

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук Конев Д.В.

Москва – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 Современное состояние исследований в области органических ПРБ и микробных топливных элементов	16
1.1 Органические ПРБ	18
1.1.1 Хинонные ПРБ.....	19
1.1.2 Виологен-содержащие ПРБ	21
1.1.3 Аллоксазин-содержащие ПРБ.....	23
1.1.4 ТЕМРО-содержащие ПРБ	24
1.2 ПРБ на основе производных антрахинона	25
1.3 Проточные микробные топливные элементы, использующие редокс-медиаторы	32
Выводы по главе 1	35
ГЛАВА 2 Материалы и методы работы.....	37
2.1 Материалы и реактивы	37
2.2 Синтез электролитов.....	38
2.3 Методы характеристики сульфопроизводных антрахинона	39
2.4 Электрохимические методы исследования	41
2.5 Определение растворимости и вязкости смесей сульфопроизводных антрахинона	44
2.6 Методы исследования микробных топливных элементов.....	45
Выводы по Главе 2	49
ГЛАВА 3 Испытание неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона в качестве электролита отрицательного полуэлемента проточной редокс-батареи.....	50

3.1 Синтез	50
3.2 Редокс-поведение	55
3.3 Редокс-стабильность и влияние побочных реакций.....	61
3.4 Испытание смесей в качестве электролита отрицательного полуэлемента антрахинон-бромной проточной редокс-батареи	68
Выводы по Главе 3	75
ГЛАВА 4 Измерение физико-химических характеристик смесей сульфопроизводных антрахинона	77
4.1 Предельная растворимость и удельная емкость	77
4.2 Влияние pH	78
4.3 Измерения в антрахинон-водородной ячейке	83
Выводы по Главе 4	85
ГЛАВА 5 Сульфопроизводное антрахинона в качестве редокс-медиатора для проточных микробных топливных элементов	87
5.1 Получение модифицированных анодов.....	87
5.2 Испытания одиночных и каскадных проточных ячеек микробного топливного элемента.....	89
5.3 Сравнение проточных ячеек микробного топливного элемента с модифицированными и немодифицированными электродами.....	94
5.4 Стабильность иммобилизованных редокс-медиаторов	99
Выводы по Главе 5	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

Список сокращений и условных обозначений

2,6-AQDS	Антрахинон-2,6-дисульфокислота
2,6-DBEAQ	4,4'-((Антрахинон-2,6-диил)диокси)дибутират
2,7-AQDS	Антрахинон-2,7-дисульфокислота
2-AQS/AQS	Антрахинон-2-сульфокислота
4-ОН-TEMPO	4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил
AQ	антрахинон
DHAQDMS	1,4-Дигидроксиантрахинон-2,3-диметилсульфокислота
DHAQDS	1,8-Дигидроксиантрахинон-2,7-дисульфокислота
DMAQ	1,5-Диметил-2,6-дигидроксиантрахинон
MVi ²⁺	Метилвиологен (N,N'-диметил-4,4'-бипиридиний)
PPy	Полипиррол
QHQ	Хингидронный комплекс/димер
TEMPO	2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил
THAQ	2,3,6,7-Тетрагидроксиантрахинон
TKEN	Тетракис(гидроксиэтил)аммоний
TKMP	Тетракис(гидроксиметил)фосфоний
АБПРБ	Антрахинон-бромная проточная редокс-батарея
ВАХ	Вольтамперная характеристика
ВСЯ	Внутреннее сопротивление ячейки
ГИЭ	Глубина использования электролита
ИСВ	Искусственная сточная вода
КПД	Коэффициент полезного действия
МТЭ	Микробный топливный элемент
МЭБ	Мембранно-электродный блок
НРЦ	Напряжение разомкнутой цепи
ПРБ	Проточная редокс-батарея
РМ	Редокс-медиатор
СА	сульфопроизводные антрахинона
СВЭ	Стандартный водородный электрод

СЗБ – Степень заряда батареи

СПЕ – Скорость падения емкости

ССА – Смесь сульфопроизводных антрахинона

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЦВА – Циклическая вольтамперометрия

ЭИС – Электрохимическая импеданс-спектроскопия

ЭМ – Экзоэлектрогенные микроорганизмы

ЯМР – Ядерно-магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. 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 [2]. 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 полужайки 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-моносulfокислота). Кроме того, СА и другие электроактивные антрахиноны широко распространены в качестве различных красителей, а также в качестве катализаторов для производства перекиси водорода [3], 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 $0,6 \text{ Вт/см}^2$ с сохранением емкости 99,2 % при удельном токе 200 мА/см^2 [4]. Позже характеристики АБПРБ были дополнительно улучшены [5,6]. Однако, несмотря на несколько 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 [7]. Huskinson и др. показали, что редокс-поведение таких смесей практически идентично 2,7-AQDS [4]. Mazur и др. продемонстрировали, что ССА может использоваться в качестве электролита для АБПРБ и исследовали их редокс-стабильность в различных состояниях заряда [8]. 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 [9–12].

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.

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 (РРy) с включенными молекулами 2,7-AQDS (РРy/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 $(1,7 - 8,9) \cdot 10^{-7}$ 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/см²); в то же время удельная мощность батареи при степени заряда 50 % не зависит от состава смеси и находится на уровне ~130 мВт/см²;

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 Н₂SO₄ до 0,4 М СА в 5 М Н₂SO₄. Максимальная объемная емкость ССА составляет 48,2 А·ч/л при 1 М Н₂SO₄;

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/м²;

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 не прямой перенос электронов с клеток слабых электрогенов на электрод. Продemonстрирована 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 характеристики 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* спектроскопия, 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/м².

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 ^1H 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 опубликованы 3 статьи [13–15] в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, категории K1: 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 [16].

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.

ГЛАВА 1 Современное состояние исследований в области органических ПРБ и микробных топливных элементов

ПРБ является вторичным химическим источником тока, то есть таким источником, который обладает возможностью многократно заряжаться и разряжаться. Конструкция ПРБ включает в себя следующие компоненты (рисунок 1):

- 1) Сепаратор, который отделяет одно полупространство батареи от другого и является проводящим для необходимых ионов (мембрана);
- 2) Проводники с электронной (например, металлические токосъемы) и ионной (электролиты) проводимостью;
- 3) Материалы, обеспечивающие протекание гетерогенных редокс-реакций (электроды);
- 4) Резервуары для хранения электролитов;
- 5) Насосы, перекачивающие электролиты (особенность ПРБ).

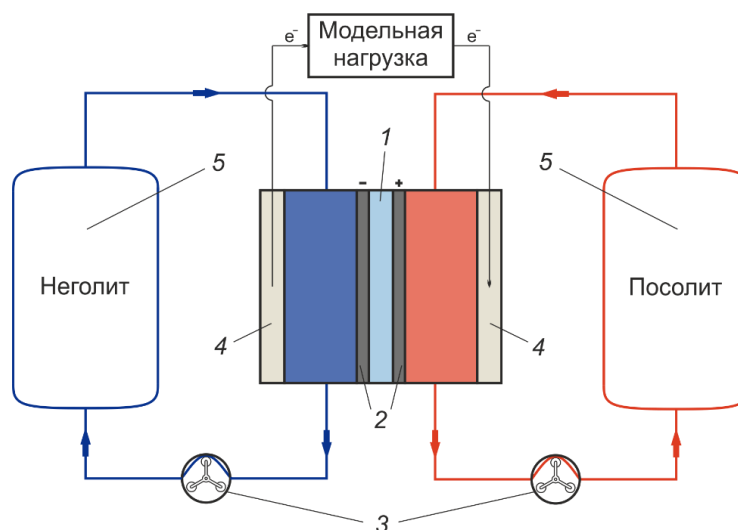


Рисунок 1 – Схематическое изображение ПРБ

(1 – ионселективная мембрана, 2 – электроды, 3 – перистальтические насосы, 4 – токосъемы, 5 – резервуары хранения электролитов)

Электрическая энергия в ПРБ запасается в виде химической энергии электролитов путем редокс-реакций на электродах, во время которых электролиты непрерывно циркулируют между резервуарами для их хранения и мембранно-электродным блоком (МЭБ). В системе присутствуют два

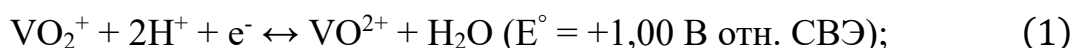
электрода – катод (положительный) и анод (отрицательный). Так как электрохимические реакции в ПРБ являются обратимыми, существует договоренность об обозначении положительного и отрицательного электродов по процессу разряда батареи. Соответственно положительным электродом называется такой электрод, на котором в процессе разряда происходит реакция восстановления, а отрицательным – реакция окисления.

Ключевыми достоинствами ПРБ перед другими видами химических источников тока являются:

- Возможность независимого масштабирования емкости и мощности за счет увеличения размеров резервуаров с электролитами и увеличения размера ячейки, соответственно;
- Отсутствие саморазряда в режиме простоя;
- Отсутствие фазовых переходов электроактивных компонентов и сложно организованных межфазных границ, подвергающихся деградации в процессе функционирования.

На данный момент в мире широко коммерциализованы только полностью ванадиевые ПРБ, которые используются в качестве стационарных энергонакопителей. Реакции на катоде и аноде полностью ванадиевой ПРБ можно представить таким образом:

- на катоде:



- на аноде:



Как видно, в данных батареях в качестве редокс-пар обоих полупространств ячейки используются соли ванадия с разными степенями окисления. Использование соединений одного элемента в электролитах отрицательного и положительного полуэлементов исключает появление паразитного кроссовера, то есть процесса загрязнения полуячейки соединениями другой полуячейки, что несомненно является преимуществом.

За последние десятилетия в области полностью ванадиевых ПРБ достигнут большой прогресс: в частности, показаны ячейки с удельной мощностью 1,2 Вт/см², а также значительно улучшены и другие ключевые метрики. Однако, растущая с каждым годом цена на ванадий создает ощутимые проблемы для дальнейшего использования электролитов на его основе, так как существует регламентированная максимальная цена электроэнергии за кВт·ч. Совокупность двух вышеизложенных факторов, достижение сравнительно высокой удельной мощности и рост цен на ванадий, дала громадный толчок исследованиям «безванадиевых» ПРБ, и сегодня в мире активно ведется поиск альтернативных электролитов, более доступных и экологичных – в частности, органических.

1.1 Органические ПРБ

С каждым годом изучаются все новые электролиты для применения в ПРБ с тенденцией в сторону уменьшения затрат на их получение, так как заметную долю себестоимости ПРБ занимает стоимость электролита, что особенно характерно для ПРБ на основе соединений металлов переменной валентности (до 55 %) [17]. В современном мире существует тенденция повсеместного применения более зеленых и экологичных материалов. Данные предпосылки побудили исследовать органические электроактивные материалы в качестве редокс-активных компонентов электролитов в ПРБ, так как они способны решить вышеизложенные проблемы. Во-первых, органические материалы можно получать из дешевого исходного сырья путем простых химических реакций. Во-вторых, они состоят из химических элементов, широко распространенных в земной коре. В-третьих, они обладают значительно меньшим воздействием на окружающую среду, чем соединения металлов, используемые в ПРБ. Кроме того, к достоинствам органических материалов можно отнести: высокую скорость переноса заряда, гибкость к изменению структуры молекул с возможностью повышения предельной

растворимости и редокс-потенциалов электродных реакций, включая их многоэлектронные механизмы, повышающие объемную емкость электролита.

Рассмотрим различные органические электроактивные материалы, исследуемые и в качестве редокс-активных компонентов электролита отрицательного полуэлемента ПРБ, и в качестве – положительного.

1.1.1 Хинонные ПРБ

Хиноны классифицируются как ароматические электроактивные молекулы, производные бензохинона (рисунок 2а), которые обладают сопряженной структурой и при восстановлении обратимо превращаются в гидрохиноны, восстанавливая карбонильные группы до гидроксильных. Редокс-реакции с участием хинонов характеризуются высокими скоростями и хорошей обратимостью. Хиноны/гидрохиноны, используемые в водных ПРБ, представлены на рисунке 2.

В работе [18] в качестве электролита положительного полуэлемента использовалась гидрохинонсulfоkислота (рисунок 2б), которая продемонстрировала стабильное редокс-поведение, ~ 99 % кулоновской эффективности и ~ 70 % энергетической эффективности в течение 100 циклов с редокс-парой PbSO_4/Pb в качестве электролита отрицательного полуэлемента. Также было показано на примере 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты (рисунок 2в), что производные бензохинона являются электрохимически нестабильными и в результате редокс-реакций могут вступать в негативные побочные реакции гидратации с образованием более замещенных гидроксипроизводных, которые приводят к снижению производительности всей батареи, снижая напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) и емкость ячейки.

Ячейка, использовавшая 3,6-дигидрокси-2,4-диметилбензолсульфокислоту (рисунок 2г) как электроактивный компонент положительного полуэлемента и 2,7-AQDS как компонент электролита отрицательного полуэлемента, продемонстрировала коэффициент удержания емкости,

который составил $\sim 99,95$ %/цикл в течение 25 циклов при кулоновской эффективности, равной 98 % [19].

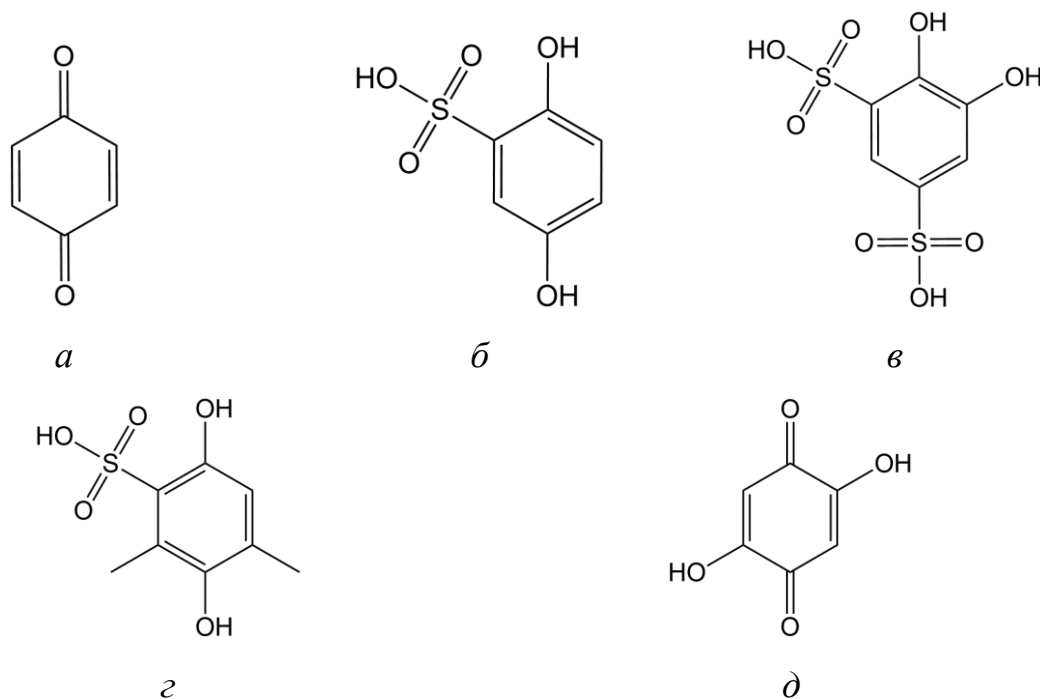


Рисунок 2 – Примеры хинонов/гидрохинонов, используемых в ПРБ

(а – бензохинон, б – гидрохинонсульфокислота,

в – 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислота,

г – 3,6-дигидрокси-2,4-диметилбензолсульфокислота,

д – 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон;

б-г – использовались в качестве электролита положительного полуэлемента,

д – в качестве электролита отрицательного полуэлемента)

В обеих вышеописанных работах в качестве фонового электролита использовались водные растворы серной кислоты в диапазоне концентраций от 1 М до 4 М. Однако, растворимость производных бензохинона может значительно возрастать с увеличением рН, а также этому способствуют дополнительные гидроксильные группы, присоединенные по незамещенным положениям бензохинона. Так, в статье [20] была изготовлена щелочная ПРБ (фоновый электролит – КОН), содержащая 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинон (рисунок 2д) в качестве электроактивного компонента электролита отрицательного полуэлемента и электролит положительного полуэлемента на основе $K_4Fe(CN)_6$. Данное производное показало растворимость более чем 8 М. Однако, наблюдался кроссовер электролита отрицательного полуэлемента через мембрану, снижающий емкость, что говорит о том, что

данную проблему можно решить, например, увеличением размера его молекул путем добавления функциональных групп. Но в результате полностью замещенное производное бензохинона показало существенно меньшую скорость реакции и низкую растворимость.

В целом производные хинона привлекательны в качестве редокс-пар в водных ПРБ, благодаря их быстрому одностадийному двухэлектронному переносу и высокой растворимости в щелочных растворах. Но небольшой размер молекул является основной причиной проблем, связанных с кроссовером, приводящих к неудовлетворительным характеристикам батареи.

1.1.2 Виологен-содержащие ПРБ

Виологены, относящиеся к 1,1'-дизамещенным ионам 4,4'-бипиридиния, являются еще одним многообещающим кандидатом для применения в составе электролита отрицательного полуэлемента водных ПРБ. Они широко используются в качестве редокс-медиаторов и редокс-индикаторов благодаря своим электрохимической обратимости и электрохромному эффекту, соответственно [21,22]. Простейшая форма виологена, метил-виологен (MVi^{2+}) или по-другому N,N'-диметил-4,4'-бипиридиний (заряд обычно скомпенсирован анионами галогенов), представлена на рисунке 3а. Он имеет растворимость в воде более чем 3 М и демонстрирует ступенчатый перенос двух электронов. Дикатион MVi^{2+} сначала восстанавливается до катион-радикала $MVi^{\cdot+}$ (рисунок 3б), приняв первый электрон, а на втором этапе восстановления образуется молекула MVi (рисунок 3в).

Катодная реакция первого этапа протекает быстро и хорошо обратима, однако реакция второго этапа обладает плохой обратимостью ввиду низкой растворимости молекулы MVi . Катион-радикал $MVi^{\cdot+}$ достаточно стабилен в водном растворе, поскольку неспаренный электрон делокализован по всему скелету бипиридина. В большинстве исследований была достигнута обратимая первая стадия электронного переноса, и поэтому электролиты отрицательного

полуэлемента на основе виологенов были использованы для разработки ПРБ, работающих при нейтральном pH.

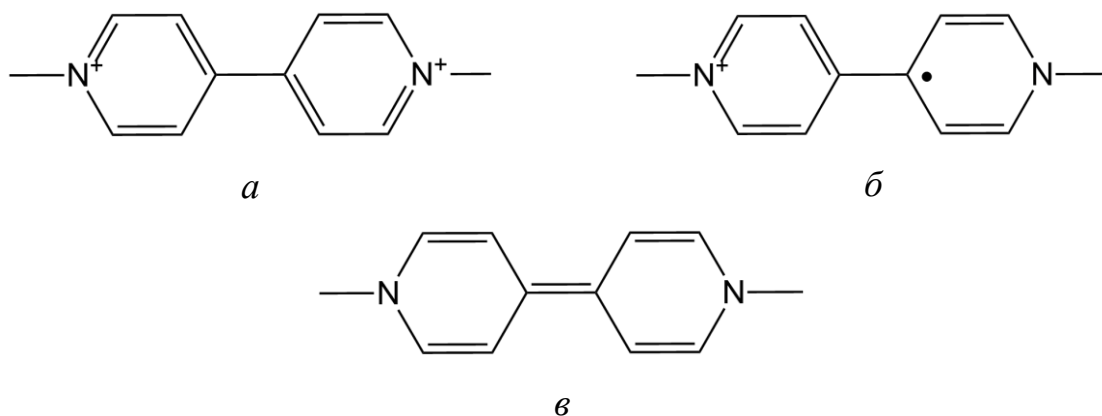


Рисунок 3 – редокс-формы метилвиологена в процессе двухэлектронного восстановления

(*a* – дикатион MVi^{2+} , *б* – катион-радикал $MVi^{\cdot+}$,

в – неионная молекула MVi)

При концентрациях более 0,7 М катион-радикалы $MVi^{\cdot+}$ вступают в побочную реакцию образования димера, который, в свою очередь, может вступать в реакцию диспропорционирования:



Из-за этого повторно окисленный дикатион MVi^{2+} снова подвергается восстановлению в процессе заряда, а образующаяся молекула MVi^0 выпадает в осадок, тем самым вызывая потерю емкости.

В работе [23] было предложено решение проблем димеризации и диспропорционирования путем добавления двух четвертичных аммониевых групп к ионам бипиридиния, которое оказалось успешным и привело к увеличению стабильности электролита отрицательного полуэлемента примерно в 7 раз по сравнению с результатами испытаний ПРБ с метилвиологеном в качестве электролита отрицательного полуэлемента в статье [24]. Данная молекула более стабильного соединения, которая изображена на рисунке 4, обладает общим зарядом 4+, что обеспечивает значительное электростатическое отталкивание между молекулами во время процесса зарядки и подавление димеризации.

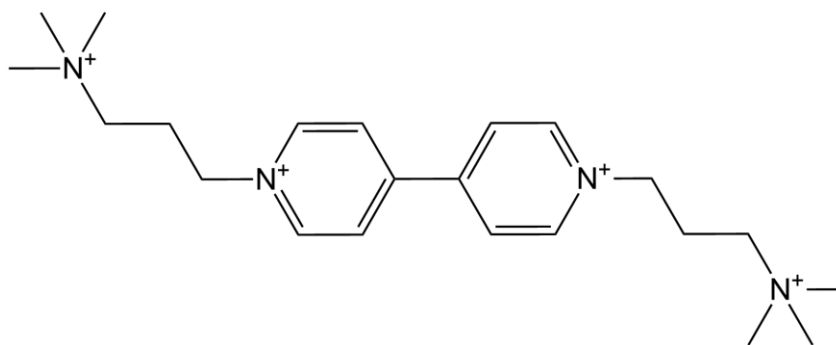


Рисунок 4 – Структура бис(триметиламмоний)пропилвиологена

Успехи в исследованиях ПРБ с виологенами в качестве электролита отрицательного полуэлемента показали перспективность их применения, однако необходимо дальнейшее изучение, чтобы получить повышенную растворимость, большее число циклов заряда-разряда и стабилизированные двухэлектронные редокс-реакции.

