носит децентрализованный характер. Сегодняшние электрические сети плохо приспособлены для интеграции такого рода производителей энергии. Обычные электростанции рассчитаны на стабильную базовую нагрузку в течение длительного периода времени, а для ветряных и солнечных электростанций спрос на энергию может отличаться от производства энергии. Интеллектуальные технологии распределения нагрузки необходимы для преодоления временных отклонений в производстве и потреблении энергии. Только сочетание возобновляемых источников энергии и систем ее хранения, соединенных как интеллектуальная сеть, способно изменить энергетическую обстановку в мире и сделать ее более устойчивой, ресурсосберегающей и экологичной.

Исследования в области ПРБ в настоящее время переживают значительный подъем, связанный с растущей потребностью в хранении постоянно увеличивающихся объемов электроэнергии. ПРБ являются перспективными кандидатами на создание «умных» энергосистем (в сочетании с ветряными и солнечными

электростанциями). Для достижения зеленого, безопасного и экономичного хранения энергии исследования в последние годы перешли от металлических реагентов токогенерирующих реакций к органическим. Из широкого спектра органических материалов в данной работе рассмотрены перспективы применения сульфопроизводных антрахинона, а именно антрахинон-2,7-дисульфокислоты, антрахинон-2,6-дисульфокислоты и антрахинон-2-сульфокислоты (2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS, соответственно), в качестве электроактивных компонентов электролита отрицательной полуячейки химического источника тока проточного типа. Данные вещества характеризуются:

- редокс-активностью в приемлемом диапазоне потенциалов;
- имеют высокие скорости электронного переноса и могут быть окислены/восстановлены на инертных электродах разнообразной природы;
- возможностью получения из доступных материалов путем одностадийной реакции сульфирования антрахинона олеумом;
- являются возобновляемым ресурсом (состоят из химических элементов, которые находятся в изобилии в земной коре: углерод, сера, водород, кислород);
- сравнительно высокой химической стабильностью в составе электролита;
- Не склонны к интенсивному кроссоверу, то есть перекрестному загрязнению электролитов, через полупроницаемые мембраны катионообменного типа.

Главной проблемой применения сульфопроизводных антрахинона (СА) в виде индивидуальных веществ в качестве электроактивного материала ПРБ является их стоимость, в то время как простой способ получения смеси СА известен и легко осуществим. Однако поведение смесей СА в ПРБ практически не подвергалось систематическому изучению.

Активно разрабатываемой областью применения сульфопроизводных антрахинона являются микробные топливные элементы (МТЭ), представляющие собой перспективный вид легкодоступных и зеленых генераторов электроэнергии. МТЭ обладают потенциалом для выработки электроэнергии синхронно с

очисткой сточных вод и энергоснабжения различных автономных устройств в естественных и искусственных питательных средах. Однако практическое применение ограничено их низкой производительностью, в частности, низкими удельными током и мощностью. Кроме того, многие микроорганизмы не способны к прямому переносу электронов во внешнюю цепь, поэтому для того, чтобы такие микроорганизмы могли вырабатывать электричество в МТЭ, нужны дополнительные искусственные редокс-медиаторы. Учитывая вышеописанные достоинства СА в электрохимических приложениях, они являются перспективными кандидатами на роль искусственного редокс-медиатора. Апробация такого подхода может дать толчок к повышению производительности проточных МТЭ.

Степень разработанности темы исследования

Антрахинон-2,7-дисульфокислота является хорошо изученным и одним из самых популярных органических соединений для электролитов ПРБ, ровно так же, как и другие сульфопроизводные антрахинона (антрахинон-2,6-дисульфокислота и антрахинон-2-моносульфокислота). Кроме того, СА и другие электроактивные антрахиноны широко распространены в качестве различных красителей, а также в качестве катализаторов для производства перекиси водорода, поэтому потенциальное масштабирование их производства может быть проще по сравнению с другими электроактивными органическими соединениями.

Одним из первых и наиболее известных проточных аккумуляторов на основе СА является антрахинон-бромная проточная редокс-батарея (АБПРБ), которая первоначально продемонстрировала мощность в 0,6 Вт/см² с сохранением емкости 99,2 % при удельном токе 200 мА/см².[1] Позже характеристики АБПРБ были дополнительно улучшены.[2] Однако, несмотря на несколько

[1] Huskinson B. и др. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // Nature. 2014. Т. 505, № 7482. С. 195–198.

[2] Chen Q. и др. A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm 2 Power Density // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2016. Т. 163, № 1. С. A5010–A5013.

стартапов, коммерческие АБПРБ или другие ПРБ на основе AQDS до сих пор недоступны.

Между тем, экономическая оценка показывает, что цена электролита на основе неочищенной смеси СА (ССА), полученной синтезом антрахинона с олеумом, может достигать 5 $/кг, что является важным показателем, иллюстрирующим целесообразность использования такого электролита в различных накопителях энергии. Huskinson и др. показали, что редокс-поведение таких смесей практически идентично 2,7-AQDS. Mazur и др. продемонстрировали, что ССА может использоваться в качестве электролита для АБПРБ и исследовали их редокс-стабильность в различных состояниях заряда.[3] Тем не менее, ни в одном из этих исследований не сообщается об изменении или вариации состава ССА, хотя практическое применение такой смеси может быть осложнено различиями между СА: их кинетикой, редокс-стабильностью и склонностью к межмолекулярному взаимодействию.

Также 2,7-AQDS и другие СА находят широкое применение в различных областях, помимо ПРБ. Быстрая кинетика и универсальность делают их привлекательными в качестве редокс-медиаторов для разнообразных электро- и биохимических систем.[4]

Цель работы – установление влияния состава электролита отрицательного полуэлемента проточных редокс-батарей на основе сернокислых растворов смесей сульфопроизводных антрахинона на диапазон электрохимической стабильности и скорость падения емкости, а также оценка возможности применения сульфопроизводных антрахинона в качестве иммобилизованного редокс-медиатора для проточных микробных топливных элементов.