1.1.3 Аллоксазин-содержащие ПРБ

Структура аллоксазина (рисунок 5а) представляет собой редокс-активную основу флавинмоноклеотида [25].

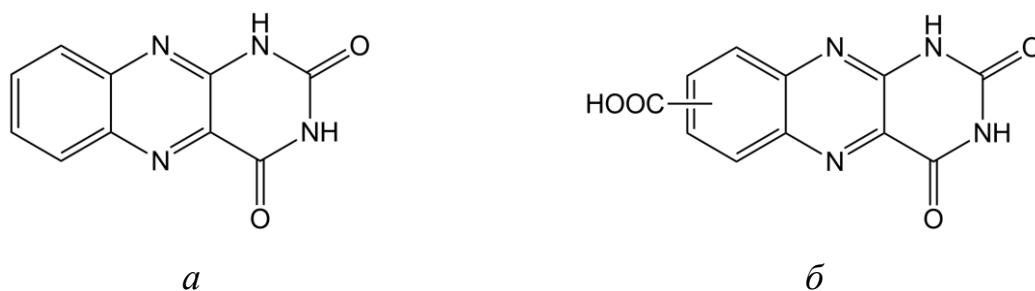


Рисунок 5 – Структуры нефункционализированного (а) и функционализированного карбоновой кислотой (б) аллоксазина

Простой метод синтеза и обратимая одноэлектронная реакция восстановления гетероциклического азота аллоксазина позволяют использовать его в качестве электролита отрицательного полуэлемента ПРБ. Однако, он легко осаждается из-за стэкинга ароматических молекул, богатых делокализованными π -электронами, а также участвует в гидролизе с образованием редокс-неактивных частиц [26]. Поэтому в работе [27] была проведена функционализация аллоксазина карбоновой кислотой (рисунок 5б). ПРБ, использующая такой функционализированный аллоксазин в

концентрации 0,4 М в качестве электролита отрицательного полуэлемента и смесь кровяных солей в качестве электролита положительного полуэлемента, показала потенциал ячейки 1,2 В, удельную мощность 0,35 Вт/см² при рН = 14, коэффициент удержания емкости составил 91 % за 400 циклов при удельном токе 0,1 А/см².

1.1.4 ТЕМПО-содержащие ПРБ

В качестве электролита положительного полуэлемента ПРБ часто применяется 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), который является хорошо известным редокс-медиатором и идентификатором свободных радикалов. В отличие от типичных радикалов, ТЕМПО очень стабилен из-за делокализации электронов между азотом и кислородом, а также благодаря стерической защите из четырех метильных групп (рисунок 6а).

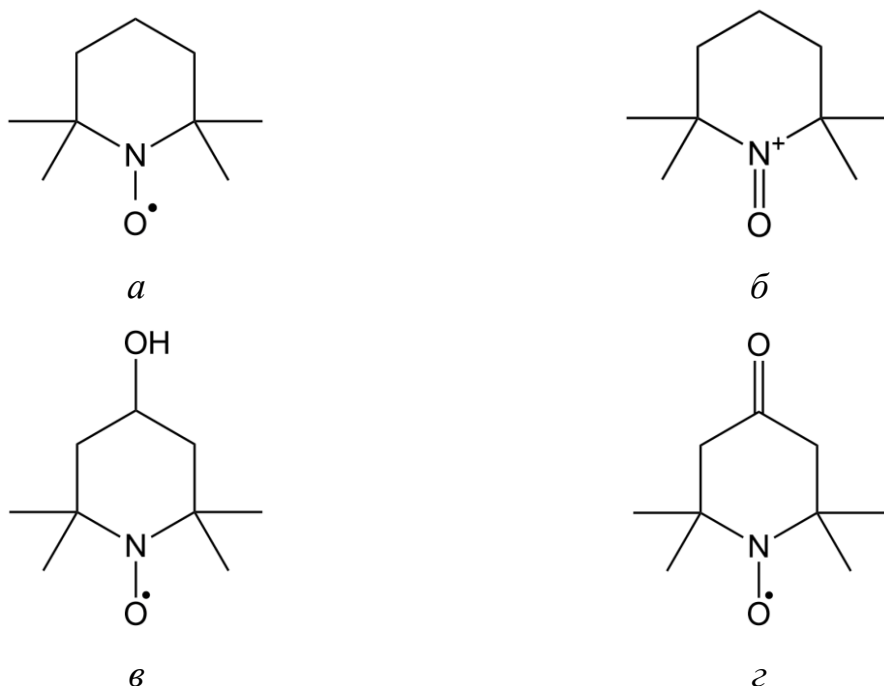


Рисунок 6 – Структуры восстановленного (а), окисленного (б) ТЕМПО и функционализированного гидроксильной группой (в) 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (4-ОН-ТЕМПО), который может необратимо окисляться (г)

ТЕМПО демонстрирует обратимую и быструю одноэлектронную редокс-реакцию и образует оксоаммониевую соль после анодной реакции (рисунок

6б). Однако ТЕМРО сам по себе почти нерастворим в воде, поэтому его функционализируют гидроксильной группой по 4-му положению (рисунок 6в). По данным [28], 4-ОН-ТЕМРО имеет растворимость примерно 2,1 М в воде, и ПРБ, состоящая из 0,1 М 4-ОН-ТЕМРО в качестве электролита положительного полуэлемента и 0,1 М MV^{2+} в качестве электролита отрицательного полуэлемента, демонстрировала сохранение емкости 99 % в течение 100 циклов при 40 мА/см². При более высоком удельном токе, 100 мА/см², емкость и энергетическая эффективность заметно уменьшаются, так как самоокисление 4-ОН-ТЕМРО через гидроксильный радикал делает его нестабильным (рисунок 6г) [29]. Поэтому разрабатываются новые конструкции, стабилизирующие ТЕМРО.

1.2 ПРБ на основе производных антрахинона

Производные антрахинона представляют собой полициклические ароматические углеводороды, имеющие π -сопряженные структуры (рисунки 7-11). Полностью делокализованные электроны в структуре антрахинона уменьшают возможность реакции сопряженного присоединения по Михаэлю, которая свойственна, например, производным бензохинона. Кроме того, большой размер молекул производных антрахинона снижает вероятность кроссовера. К ним так же, как и ко всем органическим соединениям, можно добавлять различные функциональные группы, что позволяет увеличивать растворимость. Ко всему прочему, они обладают быстрым и обратимым двухэлектронным переносом заряда. Благодаря этим разнообразным преимуществам, во многих исследованиях ПРБ в качестве электролита отрицательного полуэлемента использовались различные производные антрахинона.

Среди производных антрахинона особое место занимают его сульфокислоты, а именно 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS (рисунок 7), которые перспективны для применения в качестве электролита отрицательного полуэлемента АБПРБ.

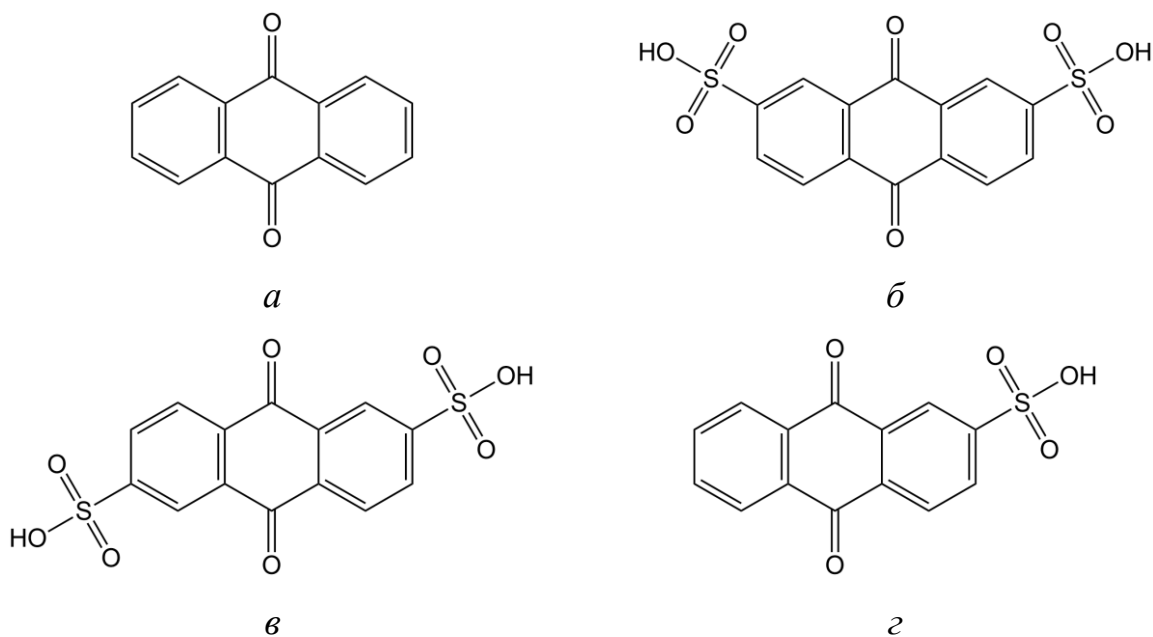


Рисунок 7 – Структуры антрахинона (*a*) и его сульфопроизводных:
2,7-AQDS (*б*), 2,6-AQDS (*в*) и AQS (*г*)

Добавление электронодонорных гидроксильных групп к 2,7-AQDS для получения 1,8-дигидроксиантрахинон-2,7-дисульфокислоты (DHAQDS, рисунок 8*a*) может сместить потенциал в более катодную область на 100 мВ, что увеличивает потенциал ячейки на 11 % [30]. Кроме того, образование водородных связей между гидроксильными и соседними карбонильными группами в молекулах DHAQDS повышает значение константы скорости для катодной реакции до $1,56 \cdot 10^{-2}$ см/с. Но, поскольку скорость анодного процесса довольно низкая, ПРБ на основе DHAQDS функционирует только при низком удельном токе. Вдобавок кроссовер электролита положительного полуэлемента, представляющего собой редокс-пару Br_2/Br^- , был значительным, что привело к реакции между бромом и сульфо-группами в DHAQDS и к значительному снижению емкости батареи. Однако асимметричная молекула 1,4-дигидроксиантрахинон-2,3-диметилсульфокислоты (DHAQDMS, рисунок 8*б*) подавляет замещение бромом, даже если происходит его кроссовер.

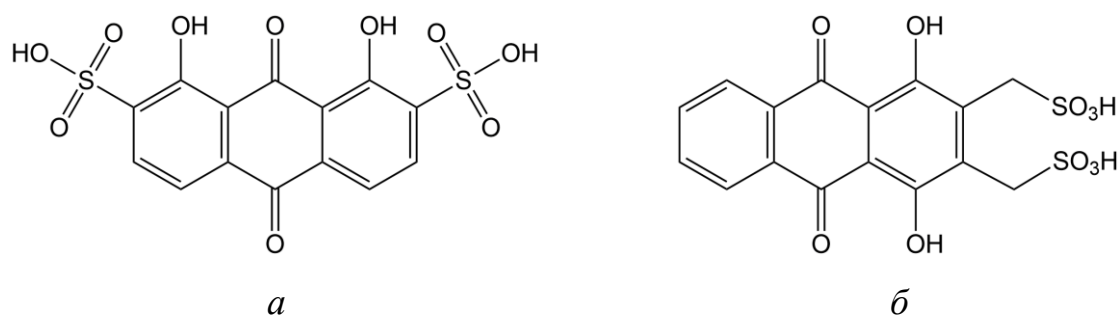


Рисунок 8 – Структуры DHAQDS (*a*) и DHAQDMS (*б*)

Тем не менее, характеристики циклирования с DHAQDMS хуже, чем с DHAQDS, поскольку восстановленная форма DHAQDMS химически нестабильна. Предположительно, потеря сопряжения между сульфогруппами и основной цепью антрахинона после катодной реакции запускает химическое разложение.

В рамках исследования [31] были получены два изомера дигидроксиантрахинона, такие как хинизарин (1,4-дигидроксиантрахинон, рисунок 9*a*) и ализарин (1,2-дигидроксиантрахинон, рисунок 9*б*), которые лишь умеренно растворимы (примерно до 4 мМ) в нейтральных и кислых водных растворах из-за π -стэкинга и межмолекулярных водородных связей. Однако функционализация хинизарина и ализарина тетракис(гидроксиэтил)аммонием (ТКЕН, рисунок 9*в*) и тетракис(гидроксиметил)фосфонием (ТКМР, рисунок 9*г*), повысила их растворимость. Производные хинизарина показали два обратимых редокс-перехода, $E_{1/2} = 0$ и 1,0 В отн. стандартного водородного электрода (СВЭ), с растворимостью уже 0,4 М в кислом растворе, что предполагает потенциальное применение хинизарина в ПРБ как в качестве электролита отрицательного полуэлемента, так и электролита положительного полуэлемента. Ализарин-ТКЕН, в свою очередь, продемонстрировал один редокс-переход при $E_{1/2} = -0,2$ В отн. СВЭ и максимальную растворимость 1,6 М в кислой среде.

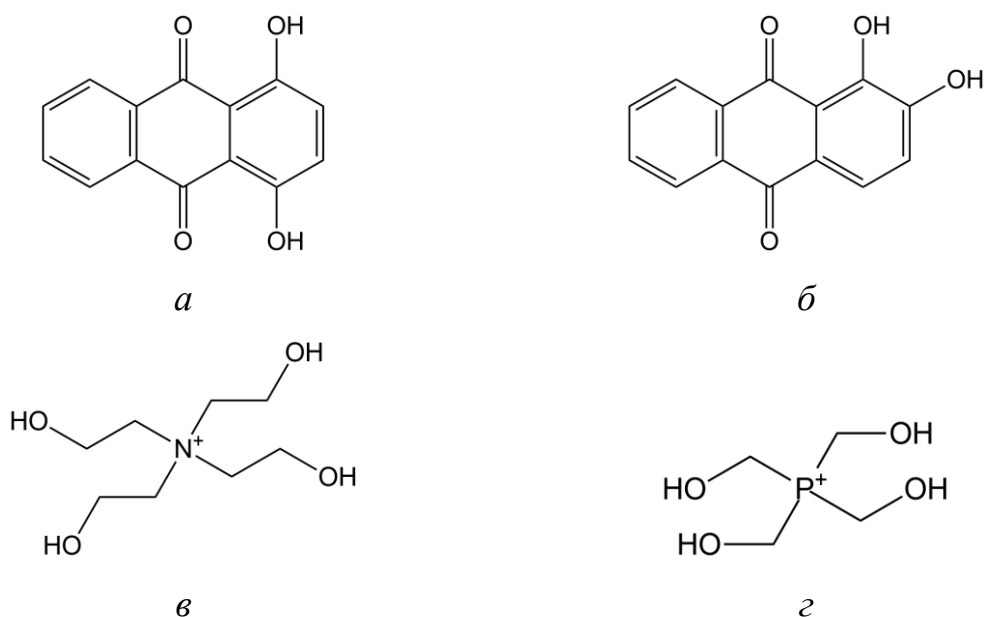


Рисунок 9 – Структуры хинизарина (а), ализарина (б), TKEN (в) и ТКМР (г)

ПРБ с щелочной средой может преодолеть вышеупомянутые проблемы, связанные с низкой растворимостью некоторых производных антрахинона в кислой среде. Гидроксильная группа повышает растворимость антрахинона и сдвигает редокс-потенциал в катодную сторону. В работе [32] описано применение 2,6-дигидроксиантрахинона (DHAQ, рисунок 10а), редокс-потенциал которого составил $-0,69$ В отн. СВЭ с растворимостью более чем $0,6$ М при $\text{pH} > 12$. ПРБ, использующая в качестве электролита отрицательного полуэлемента $0,5$ М DHAQ, а в качестве электролита положительного полуэлемента $0,4$ М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, продемонстрировала снижение емкости на $0,1$ % за цикл или 5 % в сутки с кулоновской эффективностью более чем 99 % и энергетической более чем 84 % при удельном токе $0,1$ А/см². Авторы указали, что потеря емкости скорее всего связана с утечкой электролита, а не с кроссовером электролита отрицательного полуэлемента и/или электролита положительного полуэлемента. Удельная мощность такой ПРБ составила $0,45$ Вт/см² при 20 °С и $0,7$ Вт/см² при 45 °С, что связано с сопротивлением ячейки, которое составило $0,560$ и $0,878$ Ом·см², соответственно. Разница удельных сопротивлений в зависимости от температуры в основном определяется диффузией DHAQ в мембране Nafion. Отмечено также, что отрицательный

заряд сульфогруппы проявляется в мембране Nafion даже в щелочном растворе.

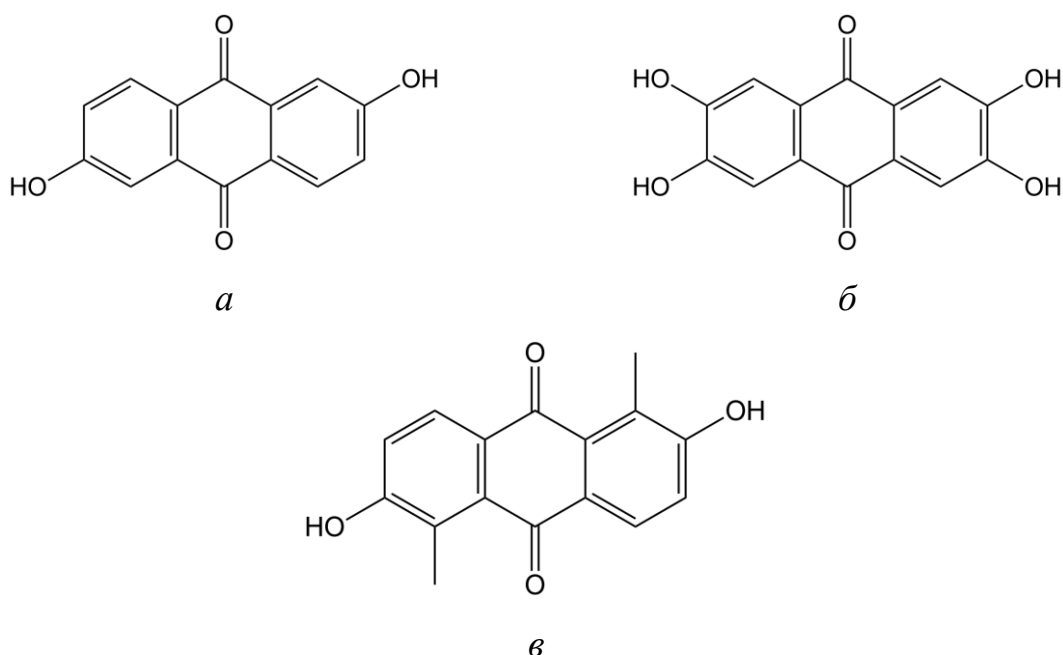


Рисунок 10 – Структуры DNAQ (а), THAQ (б) и DMAQ (в)

Дальнейшие модификации DNAQ с получением 2,3,6,7-тетрагидроксиантрахинона (THAQ, рисунок 10б) и 1,5-диметил-2,6-дигидроксиантрахинона (DMAQ, рисунок 10в) смещают потенциал катода до -0,82 В отн. СВЭ, что приводит к напряжению ячейки 1,35 В отн. СВЭ (в качестве электролита положительного полуэлемента использовался раствор 0,4 М $K_4Fe(CN)_6$ в 1 М KOH).

В работе [33] говорилось об испытании 4,4'-((антрахинон-2,6-диил)диокси)дибутирата (2,6-DBEAQ, рисунок 11). Алкильные цепи и концевые карбоксильные группы поспособствовали растворимости молекул, которая составила 0,6 М при pH = 12 и 1 М при pH = 14. А теоретическая объемная удельная энергия оказалась равной 17 Вт·ч/л при использовании $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ в качестве электролита положительного полуэлемента. Такая высокая удельная энергия может соответствовать технико-экономическим критериям ПРБ. В данном исследовании проводилось испытание так называемой симметричной ячейки. Оно заключается в том, что один и тот же электролит, предварительно заряженный до степени заряда 50 %,

циклируется одновременно в сторону окисления и восстановления в разрядной ячейке. Данное измерение позволяет исследовать стабильность электроактивных компонентов электролита положительного полуэлемента и электролита отрицательного полуэлемента по отдельности, а также выяснить, как будет падать емкость ячейки в тех условиях, когда кроссовером можно пренебречь, так как в обоих полужайках циклируется электролит с одной и той же редокс-парой. Симметричная ячейка на основе 0,5 М 4,4'-((Антрахинон-2,6-диил)диокси)дибутирата (2,6-DBEAQ) продемонстрировала превосходные циклические характеристики: средняя скорость падения емкости менее чем 0,001 % за цикл или менее чем 0,01 % за день. Также в ходе данного исследования 2,6-DBEAQ сравнивался с двумя структурными изомерами – 1,2-DBEAQ и 1,8-DBEAQ. Однако симметричные ячейки, использующие такие изомеры, демонстрировали гораздо более быстрое снижение емкости: ~ 0,1 % за цикл и ~ 10 % в день. Авторы предположили, что эти изомеры подвержены расщеплению γ -гидроксibuтирата в присутствии гидроксид-ионов и воды. В рамках данной работы также определялись рабочие характеристики ПРБ с использованием различных мембран. Значительное падение емкости наблюдалось у мембраны из перфторсульфоновой кислоты из-за сильного кроссовера электроактивных соединений, в то время как кроссовер был значительно подавлен нефторированной мембраной серии E-600. Данная мембрана показала чрезвычайно низкую проницаемость для молекул 2,6-DBEAQ (около $5,26 \cdot 10^{-13}$ см²/с), а также для ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (около $4,4 \cdot 10^{-12}$ см²/с), которые были как минимум на порядок ниже, чем для мембраны Nafion 212. Кроме того, низкое удельное сопротивление мембраны E-600, ~1 Ом·см² в 1 М КОН, способствовало повышению удельной мощности, которая составила 0,24 Вт/см² для ПРБ на основе 2,6-DBEAQ.

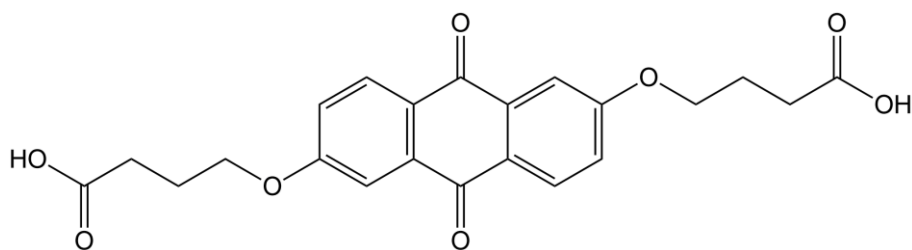
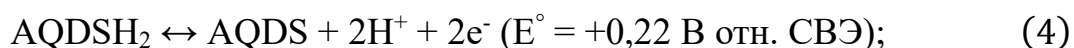


Рисунок 11 – Структура 2,6-DBEAQ

Рассмотрим ключевые аспекты АБПРБ на основе СА. Редокс-реакции данной батареи можно записать в следующем виде:

- на аноде:



- на катоде:



- суммарная реакция:



В 2014 году была представлена АБПРБ, в которой в качестве электролита отрицательного полуэлемента использовался сернокислый раствор 2,7-AQDS, а в качестве электролита положительного полуэлемента – раствор молекулярного брома в бромистоводородной кислоте [4]. Она продемонстрировала удельную мощность 0,6 Вт/см² и относительно высокий коэффициент удержания емкости, равный 99,2 %, при удельном токе 200 мА/см², что открыло возможности для ее практического применения в будущем.

В последующих работах концепция АБПРБ интенсивно развивалась. Удельная мощность ячейки увеличилась до 1 Вт/см² [5], а условия циклических заряд-разрядных испытаний были оптимизированы таким образом, что были достигнуты энергетическая эффективность заряд-разрядного цикла 88 % и коэффициент удержания емкости 99 %. Показана перспективность использования этой концепции при применении электролита положительного полуэлемента и электролита отрицательного полуэлемента сильно различающейся кислотности.

Тем не менее, в мире не установлено ни одной коммерческой АБПРБ. Это связано с высокой стоимостью натриевой соли, являющейся прекурсором 2,7-AQDS. В то же время широко известен дешевый способ его получения в смеси с другими электроактивными сульфопроизводными антрахинона – 2,6-AQDS и AQS [34]. В данном синтезе (см. п. 3.1) исходными веществами являются антрахинон и олеум, в результате чего общая стоимость органических электроактивных материалов, полученных таким образом, оценивается в 1-4 доллара за кг или в пересчете на энергию – не более 27 долларов за кВт·ч [4], что по данным технико-экономического анализа делает использование такого электролита экономически целесообразным.

Однако на сегодняшний день практически отсутствует систематическая оценка возможности использования неочищенной смеси СА в качестве электролита отрицательного полуэлемента АБПРБ. Редокс-поведение такой системы было лишь кратко охарактеризовано с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) [4], и, помимо широко распространенного 2,7-AQDS, другие компоненты смеси СА (2,6-AQDS и AQS) были протестированы отдельно как электролиты отрицательного полуэлемента ПРБ [35]. Единственным исключением являются недавние исследования группы Mazur и соавторов, в которых была продемонстрирована высокая химическая стабильность органических электроактивных компонентов смеси СА в ходе многочисленных редокс-реакций [8]. Однако ряд вопросов, касающихся основных параметров, определяющих возможности использования смеси СА в ПРБ (такие как мощность разряда, удельный ток, энергетическая эффективность и др.), остался за рамками данной работы.

1.3 Проточные микробные топливные элементы, использующие редокс-медиаторы

Микробные топливные элементы являются перспективными биоэлектрохимическими системами, которые генерируют электричество благодаря экзоэлектрогенным микроорганизмам (ЭМ), окисляющим

органическое вещество и передающим электроны за пределы клеточной оболочки [36]. МТЭ потенциально могут производить электричество во время очистки сточных вод [37] и питать различные автономные устройства [38]. Однако их практическое применение ограничено низкой производительностью, особенно низкими удельными током и мощностью.

Электроны, производимые ЭМ, могут передаваться на электрод различными способами, например, через трансмембранные белки или другие прямые механизмы. Другие микроорганизмы не способны к прямому переносу электронов и в таком случае необходимы, например, редокс-медиаторы – химические соединения, переносящие электроны между ЭМ и поверхностью электрода [39]. Такие ЭМ называются слабыми экзоэлектрогенами [40]. Поэтому производительность многих МТЭ может быть значительно повышена с помощью искусственных редокс-медиаторов (РМ), либо добавляемых в органические субстраты, либо иммобилизованных на поверхности электрода. Они вовлекают слабые экзоэлектрогены в электронный обмен, повышают скорость электродных реакций [41], и, в случае иммобилизованных РМ, увеличивают удельную поверхность и улучшают адгезию биопленок [42].

Для успешного применения искусственные РМ должны иметь подходящие редокс-потенциалы, хорошую биосовместимость и редокс-стабильность. Этим требованиям удовлетворяет натриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты (здесь и далее AQDS) и ее производные, широко используемые в проточных органических батареях. Помимо достаточно отрицательного редокс-потенциала (0,22 В относительно СВЭ) для медиаторного сопряжения анодных реакций МТЭ, AQDS также демонстрирует достаточную скорость редокс-реакций с субстратом и обмена электронами с электродом [11], может выдерживать сотни редокс-циклов без заметной деградации [43], а также обладает биосовместимостью, поскольку многие антрахиноны встречаются в растениях и других живых организмах. Кроме того, AQDS может как окисляться, так и восстанавливаться разнообразными микроорганизмами, что позволяет ему действовать в качестве

редокс-медиатора в сообществах микроорганизмов смешанного типа [41,44,45].

AQDS и другие хиноны уже показали свою способность к медиации внеклеточного переноса электронов и повышению производительности МТЭ [9,46,47]. Feng и др. продемонстрировали, что двухкамерная ячейка МТЭ с анодом, модифицированным PPy/2,6-AQDS и инокулированным *Shewanella decolorationis* S12, превосходит немодифицированную в 13 раз по удельной мощности [46]. Hassan и др. использовали *Shewanella oneidensis* MR-1 и нафтохиноновый редокс-полимер в качестве РМ, что привело к 15-кратному увеличению удельного тока в однокамерной ячейке МТЭ [47]. Martinez и др. показали, что этот подход работает и для смешанных микробных сообществ. Их однокамерная ячейка МТЭ с биоанодом PPy/2,6-AQDS, инокулированным анаэробным илом, работала в течение 15 дней и продемонстрировала удельную мощность 816 мВт/м², что почти в 4 раза выше, чем у немодифицированных электродов [9]. Кроме того, антрахиноны успешно используются для медиации катодной анаэробной реакции превращения CO₂ в CH₄ [48,49] и выступают в качестве РМ во многих других био- и биоэлектрохимических системах [12,41,42,50,51].

Существует множество конфигураций МТЭ [52]. Одними из самых новых являются проточные ячейки с нулевым зазором («zero-gap»), вдохновленные топливными элементами, проточными редокс-батареями и другими электрохимическими устройствами.

С анодом и катодом, разделенными только тонкой ионообменной мембраной, МТЭ с нулевым зазором имеет относительно низкое внутреннее сопротивление и, следовательно, высокие удельные ток и мощность [53,54]. Например, Rossi и др. продемонстрировали, что такая проточная ячейка МТЭ, питаемая 100 мМ фосфатно-солевым буферным раствором с добавлением 2 г/л ацетата натрия в качестве субстрата, достигла рекордной удельной мощности 7,1 Вт/м² [53]. Чтобы подтвердить целесообразность использования такой конфигурации, они перешли на искусственную сточную воду с низкой

буферной емкостью и снова получили довольно высокую удельную мощность $1,34 \text{ Вт/м}^2$ [54]. Кроме того, Zhang и др. недавно показали, что использование 2,7-AQDS в качестве РМ в проточной ячейке МТЭ с нулевым зазором увеличивает удельную мощность до 100 Вт/м^2 [55]. Однако, поскольку их подход сильно отличался от общепринятых (планктонные *E. coli* вместо анодных биопленок и реакция восстановления феррицианида вместо медленной реакции восстановления кислорода, а также сами молекулы РМ циркулируют в катодном контуре), дальнейшее масштабирование их технологии может быть проблематичным.

Выводы по главе 1

- ПРБ являются перспективными системами для стационарного хранения энергии благодаря независимому масштабированию мощности и емкости, отсутствию саморазряда и деградации вследствие многократных фазовых переходов участников токогенерирующей реакции.
- Органические материалы привлекательны благодаря низкой стоимости, доступности сырья, экологической безопасности, быстрой кинетике и возможности структурной модификации для улучшения растворимости и стабильности.
- Среди органических соединений сульфопроизводные антрахинона (2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS) выделяются высокой обратимостью двухэлектронного переноса, низкой склонностью к кроссоверу из-за крупных молекул и возможностью получения в одну стадию сульфированием антрахинона олеумом.
- АБПРБ с электролитом отрицательного полуэлемента на основе 2,7-AQDS и электролитом положительного полуэлемента на основе редокс-пары HBr/Br_2 продемонстрировала высокие удельные мощности (до 1 Вт/см^2) и энергетическую эффективность, однако коммерческое применение ограничено высокой стоимостью чистых реагентов.

- Смеси сульфопроизводных антрахинона, получаемые прямым сульфированием, являются экономически выгодной альтернативой, однако систематические исследования их электрохимических характеристик, стабильности и влияния состава на рабочие параметры АБПРБ практически отсутствуют.
- Ключевыми факторами, определяющими эффективность электролита отрицательного полуэлемента на основе сульфопроизводных антрахинона являются кинетика редокс-реакций, растворимость, редокс-стабильность и устойчивость к побочным процессам (например, диспропорционированию с образованием неэлектроактивных антронов).
- Применение СА в качестве редокс-медиатора в проточных МТЭ очень распространено; существует большое количество разнообразных подходов, направленных на повышение производительности МТЭ, главный среди которых — использование ячеек с нулевым зазором, часто в сочетании с циркуляцией раствора субстрата.

ГЛАВА 2 Материалы и методы работы

2.1 Материалы и реактивы

В работе использовались следующие реактивы и материалы:

- Антрахинон ($\geq 99,0$ %, «Sigma-Aldrich», США);
 - Олеум (содержание $\text{SO}_3 \sim 20\text{--}25$ %, «Химмед», Россия);
 - Динатриевая соль антрахинон-2,7-дисульфокислоты ($\geq 97,0$ %, «ТСИ», Япония);
 - Динатриевая соль антрахинон-2,6-дисульфокислоты ($\geq 98,0$ %, «ТСИ», Япония);
 - Натриевая соль антрахинон-2-сульфокислоты ($\geq 98,0$ %, «Sigma-Aldrich», США);
 - Серная кислота (95–98 %, «Химмед», Россия);
 - Бромистоводородная кислота (48,0 %, «Химмед», Россия);
 - Пиррол ($\geq 98,0$ %, «Sigma-Aldrich», США);
 - Ацетат натрия 3-водный ($\geq 99,5$ %, «Лаверна», Россия);
 - Карбонат натрия ($\geq 99,5$ %, «Лаверна», Россия);
 - Хлорид калия ($\geq 99,0$ %, «Химмед», Россия);
 - Хлорид натрия (99,8 %, «Русхим», Россия);
 - Хлорид аммония (ЧДА, «Вектон», Россия);
 - Сульфат аммония ($\geq 99,0$ %, «Ленреактив», Россия);
 - Соляная кислота ($> 35,0$ %, «Сигма Тек», Россия);
 - Гидроксид натрия ($\geq 99,0$ %, «Химмед», Россия);
 - Фенолфталеин (индикатор, «Химмед», Россия);
 - Углеродный войлок (марка Sigracell GFD 4.6, «SGL Carbon», Германия)
- перед использованием подвергали термической обработке при 400 °C в течение 2 ч на воздухе;
- Углеродная бумага (марка Sigracet SGL 39AA, «SGL Carbon», Германия);

- Сепараторы – катионообменная мембрана Nafion N115 («DuPont», США); анионообменная мембрана Fumasep FAP-450 («FuMA-Tech», Германия);
- Природный осадок – отобран со дна водоема, расположенного в парке Дубрава, Москва (55°53'44.5"N, 37°23'38.8"E); использовался в качестве инокулята для анодов МТЭ.

2.2 Синтез электролитов

Растворы различных СА получали из соответствующих натриевых солей: динатриевой соли антрахинон-2,7-дисульфокислоты для 2,7-AQDS, динатриевой соли антрахинон-2,6-дисульфокислоты для 2,6-AQDS и натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты для AQS. Для этого водные растворы натриевых солей пропускали через ионообменную колонку с катионообменной смолой (КУ-2-8, H⁺-форма). Поскольку растворимость перечисленных солей антрахинона в воде относительно низка, полученные растворы сульфокислот антрахинона затем дополнительно концентрировали с помощью ротационного испарителя при 60 °C и 75 мбар.

Синтез смесей сульфопроизводных антрахинона проводился в сотрудничестве с Карпенко Кириллом Анатольевичем на базе ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского. Смеси сульфопроизводных (2-AQS, 2,7-AQDS и 2,6-AQDS) получали путем смешивания антрахинона с олеумом в трехгорлой колбе. Затем смесь выдерживали в масляной бане при 150-175 °C при перемешивании в течение 3-10 ч. После этого реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и осторожно выливали в дистиллированную воду. В некоторых случаях реакционную смесь дополнительно промывали несколькими миллилитрами концентрированной серной кислоты. Непрореагировавший антрахинон удалялся фильтрацией с использованием фильтра Шотта. Конкретные значения соотношения реагентов, температуры и времени синтеза приведены в таблице 1.

Для дальнейших исследований как синтезированные смеси, так и растворы отдельных СА разбавляли серной кислотой необходимой

концентрации. Конечная концентрация СА в готовых к испытаниям в разрядной ячейке электролитах была равной 0,1 М. Фоновая концентрация серной кислоты также корректировалась для единообразия и составляла 2,6 М для всех электролитов отрицательного полуэлемента.

Раствор электролита положительного полуэлемента готовился непосредственно перед испытаниями АБПРБ путем смешивания бромата лития и бромистоводородной кислоты при постоянном перемешивании. Состав полученного раствора: 0,5 М Br_2 /2,8 М HBr в объеме 20 мл. Концентрации веществ электролита положительного полуэлемента были взяты в избытке таким образом, чтобы емкость ячейки ПРБ лимитировалась емкостью электролита отрицательного полуэлемента.

2.3 Методы характеристики сульфопроизводных антрахинона

- Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (^1H ЯМР)

Соотношение СА в синтезированных смесях определяли методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрометре «Bruker Avance» с рабочей частотой 500 и 600 МГц при температуре 298 К. Образцы растворяли в D_2O , в качестве внутреннего стандарта использовали триметилсилилпропансульфонат натрия. Обработку спектров выполняли в программе MestReNova. Относительное содержание компонентов (AQS, 2,7-AQDS, 2,6-AQDS) рассчитывали по интегральным интенсивностям характерных сигналов (см. п. 3.1).

- Кулонометрическое титрование

Общая концентрация СА в синтезированных смесях определялась кулонометрическим титрованием с использованием гибридной антрахионоводородной электрохимической ячейки. В качестве анода в такой ячейке использовалась стопка из трех листов углеродной бумаги Sigracet SGL 39AA, один из которых был покрыт каталитическим слоем платиновых чернил Pt/C и располагался в ячейке вплотную к мембране Nafion N115. Через анодное полупространство ячейки прокачивался увлажненный водород,

барботируемый через склянку Дрекселя и производимый водородным генератором ГВ-25 («Мета-хром», Россия), в то время как раствор ССА прокачивался через катодное полупространство ячейки. В качестве катода использовался углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 со степенью сжатия 30 %. Для достижения полного восстановления молекул СА процесс велся в потенциостатическом режиме при напряжении -0,1 В до тех пор, пока удельный ток не достигнет постоянного значения на уровне 1-4 мА/см². Концентрация вычислялась с использованием закона Фарадея: $C = Q/n \cdot F \cdot V$, где Q – количество заряда, прошедшего во время эксперимента, n – число электронов, участвующих в реакции (для кислых растворов СА низкой концентрации оно равно 2), F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), а V – объем исследуемого электролита.

- Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора использовалось для определения концентрации серной кислоты в ССА. Титрование проводилось для смесей, разбавленных в сто раз, с использованием 0,1 М NaOH в качестве титранта. Измерение повторялось три раза для каждого образца до изменения цвета индикатора. Концентрацию H₂SO₄ рассчитывали по объему расходуемого титранта с учетом разбавления.

- УФ-видимая спектроскопия

УФ-видимая спектроскопия проводилась с использованием спектрофотометра Lambda 750 («Perkin Elmer», США). Спектры поглощения измерялись при различных разбавлениях исходных анализируемых растворов (0,1 М СА в 2,6 М H₂SO₄) при длине оптического пути 1 см. Раствор серной кислоты концентрацией 2,6 М использовался для разбавления исходных растворов, а также в качестве эталонного спектра.

Для оценки состава ССА использовался набор из трех методов: кулонометрическое титрование для определения общей концентрации СА,

ЯМР-спектроскопия для получения представления о соотношении СА между собой и кислотно-основное титрование для определения концентрации серной кислоты.

2.4 Электрохимические методы исследования

Все электрохимические измерения проводились на потенциостатах-гальваностатах «Autolab PGSTAT302N» («Metrohm», Швейцария), «P-20X8», «P-50X» и «P-200X» (все – производства «Элинс», Россия).

- Циклическая вольтамперометрия

Редокс-поведение растворов изучалось в пятигорлой стеклянной круглодонной колбе, выступающей в качестве трехэлектродной ячейки. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглерод (диаметр 3 мм), в качестве электрода сравнения – Ag/AgCl (погруженный в насыщенный раствор KCl), а в качестве противоэлектрода – платиновая фольга. Перед измерениями исследуемый раствор в ячейке вакуумировали и продували аргоном с помощью линии Шленка на протяжении 10 минут для удаления молекул кислорода из системы. Измерения проводились при различных скоростях сканирования (10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 3000 и 5000 мВ/с) в диапазоне потенциалов от -0,3 до +0,45 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl). В качестве фонового электролита использовалась серная кислота в такой же концентрации, как в анализируемом растворе СА. Коэффициент диффузии рассчитывался по уравнению Рендлса-Шевчика в диапазоне скоростей сканирования, в котором наклон зависимости тока от скорости сканирования в билогарифмических координатах не превышает 0,6.

Константа скорости переноса заряда оценивалась по уравнению Николсона в диапазоне скоростей сканирования, в котором расстояние между пиками окисления и восстановления превышает теоретическое значение 29,5 мВ для двухэлектронной реакции. Известно, что расчет абсолютных значений констант скорости переноса заряда по данным ЦВА требует соблюдения ряда условий измерения и расчета коэффициента переноса заряда α [56–58].

Значения констант скорости переноса заряда, полученные с помощью метода Николсона, рассматривались для сравнительной оценки электроактивности различных СА и ССА в допущениях, что избыток ионов водорода в фоновом электролите способствует постоянству их приповерхностной концентрации, двухэлектронный перенос квазиодностадийен и описывается уравнением Батлера-Фольмера с симметричным потенциальным барьером, влияние адсорбционных стадий хинонной и гидрохинонной форм мало, а их диффузионный транспорт к/от поверхности электрода протекает с одинаковой скоростью. Погрешности, вносимые емкостными и омическими факторами в экспериментально определяемую разность потенциалов пиков прямого и обратного направлений, минимизировались IR-компенсацией и вычитанием фонового тока. Вышеописанные допущения в работах [59,60] использовались для редокс-пары антрахинон-гидроантрахинонного типа.

- Симметричное циклирование

Для оценки редокс-стабильности СА и ССА использовали симметричную ячейку, в которой один и тот же электролит (при степени заряда 50 %) циркулировал в обеих полужайках. Предварительная зарядка электролита происходила в антрахинон-водородной ячейке. Активная площадь симметричной ячейки составляла 4 см², в качестве электродов выступал отоженный углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 со степенью сжатия 30 %, мембрана – Nafion N115. Мембрана предварительно обрабатывалась при 90 °С в 3 %-ном растворе перекиси водорода и 1 М Н₂SO₄ в течение 3 и 2 часов, соответственно.

Симметричное циклирование проводилось в потенциостатическом режиме (± 200 мВ) до падения тока $\pm 0,4$ мА/см². Емкость определялась по времени разряда, а скорость падения емкости вычислялась из наклона зависимости относительной емкости разряда от номера цикла или времени. Концентрация СА в таких экспериментах составляла 20 мМ, фоновый электролит – 2,6 М Н₂SO₄. Циркуляция электролитов обеспечивалась перистальтическими насосами со скоростью потока 100 мл/мин. Объем

резервуаров составлял 20 и 80 мл для анодного и катодного полупространств ячейки, соответственно.