---

[3] Mazúr P. и др. Evaluation of Electrochemical Stability of Sulfonated Anthraquinone-Based Acidic Electrolyte for Redox Flow Battery Application // Molecules 2021, Vol. 26, Page 2484. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Т. 26, № 9. С. 2484.

[4] Martinez C. M., Zhu X., 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. Elsevier, 2017. Т. 118. С. 123–130.

Общими задачами работы являются:

1) Изучение редокс-поведения и -стабильности индивидуальных СА и ССА различного состава, выявление механизмов деградации;

2) Проведение испытаний ССА в качестве электролита отрицательного полуэлемента антрахинон-бромной проточной редокс-батареи, определение ключевых рабочих характеристик (удельная мощность, КПД, скорость падения емкости) и установление взаимосвязи между составом ССА и производительностью батареи;

3) Определение предельной растворимости и удельной емкости ССА в серной кислоте, изучение влияния концентрации H_2SO_4 на кинетику электродных реакций, диффузионный транспорт, комплексообразование и вязкость ССА;

4) Получение модифицированных анодов на основе полипиррола (PPy) с включенными молекулами 2,7-AQDS (PPy/AQDS-электроды);

5) Исследование возможности использования редокс-медиатора 2,7-AQDS, иммобилизованного на поверхности электрода с покрытием из полипиррола, в качестве анода в проточных ячейках микробного топливного элемента с нулевым зазором, изучение производительности и стабильности таких электродов в длительных испытаниях.

Научная новизна работы

1) Определено влияние условий синтеза ССА (температура, продолжительность, соотношение реагентов) из антрахинона и олеума на ее конечный состав;

2) Установлено, что электрохимические характеристики ССА определяются их составом: для ССА константа скорости переноса заряда k_0 возрастает с увеличением доли AQS в ней (от $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ см/с до > 0,2 см/с). Измерены коэффициенты диффузии СА, которые находятся в диапазоне $(1{,}7\text{-}8{,}9) \cdot 10^{-7}$ см²/с, причем для AQS и обогащенных им ССА они выше;

3) Установлена зависимость ключевых характеристик антрахинон-бромной проточной редокс-батареи от состава ССА – максимальная мощность батареи при степени заряда 100 % возрастает с увеличением доли AQS в ССА (от 183 мВт/см² до 237

мВт/см^2); в то же время удельная мощность батареи при степени заряда 50 % не зависит от состава смеси и находится на уровне ~130 мВт/см^2;

4) Определена скорость падения емкости (СПЕ) для ССА различного состава: смеси с высоким содержанием AQS имеют более высокую СПЕ (до 0,1 %/цикл); смеси, содержащие только 2,7-AQDS и 2,6-AQDS (соотношение 1:1) показывают редокс-стабильность на уровне индивидуальных дисульфопроизводных антрахинона (0,04 %/цикл);

5) Установлено, что растворимость ССА (соотношение 2,7-AQDS и 2,6-AQDS 1:1) в сернокислых электролитах снижается с увеличением концентрации серной кислоты: от 0,9 М СА в 1 М H_2SO_4 до 0,4 М СА в 5 М H_2SO_4. Максимальная объемная емкость ССА составляет 48,2 А·ч/л при 1 М H_2SO_4;

6) Апробирована комбинация нескольких подходов для повышения производительности микробного топливного элемента – использование проточной ячейки МТЭ с нулевым зазором при использовании иммобилизованных молекул редокс-медиатора 2,7-AQDS на аноде с инокулятом из природных отложений; зафиксирована удельная мощность такой системы – более 900 мВт/м^2;

7) Продемонстрирована стабильность иммобилизованного редокс-медиатора 2,7-AQDS в течение 2 месяцев электрохимических испытаний в проточной ячейке МТЭ.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

В данной работе было проведено систематическое изучение ССА различного состава с установлением фундаментальных характеристик и свойств (константа скорости переноса заряда, коэффициент диффузии, константа образования хингидронного комплекса). Также было выявлено влияние состава ССА на ключевые характеристики антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (скорость падения емкости, максимальная мощность, КПД по заряду) и установлены условия получения ССА оптимального состава. Полученный результат открывает перспективу использования таких смесей в качестве органического электролита для накопителей энергии.

Также была продемонстрирована возможность использования молекул 2,7-AQDS в качестве редокс-медиатора, иммобилизованного на аноде проточного микробного топливного элемента. Кроме того, было показано, что использование данного редокс-медиатора позволяет осуществлять непрямой перенос электронов с клеток слабых электрогенов на электрод. Продемонстрирована стабильность такого редокс-медиатора в течение долгих электрохимических испытаний. Простота получения модифицированных биоанодов, использование естественного инокулята и возможность объединения нескольких ячеек в каскад открывают пути для создания технологии и потенциального применения данных ячеек микробного топливного элемента на очистных сооружениях и автономных энергосистемах.

Методология и методы диссертационного исследования

Теоретической и методологической основой диссертационной работы являются наработки и исследования отечественных и зарубежных ученых в области проточных редокс-батарей и микробных топливных элементов, физической и аналитической химии, а также электрохимии.

Информационную базу составляют научные статьи в периодических изданиях и научных сборниках по теме диссертационной работы, а также объекты интеллектуальной собственности.

При проведении исследований в данной работе использовались следующие методы:

- метод органического синтеза для получения ССА;

- методы аналитической химии для характеризации СА и ССА (спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), кислотно-основное титрование, УФ-видимая спектрофотометрия, сканирующая электронная микроскопия);

- электрохимические методы для определения фундаментальных характеристик и свойств электроактивных веществ, а также для измерения ключевых характеристик химических источников тока (циклическая вольтамперометрия, *in situ* спектроэлектрохимия, электрохимическая импедансная

спектроскопия, кулонометрия, поляризационные и циклические заряд-разрядные испытания);

- метод получения модифицированных анодов для МТЭ.