- Испытания в антрахинон-бромной проточной редокс-батарее

Конфигурация АБПРБ повторяла конфигурацию симметричной ячейки, описанную выше. В качестве электролита отрицательного полуэлемента АБПРБ использовались сернокислые растворы ССА или отдельных СА (концентрация СА 0,1 М, объем 12 мл), а в качестве электролита положительного полуэлемента – 20 мл 0,5 М Br₂ в 2,8 М HBr. Перед измерениями оба электролита продувались аргоном и дальше хранились в инертной атмосфере.

Зарядка ячейки АБПРБ происходила в потенциостатическом режиме при 1,3 В до достижения стабильного удельного тока 2-5 мА/см², что указывает на достижение 100 % заряда. Поляризационные кривые при состоянии заряда батареи (СЗБ) 100 % измерялись наложением линейной развертки потенциала со скоростью сканирования 5 мВ/с в диапазоне напряжений от НРЦ до 50 мВ. Поляризационные кривые при СЗБ 50 % измерялись путем последовательного наложения одинаковых токов противоположного знака: ± 10 мА, ± 100 мА, ± 200 мА и так далее с шагом 100 мА. Длительность каждого шага составляла 30 с. В течение первых 10-15 с после наложения тока на каждом шаге наблюдалось падение/рост напряжения ячейки, за которым следовало плато. Полная поляризационная кривая строилась с использованием последних точек каждого шага разряда. Вся процедура измерения продолжалась до тех пор, пока напряжение разряда не достигало 0 В на каком-либо шаге. Циклические заряд-разрядные испытания проводились в гальваностатическом режиме при удельных токах 75, 100 и 150 мА/см² в диапазоне напряжений от 0 до 1,3 В. На основе результатов циклирования рассчитывались КПД по заряду, по напряжению и по энергии, а также глубина использования электролита.

- Спектроскопия электрохимического импеданса

Электрохимическую импеданс-спектроскопию (ЭИС) проводили в ячейках АБПРБ или МТЭ в условиях разомкнутой цепи в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц с амплитудой 10 мВ (в АБПРБ) или 5 мВ (в МТЭ). Спектры обрабатывались с использованием эквивалентных электрических схем в программе ZView. Внутреннее омическое сопротивление оценивали по высокочастотному пересечению годографа с осью абсцисс.

- Спектроэлектрохимические измерения

Спектроэлектрохимические измерения проводились *in situ* синхронно с кулонометрическим титрованием в антрахинон-водородной гибридной ячейке дополненной проточной спектрофотометрической кюветой. Кювета включалась в контур циркуляции анализируемого электролита перед входом в разрядную ячейку. В качестве анализируемых растворов выступали либо ССА, либо растворы отдельных СА с общей концентрацией СА 0,1 М. Спектры регистрировались каждые 0,5 с, длина оптического пути устанавливалась с помощью тефлоновой уплотнительной прокладки толщиной 275 мкм, в качестве спектра сравнения использовался спектр серной кислоты с концентрацией, эквивалентной концентрации в исследуемых растворах. Спектры регистрировались с помощью волоконно-оптического спектрометра AvaSpec-2048 («Avantes», Нидерланды).

2.5 Определение растворимости и вязкости смесей сульфопроизводных антрахинона

- Предельная растворимость

Предельную растворимость ССА в серной кислоте определяли комбинацией кулонометрического и кислотно-основного титрований насыщенных сернокислых растворов ССА. Для этого были приготовлены растворы H_2SO_4 различных концентраций (1, 2, 3, 4, 5 М), в которые затем добавлялась ССА (ССА №4 из табл. 1) при постоянном перемешивании до образования насыщенного раствора. После выдерживания в течение 24 ч при

комнатной температуре суспензия отфильтровывалась через фильтр Шотта под вакуумом. Затем в супернатантах ССА кулонометрическим титрованием определялась концентрация СА и кислотно-основным титрованием определялось содержание серной кислоты. Удельную емкость (Ач/л) вычисляли, исходя из концентрации СА в смеси с учетом двухэлектронного переноса.

- Измерение кинематической вязкости

Вязкость ССА измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,56 мм) при 25 °С. Определяли время истечения раствора и рассчитывали кинематическую вязкость ν (мм²/с) по градуировочной константе прибора. Измерения проводили для растворов смесей с концентрациями СА 0,7 М и 0,35 М в 2 М Н₂SO₄ при степенях заряда 0 % и 50 %.

2.6 Методы исследования микробных топливных элементов

- Получение модифицированных электродов РРy/AQDS

Получение модифицированных РРy/AQDS-электродов проводилось с помощью метода темплатной электрополимеризации в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлоридсеребряным электродом Ag/AgCl в качестве электрода сравнения и углеродным войлоком в качестве противоиэлектрода (20 x 5 x 0,55 см). В качестве рабочего электрода использовался термически обработанный углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 площадью 4 см².

Электрополимеризация проводилась на потенциостате-гальваностате Р-50Х («Electrochemical Instruments», Россия) в потенциостатическом режиме (+0,8 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl)) при постоянном перемешивании в течение 30 минут в фосфатно-солевом буферном растворе концентрации 0,1 М, содержащем 0,1 М пиррола и 0,025 М 2,7-AQDS (95 %, Alinda Chemical, Россия). После завершения процесса электрополимеризации модифицированный анод промывался дистиллированной водой для удаления остатков рабочего электролита.

- Циклическая вольтамперометрия

Исследование редокс-поведения анодов проводилось с использованием метода циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl, в качестве противоиэлектрода – углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 площадью 3,6 см², а в качестве рабочего электрода – углеродный войлок той же марки площадью 0,36 см².

В качестве фонового электролита использовался 0,1 М фосфатно-солевой буферный раствор, который перед измерениями вакуумировался и продувался аргоном с помощью линии Шленка для удаления молекул кислорода из системы. Измерения проводились на потенциостат-гальваностате «Autolab PGSTAT302N» («Metrohm», Швейцария) при различных скоростях сканирования (2, 5, 10, 25 и 50 мВ/с) в диапазоне потенциалов от -1,25 до 1,10 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl). Удельная емкость электродов рассчитывалась на основе результатов ЦВА по следующей формуле: Емкость = Площадь/(2·ΔЕ·ν·А), где Площадь – площадь внутри кривой ЦВА в Вт, ΔЕ – диапазон потенциалов в В, ν – скорость сканирования в В/с, и А – геометрическая площадь поверхности рабочего электрода.

- Инокуляция анодов

Процесс инокуляции анодов проводился перед разрядными испытаниями для формирования электроактивной биопленки на поверхности анода. Он осуществлялся путем погружения электрода (углеродного войлока Sigracell GFD 4.6 площадью 4 см²) на 3 дня на дно резервуара с отложениями природного осадка, отобранного из водоема и являющегося средой обитания слабоэлектрогенных микроорганизмов. Затем электрод промывался дистиллированной водой для удаления остатков почвы, и готовый биоанод помещался в проточную ячейку МТЭ. Образец почвы был взят в апреле 2023 года (температура воздуха 10 °С) в парке Дубрава, Москва (55°53'44.5"N, 37°23'38.8"E), на берегу естественного пруда с глубины 30 см. После отбора

образец почвы хранился в герметичном контейнере при комнатной температуре с минимальным доступом к солнечному свету. Данный образец почвы был получен в сотрудничестве с Карпенко Кириллом Анатольевичем (ИОХ РАН Н.Д. Зелинского).

Между двумя сериями экспериментов (МТЭ 1-2 и МТЭ 3-5, см. Главу 5) отложения хранились в лаборатории в течение 70 дней. Процесс инокуляции для модифицированных и немодифицированных электродов был идентичен.

- Конфигурация проточной ячейки МТЭ

Конструкция проточной ячейки МТЭ повторяла конфигурацию АБПРБ ячеек, сохраняя нулевой зазор между элементами в МЭБ. В качестве анода использовался либо немодифицированный, либо модифицированный РРy/AQDS биоанод из углеродного войлока Sigracell GFD 4.6 площадью 4 см², инокулированный микроорганизмами, а в качестве катода, осуществляющего реакцию восстановления кислорода, использовалась стопка из трех листов углеродной бумаги Sigracet 39AA, один из которых был покрыт каталитическим слоем платиновых чернил Pt/C (загрузка 23,2 мг/см²) и располагался вплотную к мембране. В качестве сепаратора использовалась анионообменная мембрана Fumasep FAP-450, которая предварительно вымачивалась в растворе субстрата в течение двух дней.

В качестве питательного субстрата непрерывно прокачивался через проточные ячейки МТЭ раствор искусственной сточной воды (ИСВ) с добавлением минерального (3 мл) и витаминного (1,25 мл) растворов. Состав ИСВ был следующим: 1,658 г/л CH₃COONa·3H₂O, 0,38 г/л Na₂CO₃, 0,045 г/л KCl, 0,415 г/л NaCl, 0,1 г/л NH₄Cl и 0,1 г/л (NH₄)₂SO₄. Состав минерального раствора: 6,14 г/л MgSO₄·7H₂O, 0,5 г/л MnSO₄·H₂O, 0,76 г/л CaCl₂, 0,1 г/л CoCl₂·6H₂O, 0,34 г/л ZnCl₂, 0,04 г/л CuSO₄·5H₂O, 0,1 г/л H₃BO₃, 0,03 г/л Na₂MoO₄·2H₂O и 0,02 г/л NiCl₂·6H₂O. Состав витаминного раствора: 17 мг/л Тиамин HCl (B1), 27 мг/л Рибофлавин (B2), 270 мг/л Никотинамида (B3), 49 мг/л D-Пантотената кальция (B5), 22 мг/л Пиридоксин HCl (B6), 0,5 мг/л биотин (B7), 2 мг/л фолиевой кислоты (B9) и 0,04 мг/л цианокобаламина

(B12). После добавления небольшого объема раствора соляной кислоты для достижения нейтрального pH, конечный объем каждой партии питательного субстрата составлял 250 мл. Анаэробная среда субстрата первоначально создавалась путем его барботирования аргоном в течение 10 минут, а затем поддерживалась с помощью герметичной системы с инертной атмосферой аргона. Перекачка субстрата обеспечивалась перистальтическим насосом со скоростью 5 мл/мин. Температура питательного субстрата поддерживалась на уровне 30 °C.

В ходе работ с проточными ячейками МТЭ использовались три различных типа подключения: раздельное подключение (ячейки работали независимо друг от друга), каскадное подключение (ячейки были соединены последовательно как гидравлически, так и электрически) и последний тип подключения отличался от раздельного подключения только наличием последовательного гидравлического соединения ячеек.

- Испытания проточной ячейки МТЭ

Испытания ячеек проводились в одном из двух режимов: либо контролировалось напряжение разомкнутой цепи, либо регистрировалось падение напряжения на подключенной внешней нагрузке. Периодически эти испытания прерывались для измерения поляризационных кривых и импедансной спектроскопии.

Измерения с подключением внешней нагрузки заключались в подключении резисторов к токосъемникам проточных ячеек МТЭ, после чего регистрировалось падение напряжения на этой нагрузке.

Для измерения поляризационных кривых на ячейки накладывалась линейная развертка потенциала в диапазоне от НРЦ до 10 мВ со скоростью сканирования 5 мВ/с. На время измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) при испытаниях с внешней нагрузкой она отключалась, и системе давалось время на релаксацию для восстановления НРЦ.

ЭИС проводилась в условиях разомкнутой цепи в диапазоне частот от 50 кГц до 100 мГц с амплитудой 10 мВ. Во время измерений прокачка субстрата прекращалась.

- Сканирующая электронная микроскопия

Для изучения изменений в структуре биоанода были получены изображения с помощью сканирующего электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 5 кВ («TESCAN VEGA3», Чешская Республика). Перед фотографированием РРy/AQDS-электродов их выдерживали в растворе питательного субстрата, а затем высушивали в печи при 60 °С непосредственно перед сканированием.

Снимки СЭМ были получены в сотрудничестве с Колесниковым Евгением Александровичем из НИТУ МИСИС.

Выводы по Главе 2

- Установлена методика синтеза смесей сульфопроизводных антрахинона.
- Установлена методика характеристики синтезированных смесей СА, включающая комбинацию трех методов: ЯМР-спектроскопии для определения отношения различных СА друг к другу, кулонометрического титрования для определения концентрации СА в смесях и кислотно-основного титрования для определения содержания серной кислоты в смесях.
- Разработана методика темплатной электрополимеризации с целью получения модифицированных РРy/AQDS-электродов.
- Выбраны конфигурации электрохимических ячеек, установлены и определены методы испытаний антрахинон-бромных проточных ячеек и проточных ячеек микробного топливного элемента с биоанодом, содержащим иммобилизованный редокс-медиатор 2,7-AQDS.

ГЛАВА 3 Испытание неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона в качестве электролита отрицательного полуэлемента проточной редокс-батареи

3.1 Синтез

Смеси сульфопроизводных антрахинона – 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS – получают в результате смешивания антрахинона с олеумом в двугорлой колбе (рисунки 12-13). Затем смесь выдерживают в масляной бане при 150-175 °С при постоянном перемешивании в течение 3-10 часов. Далее реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, и непрореагировавший антрахинон отделяют фильтрованием через фильтр Шотта. Значения загрузок и условий серии синтезов находятся в таблице 1.

Согласно литературным данным, ССА, синтезированная в результате реакции сульфирования антрахинона олеумом (рисунок 13), содержит преимущественно 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS [8,61,62]. На первой стадии сульфирования образуется молекула AQS путем нуклеофильного замещения. Затем, в случае избытка олеума, происходит дальнейшее замещение в положениях 6 и 7 с образованием 2,6-AQDS и 2,7-AQDS. Аналогичные результаты были получены в серии синтезов, продукты которых были охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии, кулонометрического и кислотно-основного титрований.

Кулонометрическое титрование проводилось в антрахинон-водородной гибридной электрохимической ячейке, на анодной стороне которого располагалась стопка из трех углеродных бумаг, одна из которых была покрыта слоем платиновых чернил, которые играют роль катализатора водородной реакции. Увлажненный водород подавался в ячейку с помощью генератора водорода, барботируя через склянку Дрекселя. На катодной стороне ячейки прокачивался сернокислый раствор, содержащий ССА. По значению прошедшего заряда с использованием закона Фарадея находилась концентрация СА в анализируемых образцах.

Соотношение СА в синтезированных ССА устанавливалось с помощью метода ^1H ЯМР-спектроскопии на ЯМР-спектрометре при частотах 500 и 600 МГц и температуре 298 К. Для измерений использовались растворы дейтериевой воды с триметилсилилпропансульфонатом натрия в качестве ЯМР-стандарта.

Для нахождения количества серной кислоты в ССА проводилось кислотно-основное титрование. Титрантом выступал раствор гидроксида натрия в концентрации 0,1 М. Разбавленный в несколько сотен раз раствор ССА являлся титрируемым веществом. Титрование велось в присутствии индикатора фенолфталеина до момента смены окраски анализируемой пробы. Измерение повторялось трижды для каждого исследуемого образца.

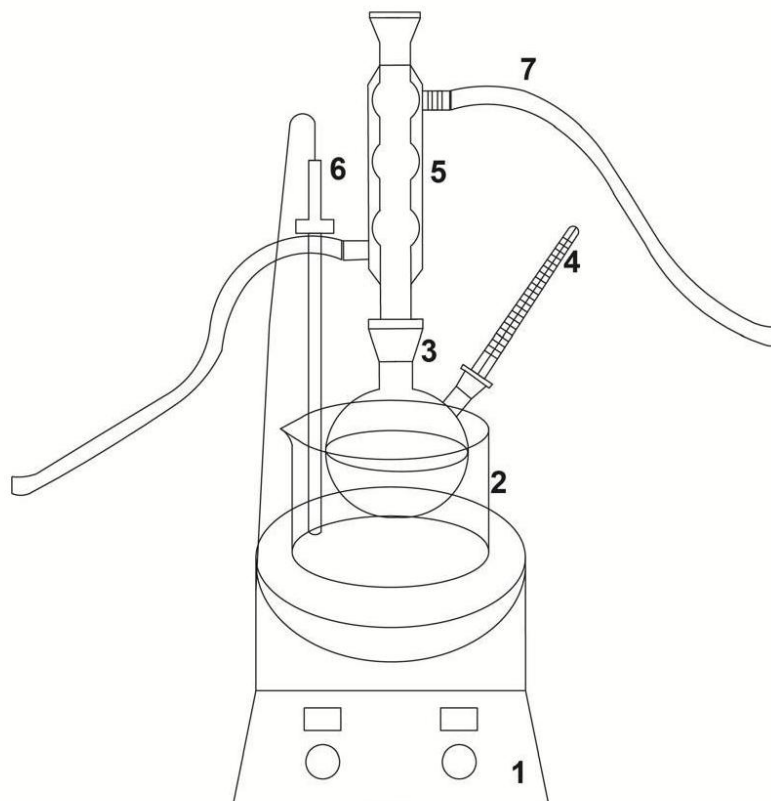


Рисунок 12 – Конфигурация установки для синтеза ССА (1 – магнитная мешалка с нагревателем, 2 – масляная баня, 3 – колба круглодонная двугорлая, 4 – термометр, 5 – обратный холодильник, 6 – термopapa, 7 – силиконовые шланги для подведения хладагента)

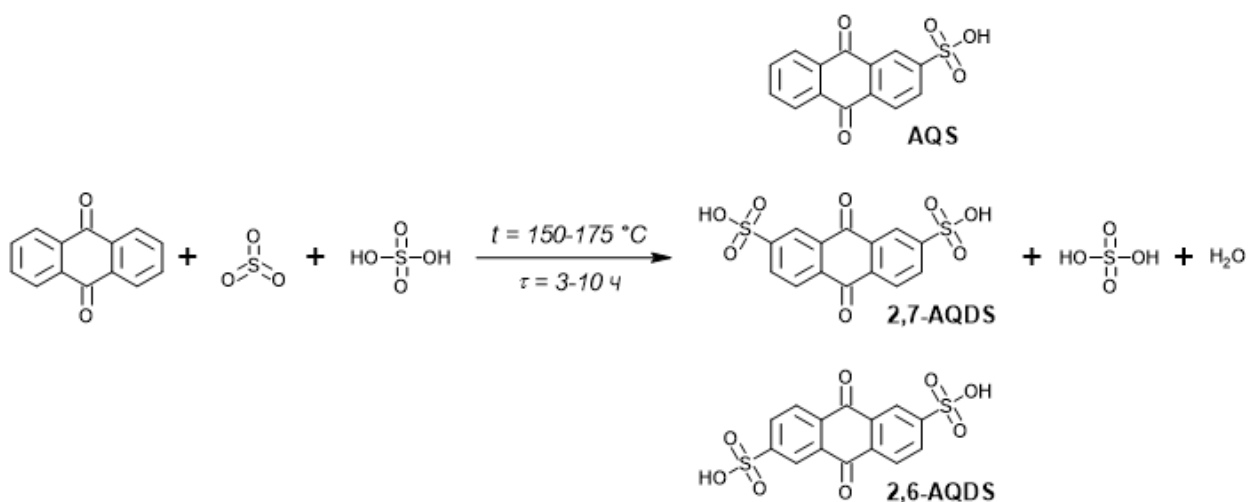


Рисунок 13 – Схема синтеза ССА

Изменяя условия синтеза ССА, такие как соотношение реагентов, температура и время синтеза, можно управлять ее составом (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**). Установлено, что загрузка SO₃ является ключевым параметром, влияющим на конечный состав смеси. Ее снижение приводит к получению смеси с высоким содержанием AQS вследствие неполного превращения антрахинона и замедления процесса сульфирования вне зависимости от температуры и длительности синтеза. Температура влияет только на скорость реакции, а продолжительность – на степень завершения процесса сульфирования.

Таким образом, подобрав оптимальную температуру синтеза, можно получать ССА различного состава, изменяя главным образом загрузку SO₃ и/или длительность синтеза. Во-первых, содержание AQS может варьироваться от 0 до 100 % в зависимости от условий. Во-вторых, соотношение 2,6-AQDS и 2,7-AQDS всегда остается постоянным и составляет 1:1, поскольку 2,6-AQDS и 2,7-AQDS обладают большей (и почти равной) термодинамической стабильностью по сравнению с AQS [63]. В-третьих, образцы олеума с большим содержанием SO₃ снижают концентрацию серной кислоты в конечной смеси, что в дальнейшем позволяет избежать сильного разбавления рабочего раствора электролита и использовать максимально возможную концентрацию СА. Для получения смеси с отсутствием или

низким содержанием AQS следует нагревать реакционную смесь до 160-175 °С в течение не менее 3 часов при загрузке SO₃ не менее чем в два раза превышающей загрузку антрахинона (по молям).

Таблица 1 – Состав различных смесей, синтезированных в ходе экспериментов

	1	2 ^I	3 ^{II}	4 ^{III}	5	6 ^{IV}	7 ^V
AQ*, ммоль	20	20	20	20	20	400	200
SO ₃ **, ммоль	80	74	30	25	40	800	740
t, °C	170-171	170-172	170-175	170-175	153-157	160-165	160-165
τ, ч	8	3	9	9	3	8	9
Выход, %	98	88	45	60	45	99	99
c (CA)***, mM	290	220	160	230	80	1850	1210
c (H ₂ SO ₄)****, M	5.6	5.3	1.15	1.23	3.5	5.5	13.8
Соотношение CA***** (AQS/ 2,7-AQDS/ 2,6-AQDS)	0/50/50	0/50/50	60/20/20	80/10/10	38/31/31	0/50/50	0/50/50

* - Загрузка антрахинона (AQ); ** - SO₃ добавлялся в виде олеума; *** - оценено кулонометрическим титрованием; **** - оценено кислотно-основным титрованием; ***** - оценено ЯМР-спектроскопией; ^I – ССА №1; ^{II} – ССА №2; ^{III} – ССА №3; ^{IV} – ССА №4; ^V – ССА №5

Для дальнейших исследований по характеристике синтезированных смесей были выбраны три смеси, отличающиеся по соотношению СА. ССА №1 практически не содержит AQS, ССА №3, наоборот, содержит большое количество моносulфoпpoизвoднoгo, а ССА №2 представляет собой промежуточный случай (таблица 1). На рисунке 14 представлены ¹H ЯМР-спектры смесей, которые были предварительно откалиброваны с помощью программы MestReNova. Измерение и интерпретация ¹H ЯМР-спектров были проведены Карпенко Кириллом Анатольевичем на базе ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского.