Положения, выносимые на защиту

1. Скорость электродных реакций и электрохимическая стабильность смесей сульфопроизводных антрахинона находятся в зависимости от их состава: с увеличением доли моносульфопроизводного в смеси увеличивается скорость переноса заряда, но уменьшается электрохимическая стабильность электролита вследствие более высокой скорости образования неэлектроактивной формы – антрона.

2. Оптимальный состав ССА для использования в качестве электролита отрицательного полуэлемента в ячейке антрахинон-бромной проточной батареи, демонстрирующий удельную мощность разряда, КПД заряд-разрядного цикла и скорость падения емкости на уровне, не уступающем индивидуальным дисульфокислотам антрахинона, основан на соотношении 2,7-AQDS и 2,6-AQDS 1:1 и отсутствии AQS.

3. Смесь 2,7- и 2,6-дисульфопроизводных антрахинона, несмотря на снижение растворимости в сернокислом электролите с увеличением концентрации серной кислоты, обеспечивает редокс-потенциал 0,22 В относительно стандартного водородного электрода и удельную емкость от 20 до 48 А·ч/л, не уступая по этому показателю ванадиевому электролиту.

4. Редокс-медиатор 2,7-AQDS, иммобилизованный на поверхности электрода с покрытием из полипиррола, эффективно способствует переносу заряда окисления субстрата биопленкой микроорганизмов на анод в проточных ячейках микробного топливного элемента, увеличивая удельную мощность в 10-20 раз – до более чем 900 мВт/м^2.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных и представленных в диссертационной работе результатов подтверждена использованием множества апробированных и стандартизованных методов исследований, точностью проведенных измерений, согласованностью экспериментальных данных с результатами

теоретического анализа, а также непротиворечивостью при сравнении с экспериментальными данными других научных групп, представленных в литературе. Результаты работы были доложены на российских и международных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Постановка задач, определение методик экспериментальных исследований и интерпретация полученных экспериментальных данных проводилась совместно с научным руководителем. Подготовка полученных результатов к публикации проводилась совместно с соавторами. Исследование редокс-поведения СА и ССА с дальнейшим расчетом коэффициентов диффузии и констант скорости переноса заряда (Глава 3 диссертации) было проведено в рамках совместной работы с Антиповой Л.З, при этом вклад соискателя является определяющим.

Смеси сульфопроизводных антрахинона были синтезированы к.х.н. К.А. Карпенко (ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского). Также Карпенко К.А. проводил измерения и интерпретировал результаты ^{1}H ЯМР-спектроскопии синтезированных ССА, производил отбор инокулята для анодов МТЭ со дна естественного водоема. Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) анодов МТЭ были предоставлены Е.А. Колесниковым (НИТУ МИСИС).

Апробация результатов работы

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи [1-3] в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, категории К1: Journal of Electroanalytical Chemistry, ChemPlusChem. Также результаты работы были представлены автором на 5 российских и международных конференциях: XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 26-28 апреля 2022), Школа молодых ученых «Электроактивные материалы и химические источники тока» (Москва, 30 мая-5 июня 2022), Международный

конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022» (Москва, 18 октября 2022), XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023» (Москва, 10-21 апреля 2023), II Всероссийская конференция с международным участием «Инновации в альтернативной энергетике: производство и накопление» (Дубна, 18-19 ноября 2024). Кроме того, по результатам работы получен патент на изобретение для проточной ячейки микробного топливного элемента с нулевым зазором [4].

Плановый характер работы

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 21-73-30029 и внутреннего инициативного гранта РХТУ им. Д.И. Менделеева № ВИГ_2022_071.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 115 стр. и включает в себя 45 иллюстраций, 8 таблиц и 83 библиографических наименования.

Содержание работы

Во **введении** кратко обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и защищаемые положения, обоснована научная новизна, а также описана теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проведен анализ литературных данных по ПРБ и микробным топливным элементам с акцентом на органические электроактивные материалы. Рассмотрены основные типы органических соединений, используемых в качестве электролитов ПРБ. Особое внимание уделено сульфопроизводным антрахинона (2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS). Описаны конструктивные особенности и ключевые характеристики антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (АБПРБ), а также перспективы использования неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона для снижения стоимости электролита. Во второй части литобзора рассмотрены подходы к повышению производительности МТЭ, включая применение

иммобилизованных редокс-медиаторов и проточных ячеек с нулевым зазором. Показано, что 2,7-AQDS является перспективным кандидатом для медиации анодных реакций благодаря подходящему потенциалу, биосовместимости и стабильности. Сформулированы основные нерешенные вопросы, обосновывающие актуальность диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена описанию целей, задач и методологии исследования. Сформулированы общая цель работы и конкретные задачи, охватывающие синтез и характеризацию ССА, изучение их электрохимических свойств, испытания в АБПРБ, определение физико-химических характеристик, а также разработку и тестирование модифицированных анодов для МТЭ. Детально изложена методика синтеза ССА при различных условиях. Описаны методы характеризации сульфопроизводных антрахинона (СА): ЯМР-спектроскопии, кулонометрического и кислотно-основного титрования, УФ-видимой спектрофотометрии. Также описаны электрохимические методы: циклическая вольтамперометрия (ЦВА), симметричное циклирование, *in situ* спектроэлектрохимия, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), испытания в АБПРБ и антрахинон-водородной ячейке. Для МТЭ описаны процедура темплатной электрополимеризации для получения PPy/AQDS-электродов, инокуляция природным осадком, конфигурация проточных ячеек с нулевым зазором и режимы испытаний.

В **третьей главе** представлены результаты систематического исследования электрохимических свойств индивидуальных СА (2,7-AQDS, 2,6-AQDS, AQS) и трех ССА разного состава (без AQS, с промежуточным содержанием AQS и с высоким содержанием AQS). Составы исследуемых ССА представлены в табл. 1. В отличие от индивидуальных СА, ЦВА смесей сильно отличаются друг от друга, особенно по пику окисления (рис. 1).

Таблица 1 – Составы ССА, участвовавших в экспериментах

	ССА №1	ССА №2	ССА №3	ССА №4	ССА №5
c (СА), мМ	220	160	230	1850	1210
c (H_2SO_4), М	5.3	1.15	1.23	5.5	13.8

	ССА №1	ССА №2	ССА №3	ССА №4	ССА №5
Соотношение СА (AQS/ 2,7-AQDS/ 2,6-AQDS)	0/50/50	60/20/20	80/10/10	0/50/50	0/50/50

Например, в случае ССА №1 пик окисления дисульфопроизводных дублируется, тогда как в случае ССА №3 (состоящей в основном из AQS) он скорее похож на пик окисления чистого AQS с дополнительным небольшим редокс-пиком на анодном склоне. В то время как для ССА №2 при 10 мВ/с (рисунок 1Б) можно наблюдать два пика окисления, которые сливаются в один широкий пик. Эта особенность указывает на то, что скорость электродных реакций AQS быстрее, чем у дисульфопроизводных.

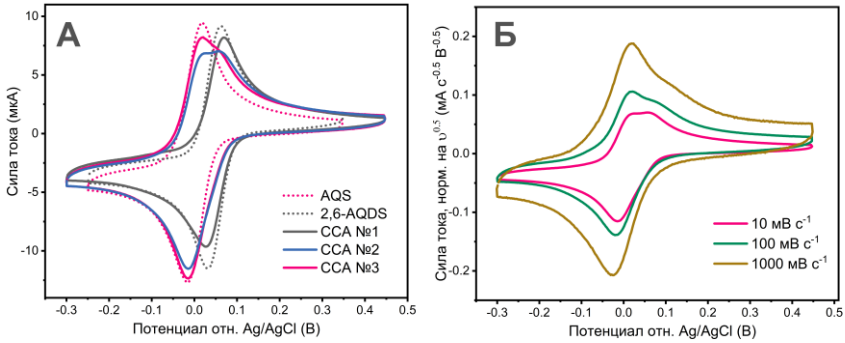


Рисунок 1 – ЦВА ССА и чистых СА (концентрация 1 мМ); Фоновый электролит – 2,6 М H_2SO_4; (А) Скорость сканирования – 10 мВ/с, (Б) ЦВА ССА №2, ток нормализован на квадратный корень из скорости сканирования

Таким образом, методом ЦВА установлено, что кинетика переноса заряда определяется составом: AQS обладает самой высокой константой скорости переноса заряда (k_0 > 0,2 см/с), тогда как 2,7-AQDS – самой низкой ($k_0 \approx 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ см/с); для ССА k_0 возрастает с увеличением доли AQS. Коэффициенты диффузии варьируются от $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ до $8{,}9 \cdot 10^{-7}$ см^2/с.

На рисунках 2Б-Ж показана эволюция оптических спектров в процессе восстановления СА. По мере восстановления СА появляется и растет полоса поглощения с пиком на 600 нм, достигая максимума при состоянии заряда батареи 50 % (СЗБ). Затем после прохождения СЗБ 50 % пик начинает уменьшаться, и вся зависимость оптической плотности поглощения при 600 нм от СЗБ приобретает симметричный характер (рисунок 2А). Эта особенность подтверждает, что наблюдаемое поведение объясняется образованием хингидронного комплекса (QHQ), концентрация которого, как ожидается, достигает пика при СЗБ 50 %, когда концентрации AQDS и $AQDSH_2$ находятся в равном соотношении. Известно, что молярный коэффициент экстинкции ε_{600} для QHQ составляет 650 $М^{-1}\cdot см^{-1}$,[5] поэтому можно рассчитать его концентрацию с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера.

Концентрации AQDS и $AQDSH_2$ затем также можно оценить, зная изначальную концентрацию СА и используя соотношение $[AQDS] = [AQDSH_2] = 0.05 - [QHQ]$, поскольку общая концентрация всех СА остается равной изначальной концентрации СА независимо от СЗБ: $[AQDS] + [AQDSH_2] + 2\cdot[QHQ] = 0{,}1$. Таким образом, можно оценить термодинамическую константу образования димера K_{QHQ} по максимальной оптической плотности поглощения при СЗБ 50 % (табл. 2), которая оказалась максимальна для 2,6-AQDS (595 $М^{-1}$) и минимальна для 2,7-AQDS (59 $М^{-1}$).

[5] Tong L. и др. UV-Vis spectrophotometry of quinone flow battery electrolyte for: In situ monitoring and improved electrochemical modeling of potential and quinhydrone formation // Physical Chemistry Chemical Physics. Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 19, № 47. С. 31684–31691.

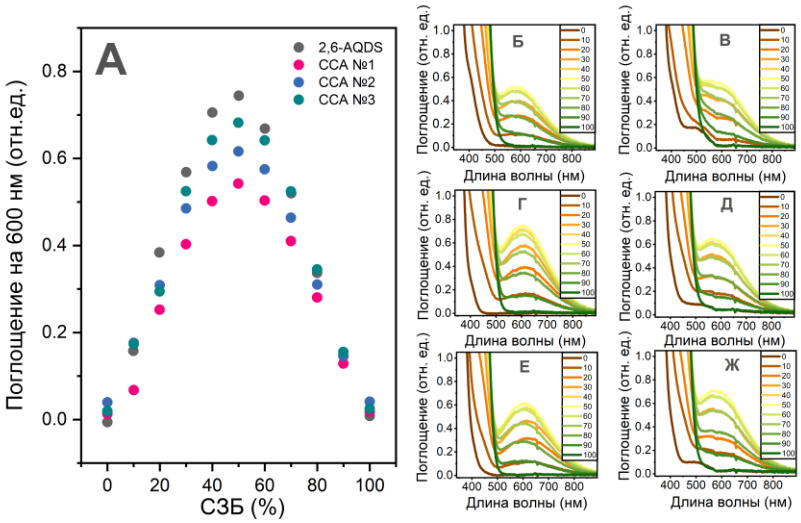


Рисунок 2 – *In situ* спектроэлектрохимия различных ССА и индивидуальных СА; Концентрация – 0,1 М в 2,6 М H_2SO_4, длина оптического пути – 275 мкм; (А) Зависимость оптической плотности поглощения при 600 нм от СЗБ для избранных составов (Б, Г, Е); Оптические спектры поглощения для 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS, соответственно; (В, Д, Ж) Оптические спектры поглощения для ССА №1, ССА №2 и ССА №3, соответственно