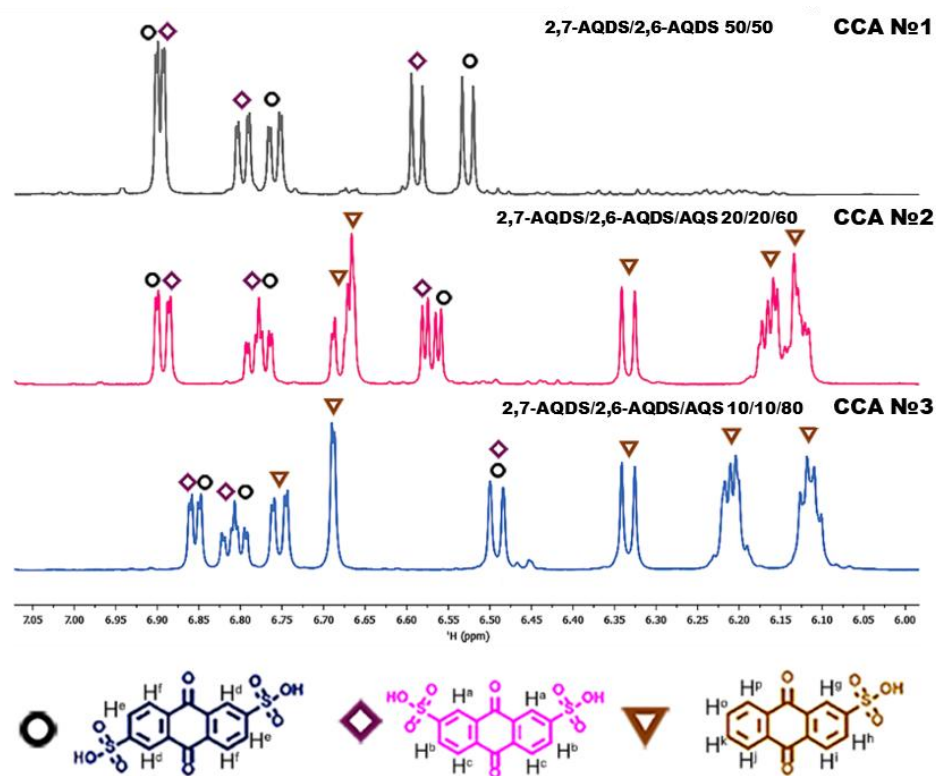


Рисунок 14 – ^1H ЯМР-спектры различных ССА

В ССА №1 (верхний график) наблюдались следующие пики: дублет при 6,53 мд, представляющий два протона H^b молекулы 2,7-AQDS; еще один дублет при 6,59 мд, соответствующий двум протонам H^c молекулы 2,6-AQDS; пара дублетов при 6,76 и 6,80 мд, указывающих на два протона H^c молекулы 2,7-AQDS и два протона H^f молекулы 2,6-AQDS, соответственно; дублет при 6,89 мд для двух протонов H^d молекулы 2,6-AQDS; дублет при 6,90 мд для двух протонов H^a молекулы 2,7-AQDS. Для ССА №2 (средний график) мультиплеты в диапазоне 6,10–6,15 мд и 6,15–6,18 мд соответствуют различным протонам молекулы 2-AQS (H^o , H^k , H^p и H^j). Кроме того, наблюдались пики при 6,33 мд (протон H^h молекулы 2-AQS), 6,57 мд (два протона H^b молекулы 2,7-AQDS), 6,58 мд (два протона H^c молекулы 2,6-AQDS), 6,67 мд (протон H^g молекулы 2-AQS), 6,68 мд (атом водорода H^i молекулы 2-AQS), 6,77 мд (два протона H^c молекулы 2,7-AQDS) и 6,79 мд (два протона H^f молекулы 2,6-AQDS). В ССА №3 (нижний график) для молекул AQS и AQDS наблюдались аналогичные мультиплеты и дублеты с некоторыми наложениями из-за минимальных

различий в химических сдвигах. Некоторые сигналы накладывались друг на друга из-за высокой концентрации серной кислоты в образце.

Растворы индивидуальных СА, используемых в данной работе для сравнения с ССА, получают из соответствующих натриевых солей: динатриевой соли антрахинон-2,7-дисульфокислоты для получения 2,7-AQDS, динатриевой соли антрахинон-2,6-дисульфокислоты для получения 2,6-AQDS и натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты для получения AQS. Для этого берутся водные растворы этих соединений и пропускаются через ионообменную колонку с катионитом. Поскольку растворимость перечисленных солей антрахинона в воде относительно низкая, полученные кислотные растворы дополнительно концентрируют с помощью роторного испарителя при 60 °C и 75 мбар до нужного для эксперимента объема, разбавляя серной кислотой.

Для корректного сравнения с коммерческими аналогами СА и дальнейшей оптимизации все образцы ССА были разбавлены дистиллированной водой и/или серной кислотой до содержания 0,1 М СА и 2,6 М H_2SO_4 .

3.2 Редокс-поведение

На рисунках 15 и 16 представлены циклические вольтамперограммы СА и ССА, полученные при скоростях сканирования в диапазоне от 10 до 1000 мВ/с. Редокс-поведение 2,7-AQDS и 2,6-AQDS практически идентично (рисунок 15) и характеризуется парой узких симметричных редокс-пигов, соответствующих паре AQDS/AQDSH₂, окисленной и восстановленной форм дисульфопроизводных антрахинона, соответственно. Хотя ЦБА AQS в целом повторяет эту картину, она немного отличается катодным сдвигом редокс-пигов, вызванным удалением одной из электроноакцепторных сульфогрупп [64]. Например, потенциал полуволны для 2,7-AQDS/2,6-AQDS при скорости сканирования 10 мВ/с (рисунок 15А) составляет около + 50 мВ относительно насыщенного Ag/AgCl-электрода, тогда как для AQS – 0 мВ. Кроме того,

увеличение скорости сканирования не приводит к значительным изменениям формы редокс-пигов AQS и 2,6-AQDS/2,7-AQDS (рисунок 16), что указывает на относительно высокую обратимость протекающих реакций.

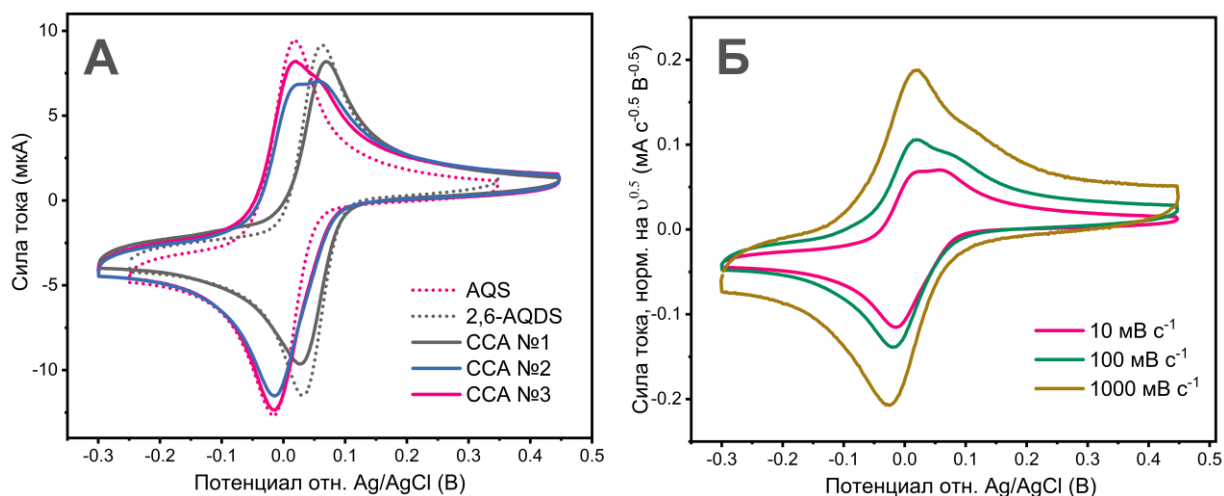


Рисунок 15 – ЦВА ССА и индивидуальных СА (концентрация 1 мМ);
Фоновый электролит – 2,6 М H_2SO_4 ; (А) Скорость сканирования – 10 мВ/с,
(Б) ЦВА ССА №2, ток нормализован на квадратный корень из скорости
сканирования

В отличие от индивидуальных СА, ЦВА смесей сильно отличаются друг от друга, особенно по пику окисления. Чем разнообразнее состав ССА, тем более выражено сосуществование двух редокс-пигов, что указывает на то, что тестируемая смесь содержит вещества с различными редокс-потенциалами. 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 15Б) можно наблюдать два пика окисления, которые сливаются в один широкий пик. По мере увеличения скорости сканирования соотношение пиков меняется, и пик моносульфопроизводного начинает доминировать. Эта особенность указывает на то, что кинетика AQS, скорее всего, быстрее, чем у дисульфопроизводных. Хотя форма пика восстановления ССА не так сильно зависит от скорости сканирования, его положение также определяется

составом смеси (рисунок 15А). Таким образом, ЦВА ССА показывают, что их редокс-поведение определяется соотношением СА в них.

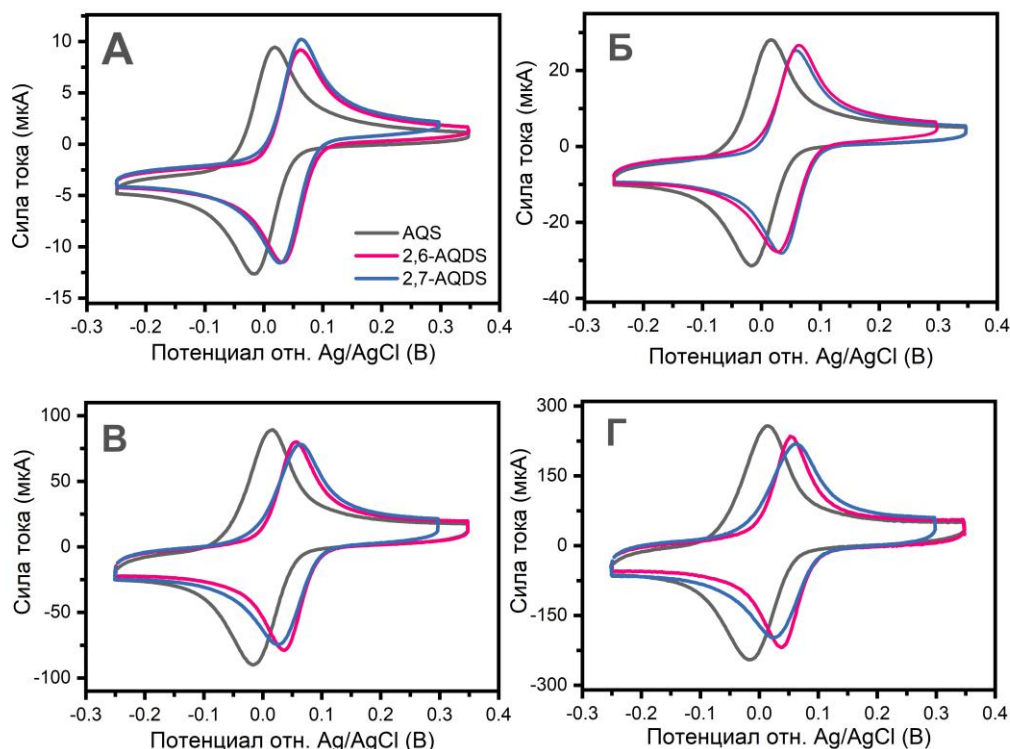


Рисунок 16 – ЦВА различных СА (концентрация 1 мМ); Фоновый электролит 2,6 М H_2SO_4 ; Скорость сканирования: (А) 10 мВ/с; (Б) 50 мВ/с; (В) 250 мВ/с; (Г) 1000 мВ/с

Для количественного описания редокс-поведения как чистых СА, так и ССА, можно использовать результаты измерения ЦВА при разных скоростях сканирования от 10 мВ/с до 5 В/с [65]. На рисунке 17 данные расчеты проиллюстрированы на примере ССА №1. Как видно из рисунка 6Б, расстояние между пиками ΔE_p медленно меняется до скорости сканирования 250 мВ/с (что соответствует $\log \nu = -0,6$ на рисунке 6Б), а затем увеличивается до 100-150 мВ. При этом на скорости 10 мВ/с ΔE_p составляет 40-45 мВ, что достаточно близко к теоретическому значению 29,5 мВ для двухэлектронного редокс-перехода между окисленной и восстановленной формами СА [4].

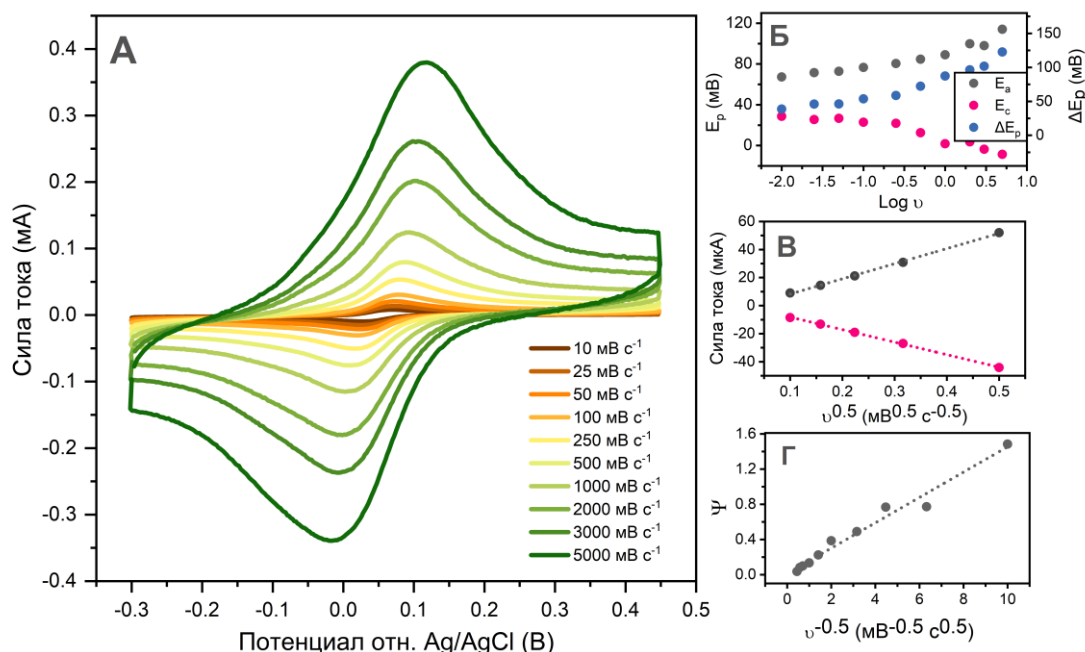


Рисунок 17 – ЦВА ССА №1 (концентрация 1 мМ); Фоновый электролит 2,6 М H_2SO_4 ; (А) ЦВА для различных скоростей сканирования в диапазоне от 10 мВ/с до 5 В/с; (Б) положения потенциалов пиков окисления/восстановления и разница между ними для разных скоростей сканирования; (В) зависимость тока от квадратного корня из скорости сканирования; (Г) зависимость ψ от обратного квадратного корня из скорости сканирования

Также зависимость $\log I_p$ (где I_p – пиковый ток в А, как анодный, так и катодный) от $\log v$ (где v – скорость сканирования в В/с) имеет коэффициент наклона 0,5 в том же диапазоне скоростей сканирования (10-250 мВ/с), что указывает на то, что ток ограничен массопереносом (рисунок 18). Таким образом, наклон линейной зависимости $I_p(v^{0.5})$ в пределах этих скоростей сканирования позволяет определить (рисунок 17В) коэффициент диффузии носителей заряда в растворе D с помощью уравнения Рендлса-Шевчика (7):

$$I_p = 2,69 * 10^5 n^{1.5} A C \sqrt{D v} \quad (7)$$

где A – площадь поверхности электрода, C – концентрация редокс-активного компонента, n – количество электронов, участвующих в редокс-реакции.

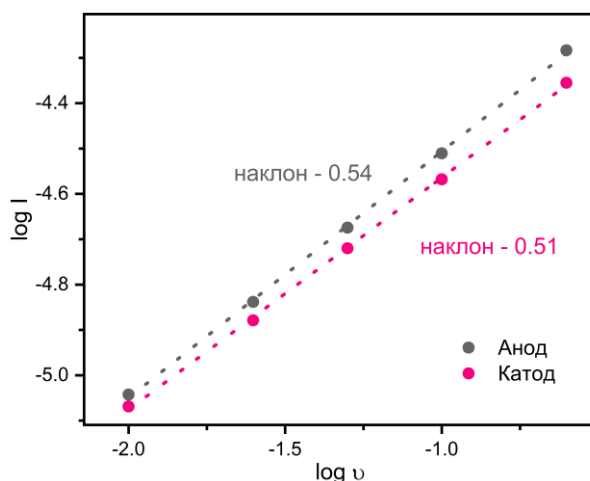


Рисунок 18 – Зависимость логарифма тока в пике от логарифма скорости сканирования ЦВА для ССА №1; Концентрация СА 1 мМ, фоновый электролит 2,6 М H_2SO_4

Для ССА №1 коэффициент диффузии равен $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и почти равен коэффициенту диффузии для чистого 2,7-AQDS (таблица 2). В свою очередь, резкое увеличение ΔE_p после 250 мВ/с явно указывает на квазиобратимость протекающих редокс-процессов и позволяет применить уравнение Николсона (8) для оценки стандартной константы скорости переноса заряда k_0 .

$$\psi = \frac{k_0}{(\pi D n F v / RT)^{0,5}} \quad (8)$$

где k_0 – стандартная константа скорости переноса заряда, которая является основным параметром, характеризующим кинетику редокс-реакций, R – газовая постоянная, T – температура, а также безразмерная кинетическая константа ψ , связанная с ΔE_p согласно формуле (9). На рисунке 6Г показан линейный характер зависимости $\psi(v^{-0.5})$, что подтверждает применимость эмпирического уравнения Николсона:

$$\psi = \frac{-0,6288 + 0,0021 \Delta E_p}{1 - 0,017 \Delta E_p} \quad (9)$$

Коэффициент диффузии чистых СА и ССА (таблица 2) варьируется от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $8,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, причем самые высокие значения наблюдаются у AQS и у смесей с высоким содержанием AQS. Ранее Permatasari и другие авторы [66] оценили коэффициент диффузии 2,7-AQDS, равный $4,4 \cdot 10^{-6}$ и $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

с концентрациями фоновых электролитов 1 М и 2 М H_2SO_4 , соответственно, в то время как Park и другие авторы сообщают о значении D , равном $2,0 \cdot 10^{-7}$ cm^2/c для 2,7-AQDS в 3 М H_2SO_4 [67]. Таким образом, полученные нами значения хорошо совпадают с литературными данными, а некоторые вариации могут быть связаны с ролью растворителя.

В то же время скорость переноса заряда претерпевает гораздо более значительные изменения, уменьшаясь с более чем 0,2 cm/c для AQS (что демонстрирует высокую обратимость редокс-процессов, происходящих в этой молекуле, рисунок 19), до $0,9 \cdot 10^{-3}$ cm/c для 2,7-AQDS (что подчеркивает существенные кинетические ограничения). Аналогичное превосходство кинетики AQS в сравнении с дисульфопроизводными антрахинона ранее было показано и для щелочных растворов [68], в то время как высокое соотношение k_0 для 2,6-AQDS по сравнению с 2,7-AQDS соотносится с предыдущими выводами Gao и других авторов [69]. Они показали, что 2-AQS и 1-AQS, которые, подобно 2,6-AQDS и 2,7-AQDS, отличаются только положением одной сульфогруппы, различаются по значениям k_0 почти в четыре раза.

Константы переноса заряда для ССА полностью определяются составом. Чем больше в смеси AQS, тем выше значение k_0 . Эти значения не сильно отличаются от значений для соответствующих производных, что показывает отсутствие значительных кинетических ограничений у синтезированных смесей по сравнению с хорошо изученными 2,7- и 2,6-AQDS.

Таблица 2 – Ключевые электрохимические характеристики ССА и отдельных СА

	AQS	2,7-AQDS	2,6-AQDS	ССА №1	ССА №2	ССА №3
$E_{1/2}^*$, мВ	-1,4	45,5	46,1	49,7	2	0
D^{**} , cm^2/c	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
k_0 , cm/c	$> 0,2$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$16,7 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,09

* - отн. Ag/AgCl , при скорости сканирования 50 мВ/с; ** - для оценки использовалась зависимость катодного пика от скорости сканирования

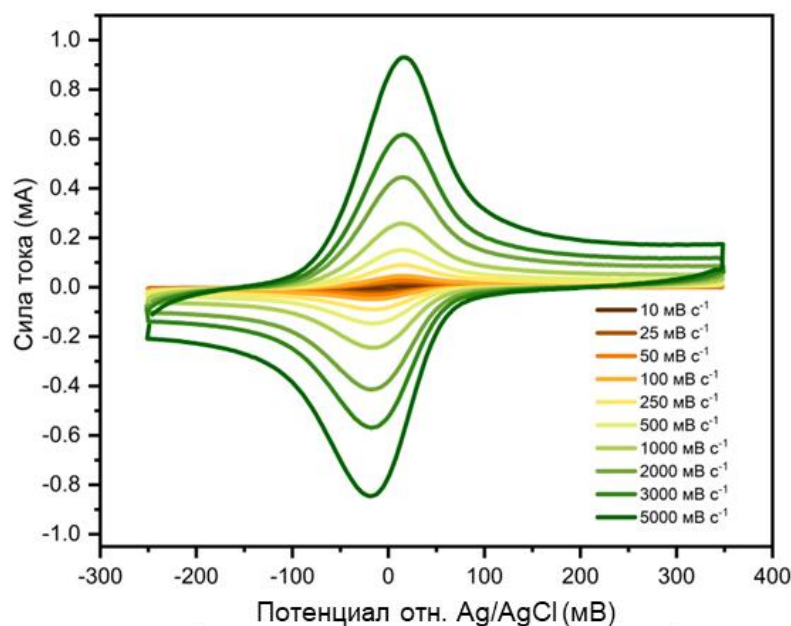


Рисунок 19 – ЦВА AQS при различных скоростях сканирования (концентрация 1 мМ); Фоновый электролит 2,6 М H_2SO_4

3.3 Редокс-стабильность и влияние побочных реакций

Как для окисленных, так и для восстановленных форм СА характерны пики поглощения [70], положение и форма которых почти одинаковы для всех исследуемых соединений (рисунок 20). Например, в окисленном состоянии они имеют набор основных пиков на длинах волн 210, 260 и 330 нм. Молярный коэффициент экстинкции при длине волны 260 нм ϵ_{260} варьируется от $57800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для AQS до $67000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ для 2,7-AQDS, что достаточно хорошо согласуется с результатами в литературе [70,71]. Спектры ССА соответствуют спектрам отдельных СА, что указывает на отсутствие других оптически активных соединений в ССА.

На рисунке 21 представлены данные спектроэлектрохимических экспериментов, проведенных в процессе восстановления AQDS в антрахинон-водородной гибридной ячейке. Спектры поглощения СА и ССА снимались в спектрофотометрической проточной кювете специальной конструкции (рисунок 22). Кювета включалась в контур подачи электролита перед входом в разрядную ячейку.

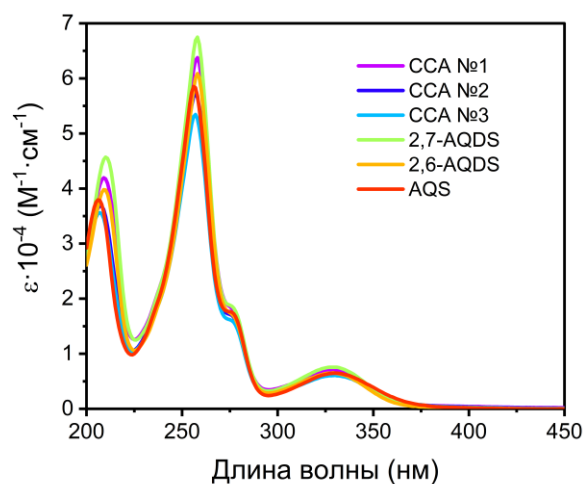


Рисунок 20 – Зависимость молярного коэффициента экстинкции ССА и различных СА в 2,6 М H_2SO_4

Пики поглощения восстановленной формы AQDS (AQDSH_2) находятся на 220, 275 и 390 нм [71], но из-за высоких коэффициентов экстинкции для исследуемых концентраций СА находятся за пределами чувствительности спектрофотометра. Однако молекулы AQDS и AQDSH_2 образуют димерное соединение, хингидронный комплекс (QHQ), оптический сигнал которого с широким пиком поглощения находится на длине волны 600 нм и молярным коэффициентом экстинкции гораздо ниже, чем у пиков AQDS и AQDSH_2 . Поэтому изменение концентрации QHQ можно проследить экспериментально.

На рисунках 21Б-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 СЗБ 50 %. Затем после прохождения СЗБ 50 % пик начинает уменьшаться, и вся зависимость оптической плотности поглощения при 600 нм от СЗБ приобретает симметричный характер (рисунок 21А). Эта особенность подтверждает, что наблюдаемое поведение объясняется образованием QHQ, концентрация которого, как ожидается, достигает пика при СЗБ 50 %, когда концентрации AQDS и AQDSH_2 находятся в равном соотношении. Известно, что ϵ_{600} для QHQ составляет $650 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [71], поэтому можно рассчитать его концентрацию с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера. Концентрации AQDS

и AQDSH₂ 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 % [71].

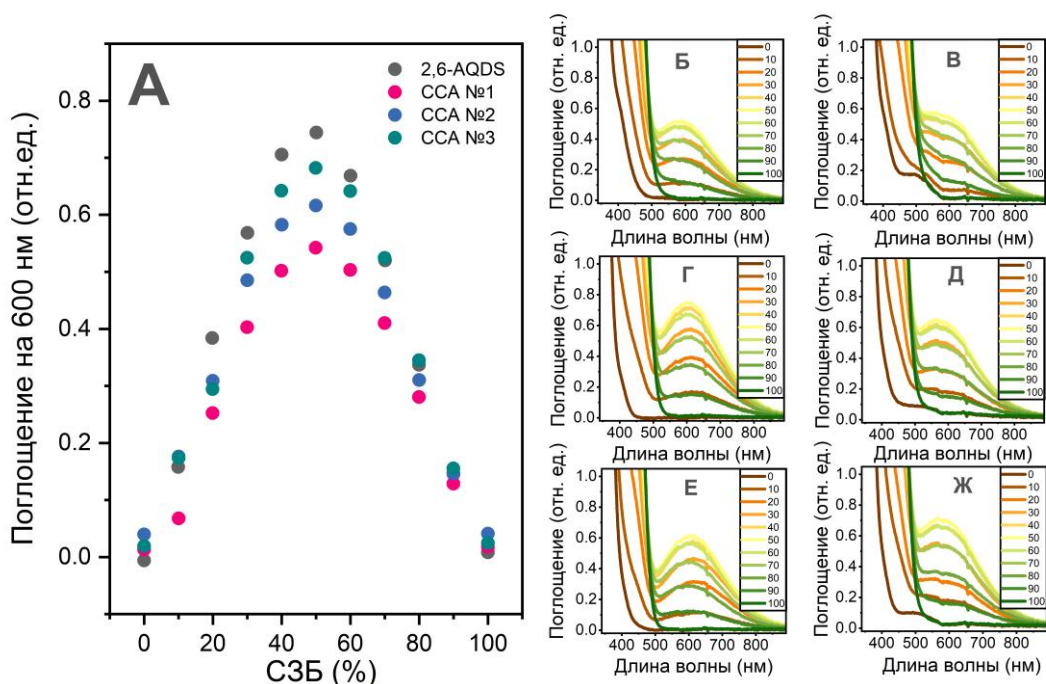


Рисунок 21 – Синхронная спектроэлектрохимия различных ССА и индивидуальных СА; Концентрация – 0,1 М в 2,6 М Н₂SO₄, длина оптического пути – 275 мкм, регистрация спектров поглощения производилась с помощью проточной спектр-кюветы синхронно с процессом заряда СА в электрохимической ячейке; (А) Зависимость 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

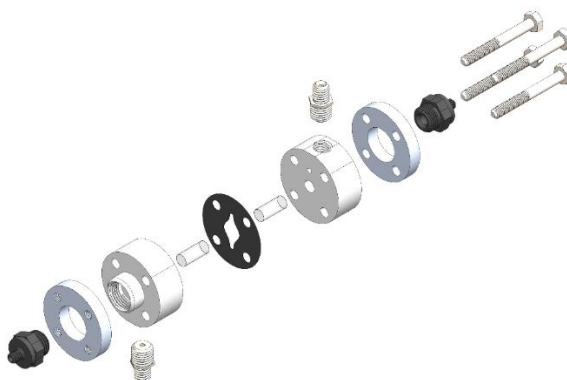


Рисунок 22 – Устройство спектрофотометрической проточной кюветы

В таблице 3 приведены значения K_{QHQ} для всех изученных составов. K_{QHQ} сильно варьируется от 60 до 600 M^{-1} , что можно объяснить различной чувствительностью межмолекулярных взаимодействий окисленной и восстановленной форм, удерживающих комплекс (водородные связи, межмолекулярный перенос заряда), к различным стерическим эффектам, характер которых отличается от одного сульфопроизводного к другому. Для 2,7-AQDS значение K_{QHQ} составляет 59 M^{-1} , что хорошо согласуется с предыдущими результатами, известными в литературе (80 M^{-1}) [71]. В то же время K_{QHQ} для 2,6-AQDS во много раз выше и достигает 595 M^{-1} .

Таблица 3 – 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

Такое расхождение как раз отражает разницу в растворимостях 2,6- и 2,7-AQDS [72], поскольку как растворимость, так и интенсивность комплексообразования определяются межмолекулярными взаимодействиями. Для ССА наблюдается тенденция увеличения K_{QHQ} с ростом общего содержания 2,6-AQDS и AQS – соединений с более высокой интенсивностью комплексообразования по сравнению с 2,7-AQDS. Учитывая, что

комплексообразование влияет на коэффициент диффузии СА [73], а также на кинетику протекающих редокс-реакций и, следовательно, на производительность ПРБ [74,75], выявленные различия в значениях K_{QH} могут влиять на применимость ССА.

На скорость падения емкости ПРБ в основном влияют два фактора: наличие побочных реакций и интенсивность кроссовера, которые приводят к разбалансировке электролита. Чтобы исследовать интенсивность протекания побочных реакций, исключив влияние кроссовера электроактивных компонентов, проводят заряд-разрядное испытание, где раствор одного и того же электроактивного вещества (при СЗБ 50 %) используется и в качестве электролита отрицательного полуэлемента, и в качестве электролита положительного полуэлемента [76].

На рисунке 23 представлены результаты симметричного циклирования, а в таблице 3 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. В кислой среде СА разлагаются в основном путем нуклеофильного замещения и, что наиболее важно, реакции диспропорционирования, приводящей к образованию неэлектроактивных антронов (рисунок 24) [77,78], которые удалось обнаружить с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии различных СА и ССА после симметричного циклирования (рисунок 25). По-видимому, AQS, молекулы которого имеют более плоскую структуру из-за наличия только одной сульфо-группы, более чувствителен к данным реакциям.

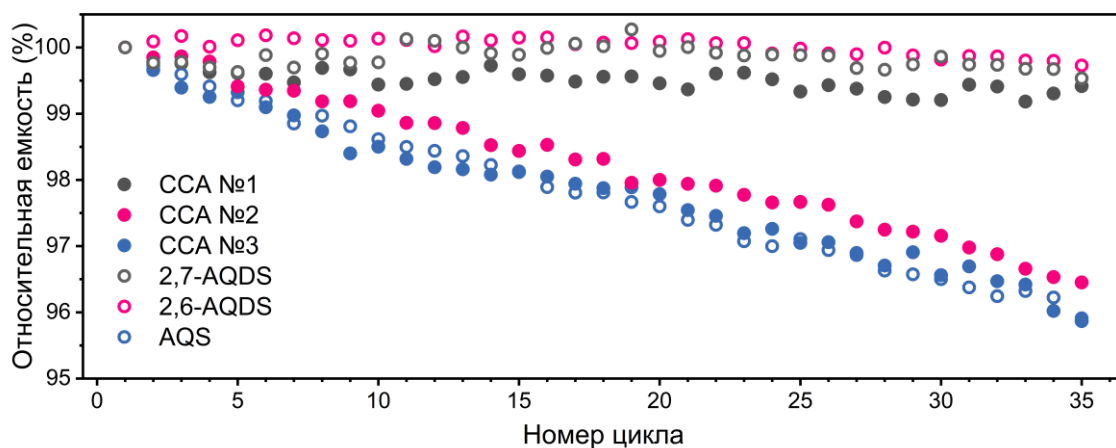


Рисунок 23 – Симметричное циклирование индивидуальных СА и ССА; Общая концентрация СА составляет 20 мМ; Фоновый электролит – 2,6 М H_2SO_4

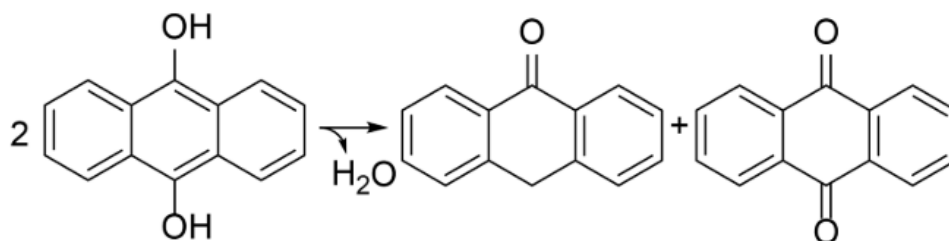


Рисунок 24 – Общая схема распада гидроантрахинона до антрахинона и антрона

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. Кроме того, ЦВА ССА №1 остается почти неизменной после 35 циклов (рисунок 26), подтверждая сравнительно высокую редокс-стабильность.

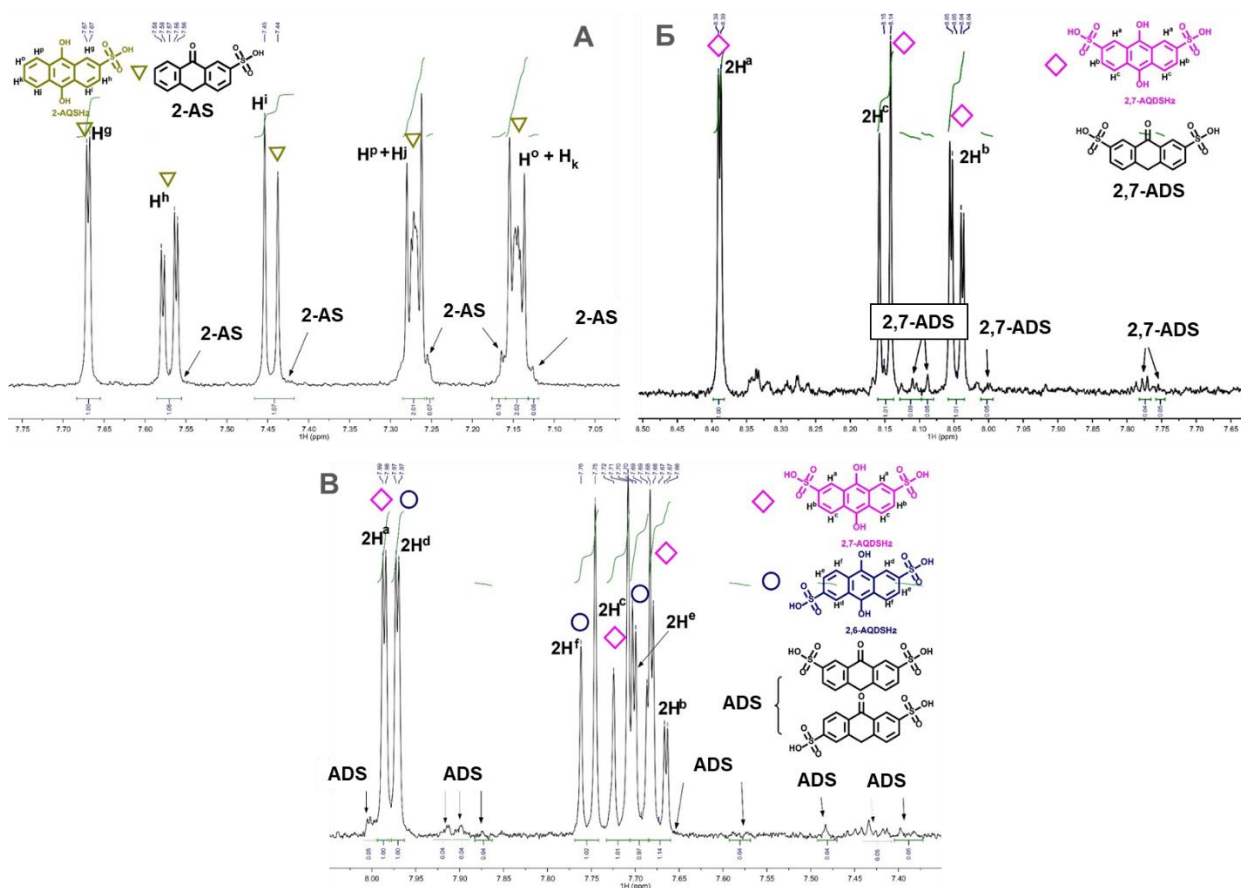


Рисунок 25 – ^1H ЯМР-спектры AQS (А), 2,7-AQDS (Б) и ССА №1 (В) после 35 циклов симметричного циклирования, остановленного при СЗБ 100 %; 2-AS, 2,7-ADS и ADS – соединения антронного ряда

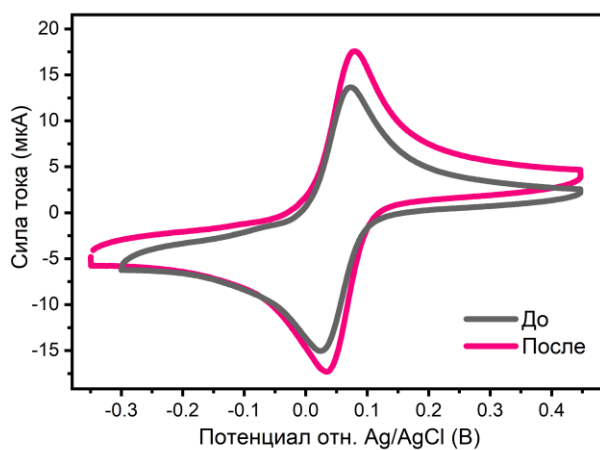


Рисунок 26 – ЦВА ССА №1 до и после симметричного циклирования (35 циклов), общая концентрация СА – 20 мМ, фоновый электролит – 2,6 М H_2SO_4 , скорость сканирования – 25 мВ/с

Таким образом, данные ЦВА, синхронной спектроскопии и симметричного циклирования указывают на компромисс между редокс-стабильностью ССА и кинетикой протекающих в них редокс-реакций. Данные ЦВА показывают, что смеси с высоким содержанием AQS предпочтительны с точки зрения кинетики, в то время как симметричное циклирование демонстрирует их сравнительно низкую редокс-стабильность.

3.4 Испытание смесей в качестве электролита отрицательного полуэлемента антрахинон-бромной проточной редокс-батареи

Одним из ключевых шагов для оптимизации органического электролита отрицательного полуэлемента ПРБ на основе синтезированных смесей различного состава является анализ взаимосвязи между составом смесей, их редокс-поведением, охарактеризованным выше, и ключевыми характеристиками ПРБ. Для этого сернокислый раствор ССА был исследован в качестве электролита отрицательного полуэлемента АБПРБ. Редокс-пара Br_2/Br^- ($E^0 = 1,087$ В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) [79]) была выбрана для катода, так как она обладает хорошей кинетикой и хорошо изучена, а также имеет дешевый и простой способ получения электролита на ее основе. В качестве электролита отрицательного полуэлемента использовались сернокислые растворы СА и ССА, а в качестве электролита положительного полуэлемента – раствор молекулярного брома в бромистоводородной кислоте (0,5 М Br_2 в 2,8 М HBr).

На рисунке 27 представлены поляризационные и мощностные кривые единичных ячеек АБПРБ для всех индивидуальных СА и ССА при СЗБ 100 %. Как видно из рисунка 27Б, активационные потери 2,7-AQDS и 2,6-AQDS значительно превышают потери AQS, что хорошо согласуется с выявленными различиями в соответствующих значениях k_0 . Все остальные ключевые особенности поляризационных кривых практически идентичны для всех испытуемых образцов. Они имеют схожие НРЦ порядка 900 мВ (хотя для AQS это значение немного выше, как и должно быть, учитывая его более

отрицательный редокс-потенциал) и демонстрируют сопоставимые по величине значения полного сопротивления системы, которые можно оценить по наклону поляризационной кривой и которые варьируются от 0,76 до 0,85 Ом·см². Это полное сопротивление состоит из различных составляющих – омического сопротивления, контактного сопротивления, сопротивления переносу заряда и сопротивления массопереноса. Внутреннее омическое сопротивление было оценено отдельно с помощью ЭИС, которое несильно варьируется между 0,10-0,12 Ом для разных составов (рисунок 28 и таблица 4).

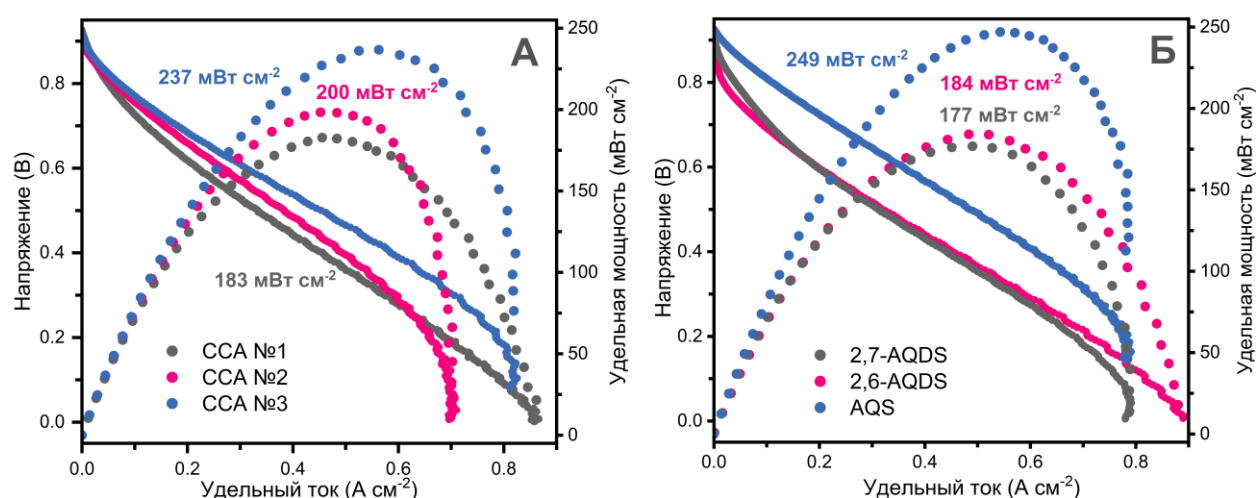


Рисунок 27 – Поляризационные (сплошные линии) и мощностные (пунктирные линии) кривые единичных ячеек АБПРБ с использованием в качестве электролита отрицательного полуэлемента ССА (А) и индивидуальных СА (В); СЗБ 100 %, скорость потока 100 мл/мин, общая концентрация СА во всех образцах 0,1 М

Несмотря на сходства в сопротивлении и НРЦ, одного лишь различия в активационных потерях достаточно, чтобы отдельные СА демонстрировали разную удельную мощность – для AQS максимальная мощность $P_{\max}$ составляет 249 мВт/см², в то время как 2,6-AQDS и 2,7-AQDS демонстрируют 184 и 177 мВт/см², соответственно. Аналогично, $P_{\max}$ ССА увеличивается с увеличением в них доли AQS (рисунок 27А), так что ССА №3 по удельной

мощности (237 мВт/см^2) в конечном итоге становится почти сопоставимой с AQS.