Таблица 2 – Константа образования димера и скорость падения емкости в процессе симметричного циклирования для различных СА и ССА

	AQS	2,7-AQDS	2,6-AQDS	ССА №1	ССА №2	ССА №3
K_{QHQ}, M^{-1}	129	59	595	59	142	180
СПЕ, %/цикл	0,103	0,018	0,008	0,010	0,086	0,101

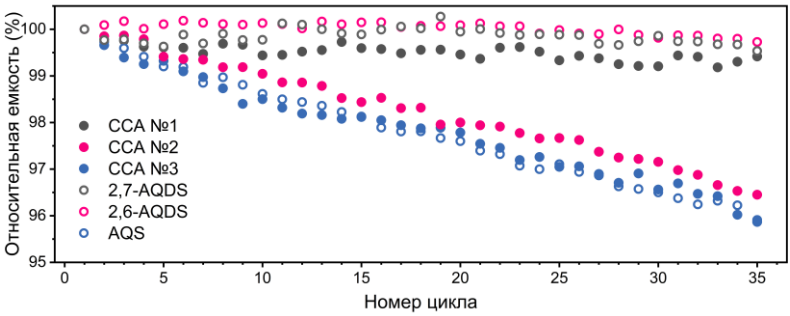


Рисунок 3 – Симметричное циклирование индивидуальных СА и ССА; Общая концентрация СА составляет 20 мМ; Фоновый электролит – 2,6 М H_2SO_4

На рис. 3 представлены результаты симметричного циклирования, а в табл. 2 они обобщены в виде средней СПЕ, определенной за 35 циклов и выраженной в %/цикл. В результате было установлено, что AQS деградирует гораздо быстрее, чем 2,6-AQDS или 2,7-AQDS: 0,103 против 0,008 и 0,018 %/цикл, соответственно. ССА наследуют эту особенность: ССА №2 и ССА №3 повторяют результаты для AQS, в то время как ССА №1 обеспечивает такую же стабильность, что и дисульфопроизводные, со скоростью падения емкости не более 0,01 %/цикл.

На рис. 4 представлены поляризационные и мощностные кривые единичных ячеек АБПРБ для всех индивидуальных СА и ССА при СЗБ 100 %. для AQS максимальная мощность P_{max} составляет 249 мВт/см^2, в то время как 2,6-AQDS и 2,7-AQDS демонстрируют 184 и 177 мВт/см^2, соответственно. Аналогично, P_{max} ССА увеличивается с увеличением в них доли AQS (рис. 4А), так что ССА №3 по удельной мощности (237 мВт/см^2) в конечном итоге становится почти сопоставимой с AQS.

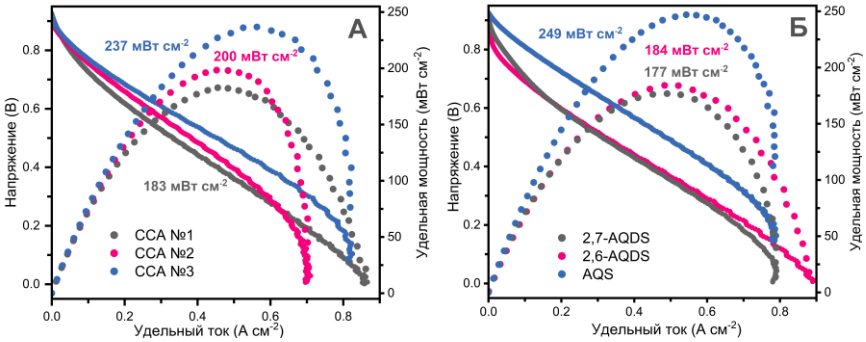


Рисунок 4 – Поляризационные (сплошные линии) и мощностные (пунктирные линии) кривые единичных ячеек АБПРБ с использованием в качестве неголита ССА (А) и индивидуальных СА (В); СЗБ 100 %, скорость потока 100 мл/мин, общая концентрация СА во всех образцах 0,1 М

В отличие от вышесказанного, AQS не дает значительных преимуществ с точки зрения удельной мощности при СЗБ 50 % (табл. 3 и рис. 5), поскольку его максимальная мощность падает более чем на 40 % в сравнении с P_{max} при СЗБ 100 – с 249 до 136 мВт/см^2. Та же тенденция наблюдается для ССА №2 и ССА №3, для которых мощность падает почти в два раза. В конечном итоге ССА №1, которая практически не содержит AQS, имеет самую высокую мощность среди протестированных ССА – 131 мВт/см^2. Таким образом, хотя избыток AQS приводит к высоким показателям мощности при СЗБ 100 %, это преимущество нивелируется при других значениях СЗБ.

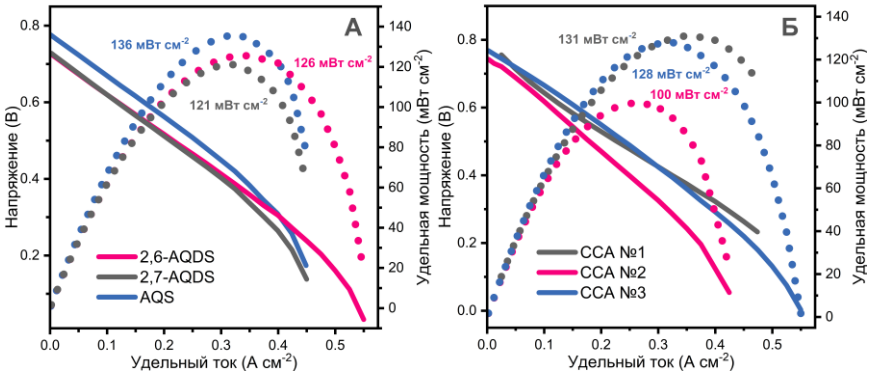


Рисунок 5 – Поляризационные кривые (сплошные линии) и кривые удельной мощности (пунктирные линии) единичных ячеек АБПРБ с использованием в качестве неголита индивидуальных СА (А) и различных ССА (Б); СЗБ 50 %, общая концентрация СА во всех образцах 0,1 М

Таблица 3 – Максимальная мощность при СЗБ 100 и 50 % и СПЕ СА и ССА в АБПРБ

	AQS	2,7-AQDS	2,6-AQDS	ССА № 1	ССА № 2	ССА № 3
P_{100}, мВт/см^2	249	177	184	183	200	237
P_{50}, мВт/см^2	136	121	125	131	100	128
СПЕ, %/цикл	0,27	0,08	0,12	0,04	0,22	0,24

Наилучший баланс между мощностью и стабильностью достигнут для ССА без AQS (соотношение 2,7-AQDS:2,6-AQDS 1:1), которая демонстрирует скорость падения емкости менее 0,04 %/цикл (табл. 3), что даже превосходит чистые дисульфопроизводные антрахинона.

Четвертая глава посвящена определению предельной растворимости, удельной емкости и влиянию концентрации серной

кислоты на свойства оптимальной ССА (ССА №5, соотношение 2,7-AQDS:2,6-AQDS 1:1, рис.6).

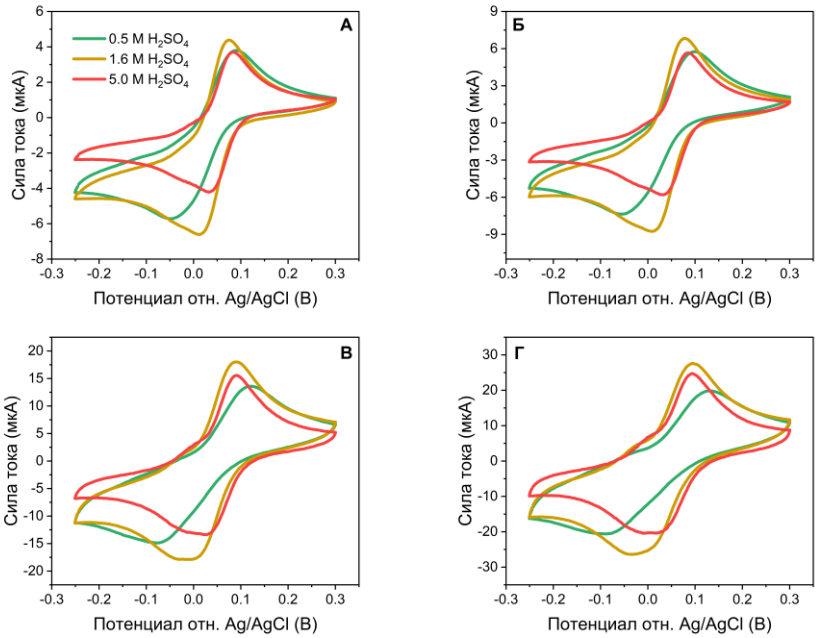


Рисунок 6 – ЦВА ССА №5 при различных pH со скоростью сканирования (А) 5 мВ/с (Б) 10 мВ/с (В) 50 мВ/с (Г) 100 мВ/с

In situ спектроэлектрохимия выявила резкое возрастание константы образования QHQ с ростом кислотности (от 143 до 7125 M^{-1}), что подтверждено измерениями вязкости: при 0,7 М СА в 2 М H_2SO_4 вязкость возрастает почти вдвое при достижении 50 % СЗБ (с 3,53 до 6,41 $мм^2/с$), вызывая значительные концентрационные потери. Снижение концентрации СА до 0,35 М позволяет избежать этого эффекта и улучшить разрядные характеристики. На основе полученных данных обоснован выбор оптимальных условий для электролита: 0,35-0,7 М СА в 1,6-2,0 М H_2SO_4, обеспечивающих хорошую проводимость, приемлемую вязкость и высокую удельную емкость.

Таблица 4 – Потенциал полуволны, разность положения потенциалов пиков окисления и восстановления и коэффициенты диффузии ССА №5 при различном pH

$[H_2SO_4]$, М	$E_{1/2}$, мВ	ΔE_p, мВ	$D \cdot 10^7$, $см^2/с$
0,5	25	138	1,35
1,6	45	62	2,61
5,0	58	50	2,11

В **пятой главе** исследована возможность применения 2,7-AQDS в качестве иммобилизованного редокс-медиатора для повышения производительности проточных ячеек МТЭ с нулевым зазором. Методом темплатной электрополимеризации получены аноды PPy/AQDS на основе углеродного войлока. ЦВА подтвердила наличие обратимых редокс-пиков AQDS с равновесным потенциалом около 0,02 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl), что соответствует стандартному потенциалу пары $AQDS/AQDSH_2$ в нейтральной среде (рис. 7).