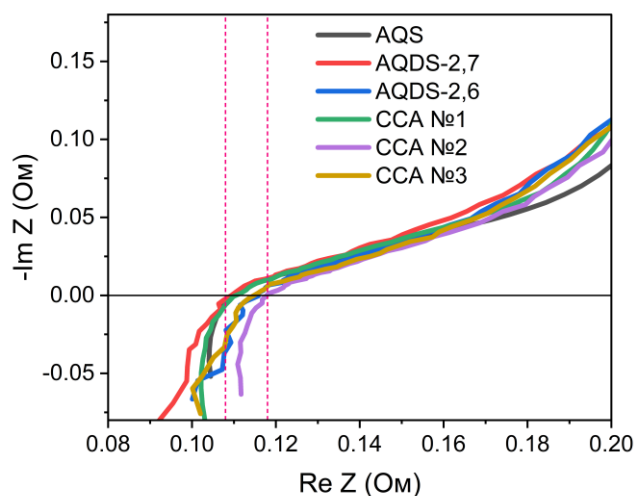


Рисунок 28 – Годографы импеданса для единичных ячеек АБПРБ с электролита отрицательного полуэлементами различного состава (пунктирные линии – диапазон внутренних омических сопротивлений)

В отличие от вышесказанного, AQS не дает значительных преимуществ с точки зрения удельной мощности при СЗБ 50 % (таблица 4 и рисунок 29), поскольку его максимальная мощность падает более чем на 40 процентов 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, демонстрируя, что протестированные ССА относительно похожи по удельной мощности.

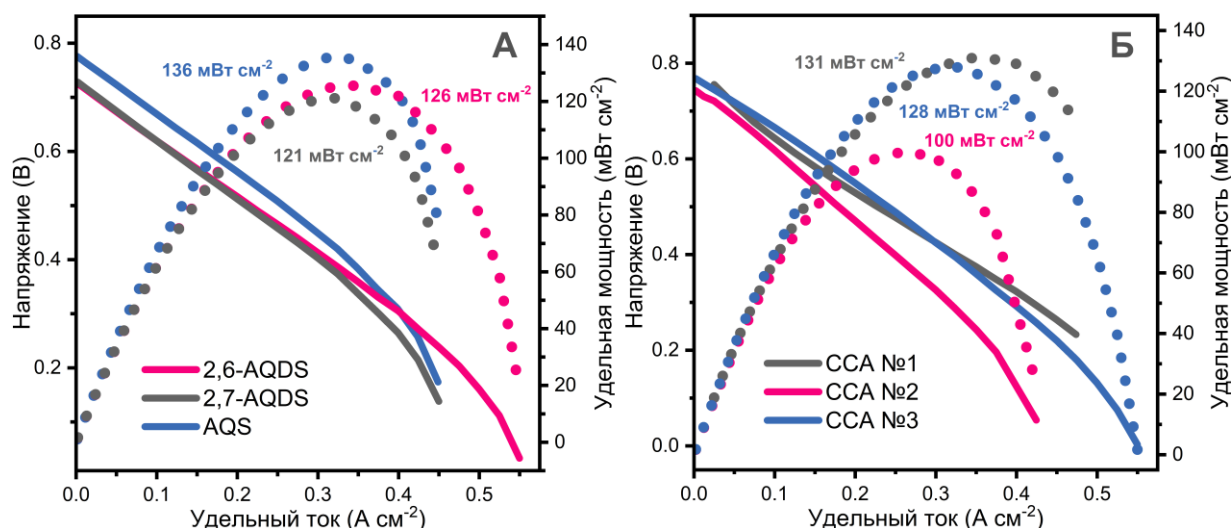


Рисунок 29 – Поляризационные кривые (сплошные линии) и кривые удельной мощности (пунктирные линии) единичных ячеек АБПРБ с использованием в качестве электролита отрицательного полуэлемента индивидуальных СА (А) и различных ССА (Б); СЗБ 50 %, скорость потока 100 мл/мин, общая концентрация СА во всех образцах 0,1 М

Таблица 4 – Характеристики единичных ячеек АБПРБ с использованием ССА и индивидуальных СА в качестве электролита отрицательного полуэлемента (общая концентрация СА 0,1 М при концентрации фонового электролита 2,6 М H_2SO_4)

	AQS	2,7-AQDS	2,6-AQDS	CCA № 1	CCA № 2	CCA № 3
R_{BC}^* , Ом	0,110	0,109	0,116	0,110	0,118	0,115
P_{100} , мВт/см ²	249	177	184	183	200	237
P_{50} , мВт/см ²	136	121	125	131	100	128
ГИЭ**, %	86,1	92,6	94,7	93,0	88,8	88,2
СПЕ***, %/цикл	0,27	0,08	0,12	0,04	0,22	0,24
КПД по заряду**, %	93,3	93,2	92,2	93,5	93,6	93,5
КПД по энергии**, %	75,2	74,4	73,7	76,4	73,6	74,8

* - Внутреннее сопротивление ячеек R_{BC} было оценено с помощью результатов электрохимической импеданс-спектроскопии; ** - Глубина использования электролита (ГИЭ), КПД по заряду и КПД по энергии оцениваются по

последнему заряд-разрядному циклу при 75 мА/см^2 ; *** - СПЕ рассчитывается как среднее значение для пяти заряд-разрядных циклов при 75 мА/см^2

Для проверки емкости и стабильности АБПРБ были проведены заряд-разрядные циклические испытания единичных ячеек АБПРБ при удельных токах 75, 100 и 150 мА/см^2 . На рисунке 30 показаны результаты на примере ССА №1. Как видно, такие АБПРБ могут работать при различном удельном токе без существенной потери емкости. Ключевые показатели для всех протестированных образцов показаны на рисунке 31 и отображены в таблице 4.

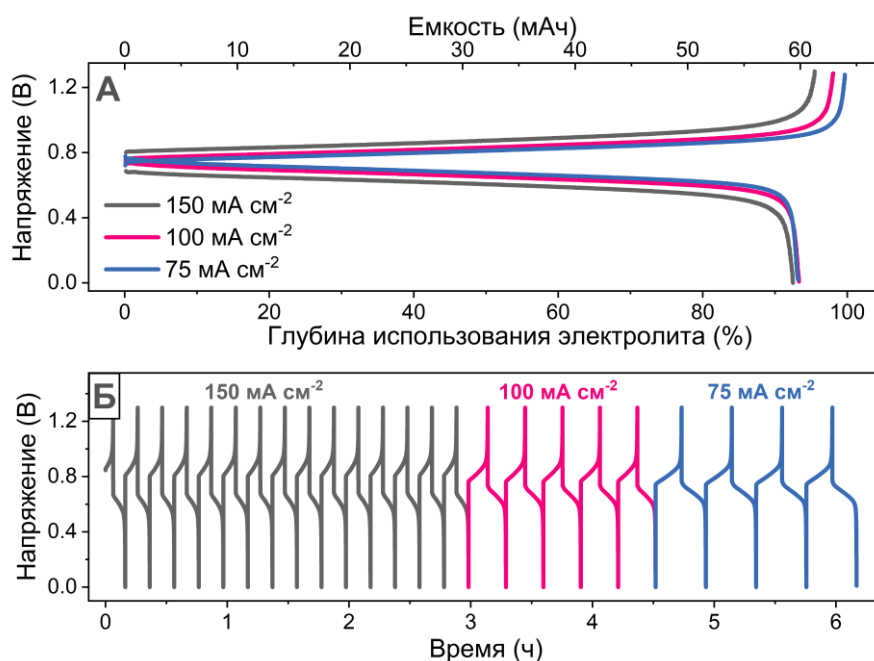


Рисунок 30 – Заряд-разрядные испытания АБПРБ с использованием ССА №1 в качестве электролита отрицательного полуэлемента; (А) Кривые заряда-разряда при удельных токах 75, 100, 150 мА/см^2 (последний цикл для каждого удельного тока) (Б) Транзиент напряжения

КПД по заряду и энергии для всех испытанных СА и ССА почти одинаковы и остаются неизменными в процессе циклирования. Например, при удельном токе 75 мА/см^2 КПД по заряду колеблется в пределах 92-93 %, а КПД по энергии – около 74-75 %. Относительно низкий КПД по заряду АБПРБ связан прежде всего с переходом молекул брома с катодной стороны на анодную, которые параллельно с целевой реакцией восстановления AQDS

подвергаются реакции восстановления на аноде. Следует отметить, что переход может быть особенно интенсивным из-за высокого отношения активной площади ячейки к объему электролита. Когда удельный ток увеличивается, то растет и КПД по заряду, поскольку циклы заряда-разряда занимают меньше времени. Напротив, КПД по энергии снижается из-за больших омических потерь. Для ССА наблюдаются почти такие же значения КПД по заряду и энергии наряду с аналогичной зависимостью этих значений от удельного тока.

Для различных СА и ССА при удельном токе 75 мА/см^2 значение ГИЭ варьируется от 86 до 95 %. Наименьшие значения демонстрируют AQS и ССА с превалирующим содержанием AQS, что можно объяснить более отрицательным редокс-потенциалом этого соединения. В условиях гальваностатических испытаний это приводит к окончанию этапа заряда при более низких СЗБ. Эту особенность может дополнять интенсивная деградация молекул AQS с образованием антронов в течение длительных циклов заряда-разряда, как видно из результатов симметричного циклирования.

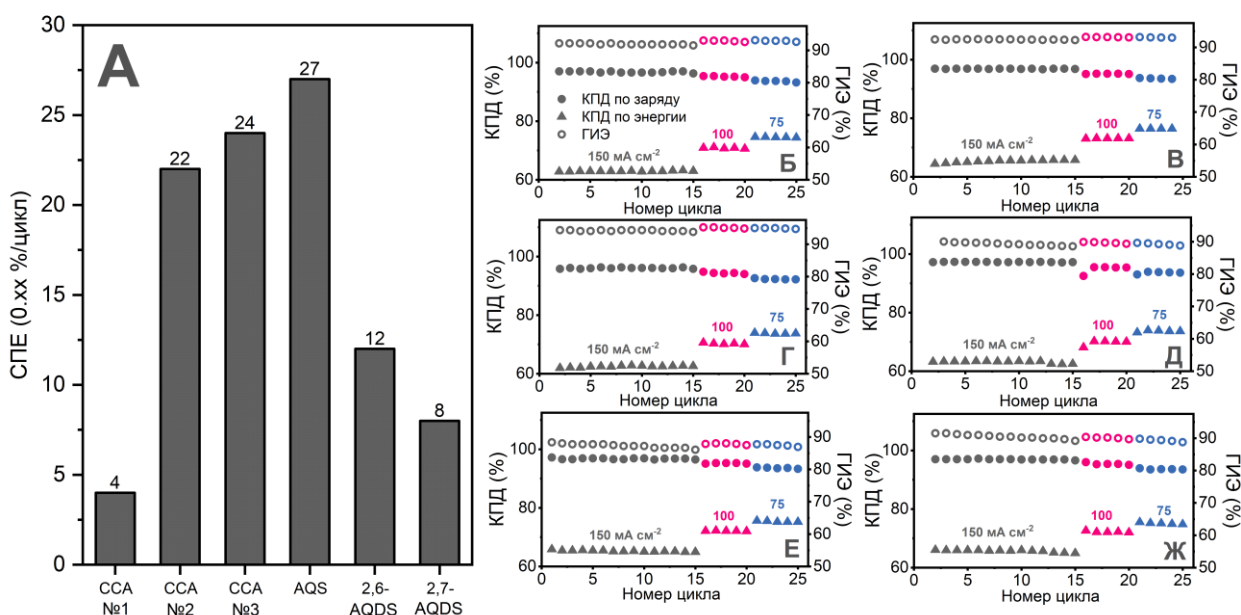


Рисунок 31 – (А) Скорость падения емкости для различных СА и ССА при удельном токе циклирования 75 мА/см^2 (Б, Г, Е) Зависимости ГИЭ, КПД по заряду и энергии от номера цикла для 2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS,

соответственно (В, Д, Ж) Такие же зависимости для ССА №1, №2 и №3,
соответственно

В отличие от КПД и ГИЭ, СПЕ сильно зависит от состава электролита отрицательного полуэлемента. На рисунке 31 видно, что это значение значительно выше для AQS, чем для дисульфопроизводных, что также подтверждается данными симметричного циклирования. Например, при удельном токе 75 мА/см^2 СПЕ для AQS составляет 0,27 % за цикл или 0,76 % в час, в то время как для 2,6-AQDS и 2,7-AQDS – 0,12 и 0,08 % за цикл, соответственно (или 0,28 и 0,24 % в час, соответственно). Полученные результаты указывают на то, что падение емкости АБПРБ в основном обусловлено побочными реакциями с разложением электроактивных молекул СА до антронов во время повторяющихся редокс-реакций. Более того, в случае смесей это проявляется еще более ярко. Чем выше содержание AQS в ССА, тем быстрее снижается емкость АБПРБ во время циклирования, в то время как СПЕ для АБПРБ с электролитом отрицательного полуэлемента на основе ССА №1 оказывается даже немного ниже по сравнению с чистыми 2,7-AQDS и 2,6-AQDS – не более 0,03-0,05 % за цикл. Судя по всему, сосуществование в растворе различных СА вызывает подавление некоторых побочных реакций.

Характеристики АБПРБ с электролитом отрицательного полуэлемента на основе ССА №1 оказались практически идентичными или в некоторых случаях даже превосходящими характеристики АБПРБ с электролита отрицательного полуэлементами на основе чистых 2,7-AQDS/2,6-AQDS. Мощность АБПРБ с ССА №1 при СЗБ 100 % составила 183 мВт/см^2 , а КПД по энергии при 75 мА/см^2 – 76,4 %. Несмотря на то, что ССА, содержащие AQS, демонстрируют более высокую мощность из-за более быстрой кинетики редокс-реакций и более отрицательных потенциалов, их преимущества нивелируются быстрым снижением емкости батареи, связанным с низкой редокс-стабильностью AQS. Таким образом, с практической точки зрения использование ССА, не содержащих AQS, выглядит гораздо более

перспективным как для ПРБ, так и для многих других электрохимических применений, где стабильность редокс-реакций также играет большую роль.

Выводы по Главе 3

- Разработана методика получения ССА сульфированием антрахинона олеумом с варьированием температуры, времени и загрузки SO_3 . Показано, что загрузка SO_3 является ключевым параметром: ее снижение приводит к преобладанию моносulфопроизводного (AQS), тогда как избыток SO_3 и длительное нагревание дают смесь, состоящую преимущественно из 2,7-AQDS и 2,6-AQDS в соотношении 1:1. Состав смесей определен методами ЯМР, кулонометрического и кислотно-основного титрований.
- Методом ЦВА установлено, что электрохимические характеристики ССА определяются их составом. AQS имеет более отрицательный формальный потенциал редокс-перехода и значительно более высокую константу скорости переноса заряда ($k_0 > 0,2$ см/с) по сравнению с 2,7-AQDS ($k_0 \sim 0,9 \cdot 10^{-3}$ см/с) и 2,6-AQDS ($k_0 \sim 16,7 \cdot 10^{-3}$ см/с). Для ССА значения k_0 возрастают с увеличением доли AQS. Коэффициенты диффузии всех соединений лежат в диапазоне $(1,7-8,9) \cdot 10^{-7}$ см²/с, причем для AQS и обогащенных им смесей они выше.
- С помощью спектроэлектрохимии оценена константа образования хингидронного комплекса, которая максимальна для 2,6-AQDS (595 M^{-1}) и минимальна для 2,7-AQDS (59 M^{-1}). Симметричное циклирование показало, что AQS деградирует значительно быстрее (СПЕ $\sim 0,103$ %/цикл), чем 2,7-AQDS (0,018 %/цикл) и 2,6-AQDS (0,008 %/цикл). Для ССА скорость падения емкости коррелирует с содержанием AQS: смеси с высоким содержанием AQS (ССА №2 и №3) имеют высокую СПЕ (0,086 и 0,101 %/цикл), тогда как ССА №1 (без AQS) показывает стабильность на уровне дисульфопроизводных (0,010 %/цикл). Причина деградации – образование неэлектроактивных антронов, подтвержденное ЯМР.
- Поляризационные и мощностные кривые показали, что при степени заряда батареи 100 % максимальная мощность возрастает с содержанием AQS (от 183

мВт/см² для ССА №1 до 237 мВт/см² для ССА №3), что объясняется более высокой скоростью электронного переноса AQS. Однако при 50 % СЗБ преимущество AQS нивелируется, и все смеси дают сопоставимые мощности (~130 мВт/см²). Заряд-разрядные испытания при 75 мА/см² выявили, что КПД по заряду и энергии для всех составов близки (93 % и 74-76 %, соответственно), но скорость падения емкости резко возрастает для смесей, содержащих AQS. Наилучшие показатели стабильности достигнуты для ССА №1 (СПЕ ~ 0,04 %/цикл), которая даже превосходит чистые 2,7-AQDS и 2,6-AQDS.

- Совокупность данных по кинетике, стабильности и производительности указывает на компромисс между мощностью и стабильностью. Наиболее перспективной с практической точки зрения является ССА, состоящая только из 2,7-AQDS и 2,6-AQDS (без AQS), поскольку она обеспечивает высокую редокс-стабильность, сравнимую с индивидуальными дисульфопроизводными, и приемлемые мощностные характеристики, а также более низкую стоимость по сравнению с очищенными коммерческими натриевыми солями.

ГЛАВА 4 Измерение физико-химических характеристик смесей сульфопроизводных антрахинона

После установления оптимального состава ССА по соотношению СА требуется нахождение предельной растворимости ССА в серной кислоте, чтобы установить максимальную удельную емкость электролита, а также определение оптимального количества серной кислоты, влияющего на электропроводность электролита и редокс-поведение электроактивных веществ.

4.1 Предельная растворимость и удельная емкость

Определение предельной растворимости ССА в серной кислоте проводилось на ССА №4, состав которой (таблица 1) был оценен с помощью комплекса методов, описанных ранее.

Для оценки предельной растворимости были приготовлены растворы серной кислоты различных концентраций (1, 2, 3, 4 и 5 М), из которых готовились насыщенные растворы ССА №4 путем добавления ее непосредственно в объем растворов серной кислоты, так как агрегатное состояние ССА такого состава является твердым при комнатной температуре. Далее для получения супернатантов насыщенные растворы отфильтровывались при помощи фильтра Шотта и колбы Бунзена с использованием мембранного насоса для создания вакуума. Состав полученных супернатантов устанавливался с помощью методов кулонометрического и кислотно-основного титрований.

Полученные концентрации СА в супернатантах позволили оценить предельную растворимость ССА, а также максимальную удельную емкость в растворах серной кислоты различных концентраций (таблица 5). Кроме того, была найдена прямая зависимость – с увеличением содержания серной кислоты в растворе уменьшается растворимость дисульфопроизводных антрахинона (рисунок 32).

Таблица 5 – Предельная растворимость и максимальная удельная емкость СА в растворах серной кислоты различных концентраций

$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0^*$, М	$[\text{CA}]^{**}$, М	$[\text{H}_2\text{SO}_4]^{***}$, М	Емкость, А·ч/л
1	0,9	1,3	48,2
2	0,7	2,0	37,5
3	0,6	2,4	32,1
4	0,5	3,2	26,8
5	0,4	3,75	21,4

* - концентрация серной кислоты, в которой проводилось растворение ССА №4, ** - суммарная концентрация 2,7-AQDS и 2,6-AQDS в супернатанте по результатам кулонометрического титрования, *** - итоговая концентрация серной кислоты в супернатанте

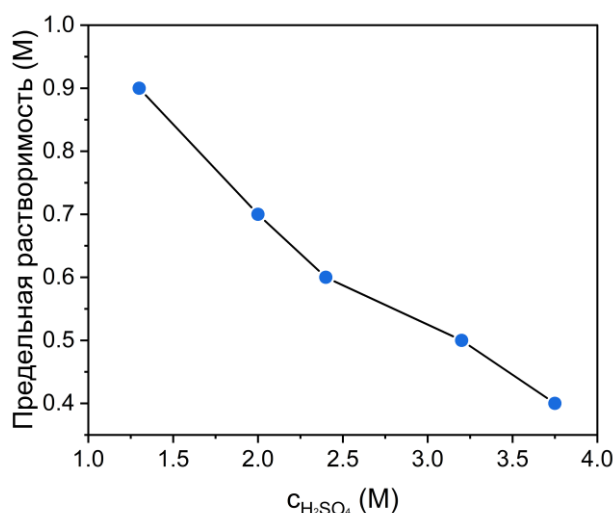


Рисунок 32 – Зависимость растворимости ССА (соотношение 2,7-AQDS/2,6-AQDS 50/50) в серной кислоте

4.2 Влияние pH

Испытания при различных pH проводились на ССА №5, состав которой (таблица 1) был определен аналогичными методами, что и предыдущие ССА. Образцы для измерений разбавлялись до необходимых концентраций дистиллированной водой и/или серной кислотой.