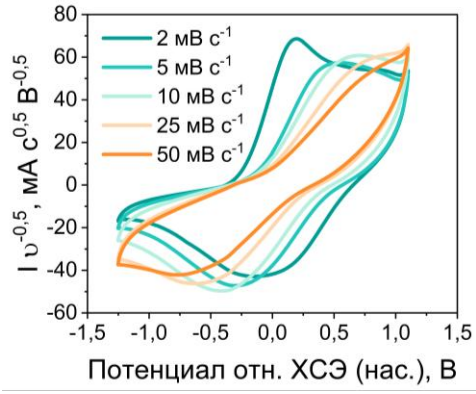


Рисунок 7 – ЦВА электрода PPy/AQDS при различных скоростях развертки потенциала

В длительных испытаниях с субстратом в виде искусственной сточной воды с инокулятом из природного осадка проточные ячейки МТЭ с модифицированными PPy/AQDS-анодами достигли

максимальной мощности более 900 мВт/м² и минимального внутреннего сопротивления 24 мОм·м² (рис. 8).

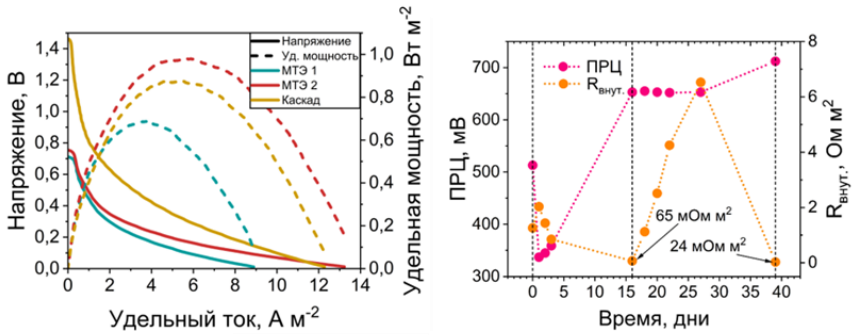


Рисунок 8 – Поляризационные и мощностные характеристики МТЭ, испытанных отдельно, а затем объединенных в каскад (слева), испытание проведено после замены мембраны и субстрата; Эволюция напряжения разомкнутой цепи и внутреннего сопротивления для МТЭ 1 с течением времени (справа)

Показана возможность каскадного соединения ячеек, обеспечивающего напряжение разомкнутой цепи до 1,42 В. Сравнение с немодифицированными анодами выявило, что PPy/AQDS-электроды увеличивают напряжение разомкнутой цепи проточных ячеек МТЭ (750-800 мВ против 400 мВ) и мощность в 10-20 раз.

Методом ЭИС показано, что AQDS активирует непрямой перенос электронов от слабых экзоэлектрогенов, что подтверждается появлением дополнительной полуокружности на спектрах, соответствующей сопротивлению биопленки (рис. 9).

После двух месяцев испытаний кривые ЦВА модифицированных анодов демонстрировали характерные пики AQDS, а СЭМ-изображения показали стабильность структуры биоанода (рис. 10). Расчетное количество циклов заряда-разряда для иммобилизованного AQDS составило 590 циклов, что свидетельствует о высокой устойчивости редокс-медиатора 2,7-AQDS.

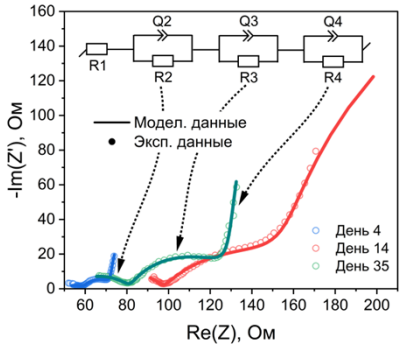


Рисунок 9 – Данные ЭИС для ячейки МТЭ с PPy/AQDS-анодом сразу после замены мембраны

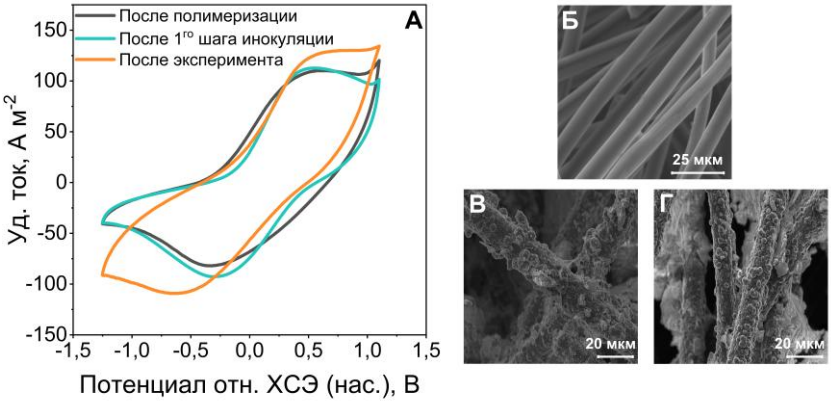


Рисунок 10 – (А) ЦВА электрода PPy/AQDS на разных стадиях, скорость развертки - 5 мВ/с; СЭМ-изображения немодифицированного электрода (Б), электрода PPy/AQDS до (В) и после (Г) испытания в проточной ячейке МТЭ

В **заключении** сформулированы и перечислены основные результаты и выводы работы, соответствующие защищаемым положениям.

Заключение

Итоги работы можно сформулировать в виде следующих основных результатов:

- методом циклической вольтамперометрии, спектроэлектрохимии, симметричного циклирования и испытаний в антрахинон-бромной ПРБ установлены зависимости между составом смеси, ее редокс-кинетикой, стабильностью и рабочими характеристиками батареи;
- определен оптимальный состав ССА (смесь 2,7-AQDS и 2,6-AQDS в соотношении 1:1, без AQS), обеспечивающий наилучший баланс между мощностью и химической стабильностью;
- измерены предельная растворимость и удельная емкость сернокислых растворов ССА, изучено влияние концентрации серной кислоты на электрохимические характеристики электролитов на основе ССА (коэффициент диффузии, константа образования комплекса хингидронного типа);
- методом темплатной электрополимеризации получены модифицированные электроды на основе полипиррола с включенными молекулами 2,7-AQDS, впервые показана эффективность использования иммобилизованного 2,7-AQDS в качестве редокс-медиатора в проточных МТЭ с нулевым зазором, при длительных испытаниях достигнута удельная мощность более 900 мВт/м² и показана редокс-стабильность медиатора в течение 2 месяцев испытаний.

По полученным результатам сделаны следующие выводы:

1. Методом ЦВА показано, что AQS обладает более высокой константой скорости переноса заряда ($k_0 > 0{,}2$ см/с) по сравнению с 2,7-AQDS ($0{,}9 \cdot 10^{-3}$ см/с) и 2,6-AQDS ($16{,}7 \cdot 10^{-3}$ см/с). В соответствии с этим для ССА общая скорость электродных процессов повышается с ростом доли AQS, однако это преимущество нивелируется низкой стабильностью моносульфопроизводного.
2. Симметричное циклирование показало, что AQS деградирует значительно быстрее (СПЕ ~ 0,1 %/цикл) по сравнению с 2,7-AQDS и 2,6-AQDS (~ 0,01 %/цикл). Основной путь деградации – образование неэлектроактивных антронов через реакцию диспропорционирования, что подтверждено ЯМР. Для ССА скорость

падения емкости прямо коррелирует с содержанием AQS. Наилучшее сочетание мощностных характеристик и долговечности достигается при использовании смеси, состоящей только из 2,7-AQDS и 2,6-AQDS (без AQS). Такая ССА (ССА №1) демонстрирует мощность ~183 мВт/см² при 100 % СЗБ и скорость падения емкости менее 0,04 % за цикл.

3. Растворимость ССА снижается с ростом кислотности (от 0,9 М при 1 М H_2SO_4 до 0,4 М при 5 М). Коэффициент диффузии достигает максимума при 1,6 М H_2SO_4. Интенсивность образования хингидронного комплекса резко возрастает в сильнокислых средах, что увеличивает вязкость и вызывает концентрационные потери, особенно при 50 % степени заряда.

4. Электроды PPy/AQDS, полученные темплатной электрополимеризацией, эффективно медиируют анодные реакции в проточных МТЭ с нулевым зазором. Модифицированные аноды увеличивают напряжение разомкнутой цепи до 750-800 мВ и мощность до 900 мВт/м², что в 10-20 раз превышает показатели немодифицированных электродов. Эффект обусловлен вовлечением слабых экзоэлектрогенных бактерий в перенос заряда через молекулы AQDS.

5. После двух месяцев непрерывной работы (прохождение заряда, эквивалентного 590 циклам окисления-восстановления AQDS) электрод PPy/AQDS сохраняет редокс-активность и морфологию биопленки, что подтверждено ЦВА и СЭМ. Это свидетельствует о высокой химической и механической устойчивости медиатора в иммобилизованной форме.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, категории К1:

1. Petrov M.M., **Chikin D.V.** и др. Tuning the composition of mixed anthraquinone derivatives towards an affordable flow battery negolyte // Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024. Т. 973. С. 118693. Импакт-фактор: 4,6 (согласно Journal Citation Reports)
2. Pichugov R.D., Loktionov P.A., …, **Chikin D.V.** и др. Sensitivity of Capacity Fade in Vanadium Redox Flow Battery to Electrolyte

Impurity Content // Chempluschem, 2024. Т. 89, № 12. Импакт-фактор: 3,1 (согласно Journal Citation Reports)

3. **Chikin D.V.** и др. Boosting the Performance of a Zero-gap Flow Microbial Fuel Cell by Immobilized Redox Mediators // Chempluschem, 2025. Т. 90, № 4. Импакт-фактор: 3,1 (согласно Journal Citation Reports)
4. Патент № 2809834 C1 Российская Федерация, МПК H01M 8/16 (2006.01). Ячейка микробного топливного элемента для генерации электроэнергии из сточных вод: заявл. 04.07.2023: опубл. 19.12.2023 / Пичугов Р.Д., **Чикин Д.В.** и др. // Изобретения. Полезные модели: бюллетень. – 2023. – № 35.

Тезисы конференций:

1. **Чикин Д.В.**, Петров М.М. Смеси сульфопроизводных антрахинона в качестве доступного органического неголита проточных редокс-батарей // XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития», Москва, 26-28 апреля 2022 года.
2. **Чикин Д.В.** и др. Антрахинон-бромная проточная редокс-батарея с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона // Школа молодых ученых «Электроактивные материалы и химические источники тока», Москва, 30 мая-5 июня 2022 года.
3. **Чикин Д.В.**, Петров М.М. Оптимизация конструкции разрядной ячейки и режима работы антрахинон-бромной проточной редокс-батареи с неголитом на основе смеси сульфопроизводных антрахинона // Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», Москва, 18 октября 2022 года.
4. **Чикин Д.В.** и др. Анодные материалы с органическими редокс-медиаторными соединениями для однокамерных микробных топливных элементов // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», Москва, 10-21 апреля 2023 года.
5. Рыбакова А.Л., **Чикин Д.В.** и др. Стабильность электролитов для проточных редокс-батарей из индивидуальных изомеров и смесей сульфопроизводных антрахинона // II Всероссийская конференция с международным участием «Инновации в

альтернативной энергетике: производство и накопление», Дубна, 18-19 ноября 2024 года.

Автор выражает глубокое уважение и признательность своему руководителю Коневу Дмитрию Владимировичу и коллегам по лаборатории Петрову Михаилу Михайловичу, Пичугову Роману Дмитриевичу, Локтионову Павлу Андреевичу за всестороннюю помощь и ценные советы в работе.

Автор благодарит Карпенко Кирилла Анатольевича за предоставление смесей сульфопроизводных антрахинона, образца естественного инокулята и измерения ЯМР-спектров. Автор также благодарит Колесникова Евгения Александровича за предоставленные снимки СЭМ анодов МТЭ.