Для оценки влияния pH на редокс-поведение ССА были приготовлены три разбавленных раствора ССА №5 с концентрацией СА 1 мМ и различным содержанием H_2SO_4 : 0,5 М (pH 0), 1,6 М (pH -0,5) и 5 М (pH -1). Полученные

ЦВА (рисунок 33) показывают незначительное увеличение гистерезиса между пиками окисления и восстановления ΔE_p при увеличении скорости сканирования, а также постепенное замедление кинетики двухэлектронного, двухпротонного процесса, что видно по раздвоению пиков восстановления (рисунок 33Б-Г). Кроме этого, видно (таблица 6), что с понижением pH потенциал полуволны сдвигается в катодную область и снижается ΔE_p , в особенности разница в ΔE_p заметна для перехода от pH 0 к pH -0.5 (уменьшение на 76 мВ).

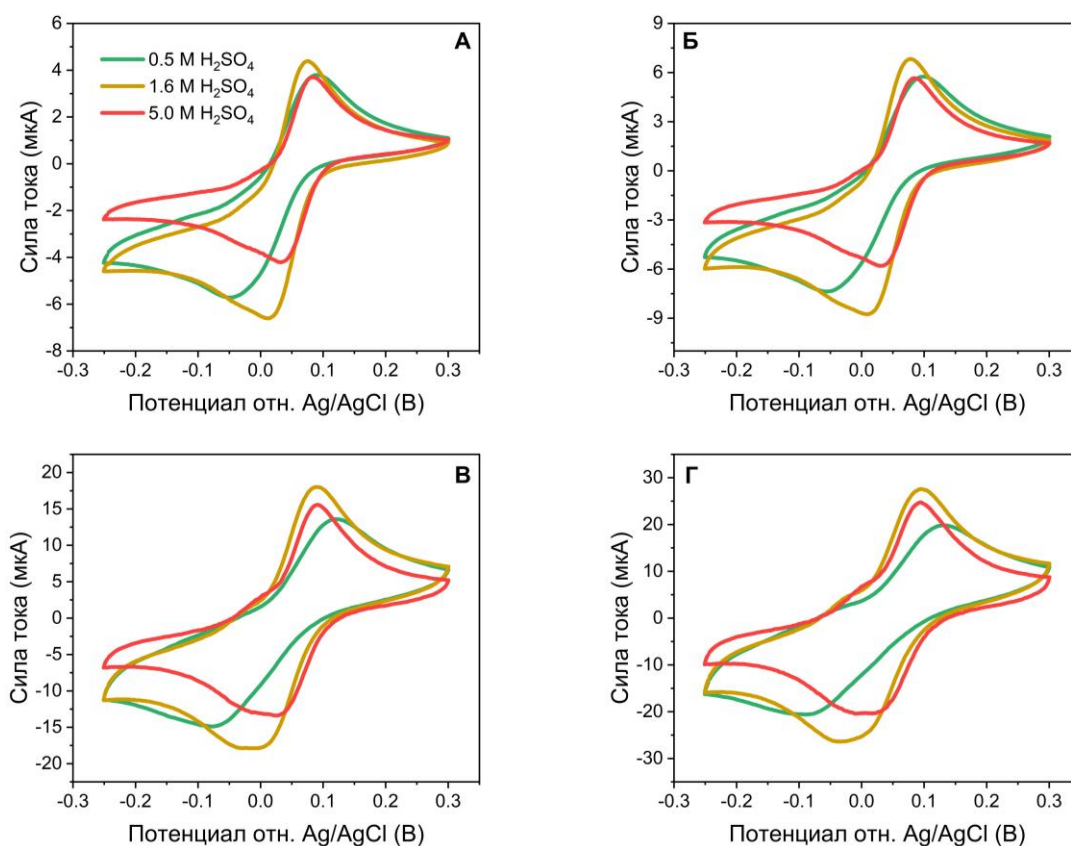


Рисунок 33 – ЦВА ССА №5 при различных pH со скоростью сканирования
(А) 5 мВ/с (Б) 10 мВ/с (В) 50 мВ/с (Г) 100 мВ/с

Получив линейные зависимости $I(v^{0.5})$ для ССА №5 при всех избранных pH (рисунок 34), были рассчитаны коэффициенты диффузии носителей заряда в растворе D (таблица 6) с помощью уравнения Рендлса-Шевчика (7). Так же, как и с величиной ΔE_p , наблюдается почти двукратное изменение коэффициента диффузии при переходе от pH 0 к pH -0,5. Однако если в случае с величиной ΔE_p наблюдается ее снижение при повышении концентрации

серной кислоты на всем диапазоне (0,5-5,0 М), то в случае коэффициента диффузии был обнаружен максимум при 1,6 М серной кислоты.

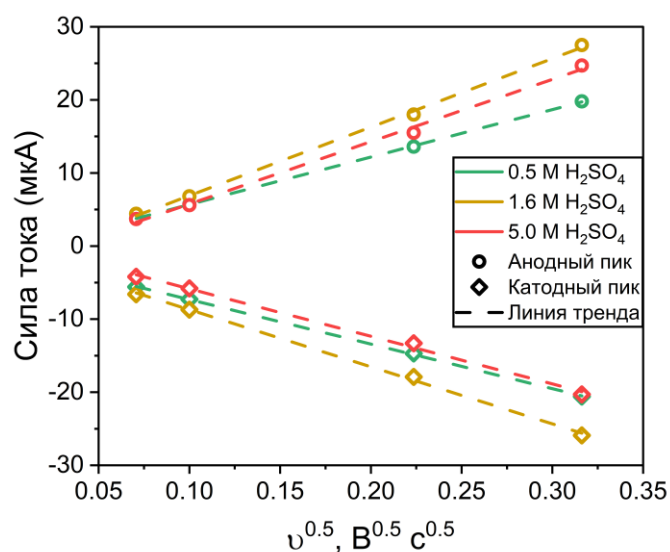


Рисунок 34 – Зависимость катодных и анодных пиков от квадратного корня скорости сканирования для ССА №5 при различных pH

Таблица 6 – Потенциал полуволны, разность положения потенциалов пиков окисления и восстановления и коэффициенты диффузии ССА №5 при различном pH

[H ₂ SO ₄], М	E _{1/2} *, мВ	ΔE _p *, мВ	D·10 ⁷ **, см ² /с
0,5	25	138	1,35
1,6	45	62	2,61
5,0	58	50	2,11

* - отн. Ag/AgCl, при скорости сканирования 10 мВ/с; ** - для расчета брался анодный пик при 100 мВ/с

Таким образом, слишком низкая концентрация фонового электролита приводит к низким значениям коэффициента диффузии вследствие ограниченной электропроводности, а концентрация свыше 1,6 М приводит к небольшим масс-транспортным затруднениям, которые могут быть связаны с значительным повышением интенсивности образования QNQ, повышающего вязкость всего электролита (таблица 7).

Для оценки влияния pH на редокс-стабильность ССА были проведены испытания в симметричной ячейке при различных pH. Скорость падения емкости так же, как и значение коэффициента диффузии, проходит через экстремум при pH -0,5, при котором наблюдается самая низкая СПЕ (рисунок 35) и самый высокий D , что является очередным доказательством того, что для данного электролита требуется оптимизация фонового электролита по концентрации.

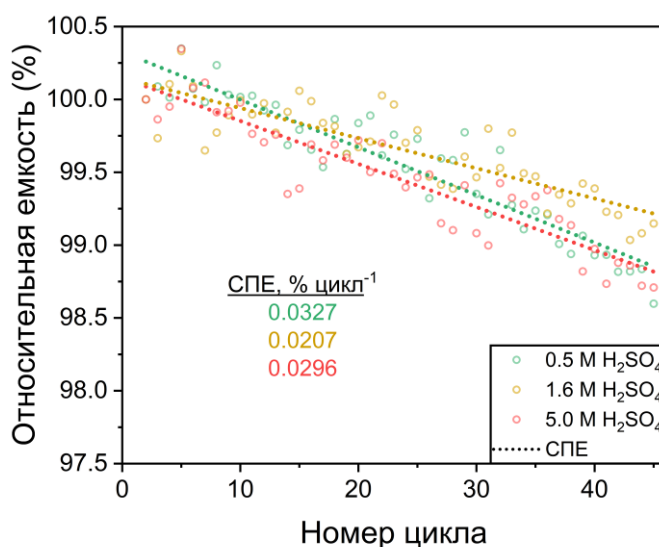


Рисунок 35 – Скорость падения емкости ССА №5 при различных pH в ходе симметричного циклирования; концентрация СА 20 мМ

Испытания ССА на интенсивность комплексообразования при различных pH проводились в антрахинон-водородной гибридной ячейке с помощью метода синхронной спектроскопии электрохимии. С помощью них была выявлена прямая зависимость интенсивности комплексообразования от pH (рисунок 36) – с повышением концентрации серной кислоты повышается константа образования QHQ (таблица 7), при чем при 5 М серной кислоты константа становится значительно больше, в то время как для 0,5 М и 1,6 М серной кислоты разница в интенсивности комплексообразования уже является не столь существенной.

Полученный результат свидетельствует о том, что для испытаний ССА в разрядной ячейке АБПРБ следует использовать концентрацию фонового

электролита в пределах 1,6-2,0 М. Учитывая зависимость максимальной растворимости ССА в серной кислоте (рисунок 32), при использовании серной кислоты в концентрации 2 М и достижения максимальной удельной емкости электролита отрицательного полуэлемента следует использовать 0,7 М СА.

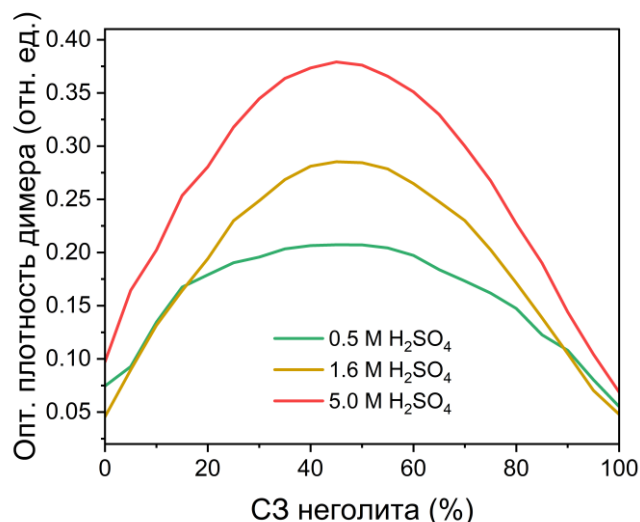


Рисунок 36 – Зависимость оптической плотности димера на 600 нм от степени заряда ССА №5 при различных pH; концентрации СА отражены в табл. 7

Таблица 7 – Концентрации СА и константа образования димера при различных pH

[H ₂ SO ₄], М	[СА], мМ	[QHQ]*, мМ	[2,7-AQDS/2,6-AQDS]*, мМ	K _{QHQ} , М ⁻¹
0,5	22	5,06	5,34	143
1,6	21,7	6,97	3,88	462
5,0	20,8	9,26	1,74	7125

* - при СЗБ 50%

Несмотря на то, что максимальная растворимость ССА в серной кислоте достигает 0,9 М, для ее применения в батарее в качестве электролита отрицательного полуэлемента оптимальной концентрацией является 0,7 М СА при концентрации 1,6-2,0 М серной кислоты, так как было установлено, что в данном диапазоне содержания серной кислоты наблюдаются лучшие значения электрохимических характеристик электролита (достаточная

электропроводность, максимальный коэффициент диффузии носителей заряда, умеренная константа образования QHQ).

4.3 Измерения в антрахинон-водородной ячейке

Предположение о том, что увеличение анодных потерь вблизи СЗБ 50 % вызваны увеличивающейся вязкостью из-за образования QHQ, было проверено в антрахинон-водородной гибридной ячейке путем измерения поляризационных кривых. Так как СА в ячейках ПРБ используются в качестве электролита отрицательного полуэлемента, то в такой системе и при таком типе подключения электродов (AQDS к «плюсу», водород к «минусу») для запуска процесса восстановления/заряда молекул AQDS необходимо накладывать более отрицательное напряжение относительно стандартного напряжения ячейки ($E^0_{AQDS/H_2} = 0,22$ В) и наоборот – более положительное для процесса окисления/разряда AQDS. Поэтому сначала ССА потенциостатически заряжали (-0,1 В), а затем измеряли поляризационные кривые разверткой по потенциалу от НРЦ до 0,5 В. Диапазон напряжений был подобран исходя из диапазона потенциала реакции AQDS/AQDSH₂ (от 0 В при СЗБ 100 % до 0,4 В при СЗБ 0 %). После заряда ССА до 100 % потенциостатически разряжали батарею в следующую СЗБ с шагом 10 %. Измеренные таким образом ВАХ (рисунок 37) подтверждают гипотезу о том, что анодная сторона АБПРБ лимитирует процесс из-за повышающейся вязкости вследствие образования димера QHQ. При достижении СЗБ 50 % батарея показывает низкие характеристики, ток не превышает 0,1 А. Дальнейшие измерения оказались затруднительны, поскольку при потенциостатическом переходе в следующую СЗБ ток разряда значительно уменьшается (рисунок 37, справа).

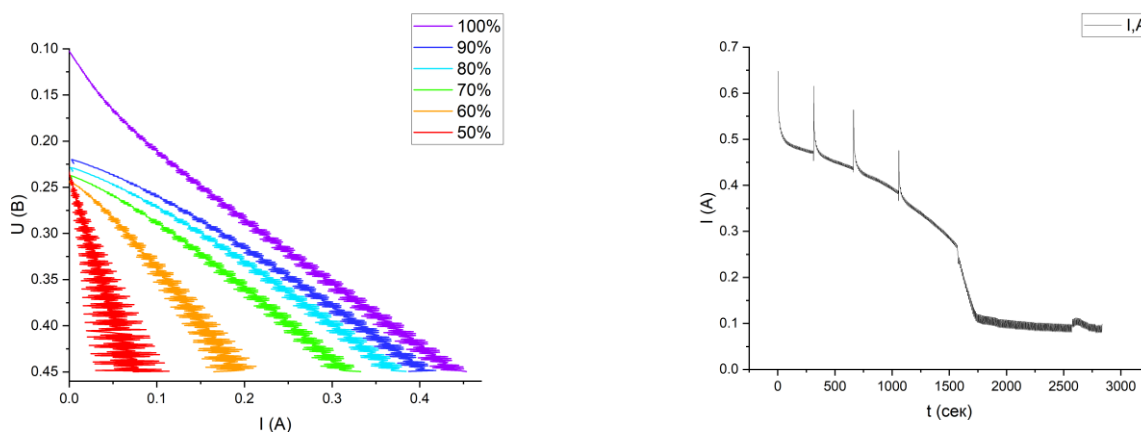


Рисунок 37 – ВАХ (слева) и разрядная кривая (справа) антрахинон-водородной ячейки при различных СЗБ; Состав анализируемого раствора: 0,7 М ССА в 2 М H_2SO_4

Изменение значений вязкости также было подтверждено с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Вязкость раствора 0,7 М ССА 2 М H_2SO_4 составила 3,53 мм²/с при степени заряда 0 %. При степени заряда 50 % вязкость данного электролита возрастает почти в 2 раза и составляет 6,41 мм²/с. Для уменьшения влияния вязкости электролита отрицательного полуэлемента на характеристики АБПРБ было решено уменьшить концентрацию ССА в два раза. При уменьшении концентрации ССА в два раза вязкость разряженного электролита значительно меньше – 1,86 мм²/с, и даже при СЗБ 50 % увеличивается незначительно – до 1,98 мм²/с.

Таблица 8 – Кинематическая вязкость электролита отрицательного полуэлемента при различной концентрации ССА и СЗБ

Состав электролита	Кинематическая вязкость, мм ² /с	
	СЗБ 0 %	СЗБ 50 %
0,7 М ССА 2 М H_2SO_4	3,53	6,41
0,35 М ССА 2 М H_2SO_4	1,86	1,98

Для определения возможности использования электролита отрицательного полуэлемента с пониженным содержанием СА (0,35 М СА в 2 М H_2SO_4) были снова измерены поляризационные кривые антрахинон-водородной ячейки (рисунок 38).

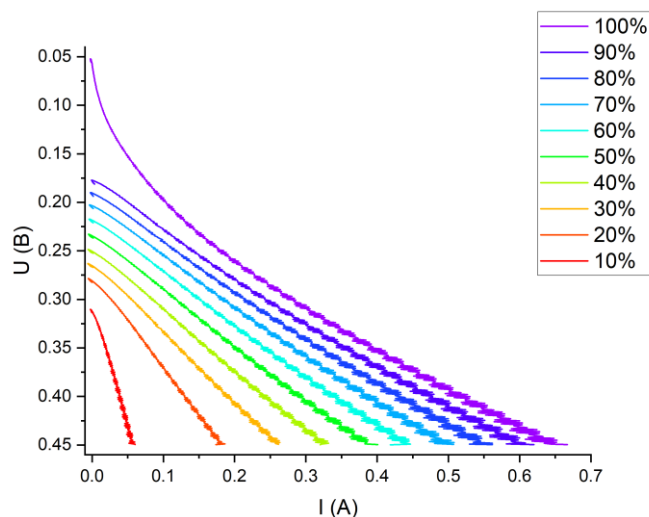


Рисунок 38 – Поляризационные кривые антрахинон-водородной ячейки при использовании электролита состава 0,35 М ССА в 2 М H_2SO_4

Как видно из рисунка 38, при концентрации СА 0,35 М никаких ограничений, связанных с повышением вязкости вследствие образования QNQ, не наблюдается.

Выводы по Главе 4

- Установлено, что растворимость ССА 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 составляет 48,2 А·ч/л при 1 М H_2SO_4 .
- ЦВА ССА при концентрациях H_2SO_4 0,5, 1,6 и 5,0 М показали, что с увеличением рН потенциал полуволны сдвигается в катодную область, а разность потенциалов между пиками окисления и восстановления уменьшается. Коэффициент диффузии достигает $2,61 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1,6 М H_2SO_4 , тогда как при 0,5 М он ниже из-за ограниченной ионной проводимости, а при 5 М снижается вследствие возрастающей вязкости и образования хингидронных комплексов.
- С помощью синхронной спектроскопии электрохимии показано, что константа образования димера QNQ резко возрастает с повышением концентрации кислоты: от 143 М^{-1} (0,5 М) до 462 М^{-1} (1,6 М) и до 7125 М^{-1} (5 М). Это

подтверждает, что в сильно кислых средах интенсивное образование QHQ приводит к ухудшению массопереноса и росту вязкости.

- Измерения в антрахинон-водородной ячейке выявили, что при концентрации СА 0,7 М в 2 М H_2SO_4 вязкость возрастает почти вдвое при достижении 50 % СЗБ (с 3,53 до 6,41 $\text{мм}^2/\text{с}$) из-за накопления QHQ, что вызывает значительные концентрационные потери, которые можно заметить на поляризационных кривых. Снижение концентрации СА до 0,35 М позволяет практически избежать этого эффекта (вязкость при 50 % СЗБ лишь 1,98 $\text{мм}^2/\text{с}$) и улучшить разрядные характеристики, хотя при этом снижается емкость.

ГЛАВА 5 Сульфопроизводное антрахинона в качестве редокс-медиатора для проточных микробных топливных элементов

Основная цель работы с МТЭ в рамках данной работы – проверить совместимость двух известных из литературы перспективных идей, иммобилизованных редокс-медиаторов и проточной ячейки с нулевым зазором, для повышения производительности МТЭ. Для этого была проведена темплатная электрополимеризация РРy/2,7-AQDS на углеродном войлоке и была собрана проточная ячейка с нулевым зазором, использующая полученные электроды в качестве анода. Ячейки испытывались в течение 64 и 42 дней, включая сравнение с ячейками МТЭ с немодифицированными анодами. Затем стабильность модифицированного электрода была исследована с помощью циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Для проверки устойчивости данного подхода были использованы два условия:

- Аноды инокулировались осадками из естественного водоема, которые являются средой обитания смешанных сообществ с ЭМ [80], и содержат только слабые экзоэлектрогенные микроорганизмы.
- В качестве питательного субстрата мы использовали ИСВ с относительно низкой проводимостью и концентрацией ацетата натрия 1,0 г/л, выступающего в качестве модельного питательного вещества.

5.1 Получение модифицированных анодов

На рисунке 39А показан транзистент тока во время темплатной электрополимеризации РРy на углеродном войлоке в присутствии AQDS, проходящий через все типичные стадии: начальное быстрое падение с 200 до 100 мА, соответствующее зарядке двойного электрического слоя; последующее увеличение до 150 мА, указывающее на олигомеризацию пиррола; затем симметричное падение из-за нуклеации пленки, приводящее к снижению концентрации пиррола вблизи электрода; и, наконец, дальнейшее медленное снижение тока из-за утолщения пленки. Поверхностная

концентрация РРy, оцененная по заряду, прошедшему во время процесса электрополимеризации, составляет 150 мкмоль/см^2 .

На рисунке 39Б показаны ЦВА полученного модифицированного электрода РРy/AQDS, немодифицированного углеродного войлока и углеродного войлока, модифицированного простой электрополимеризацией пиррола, без AQDS. Кривая РРy имеет типичный емкостный отклик с общим 17-кратным увеличением удельной емкости по сравнению с немодифицированным углеродным войлоком $161 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$ против $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$, что свидетельствует о формировании слоя РРy на волокнах углеродного войлока.

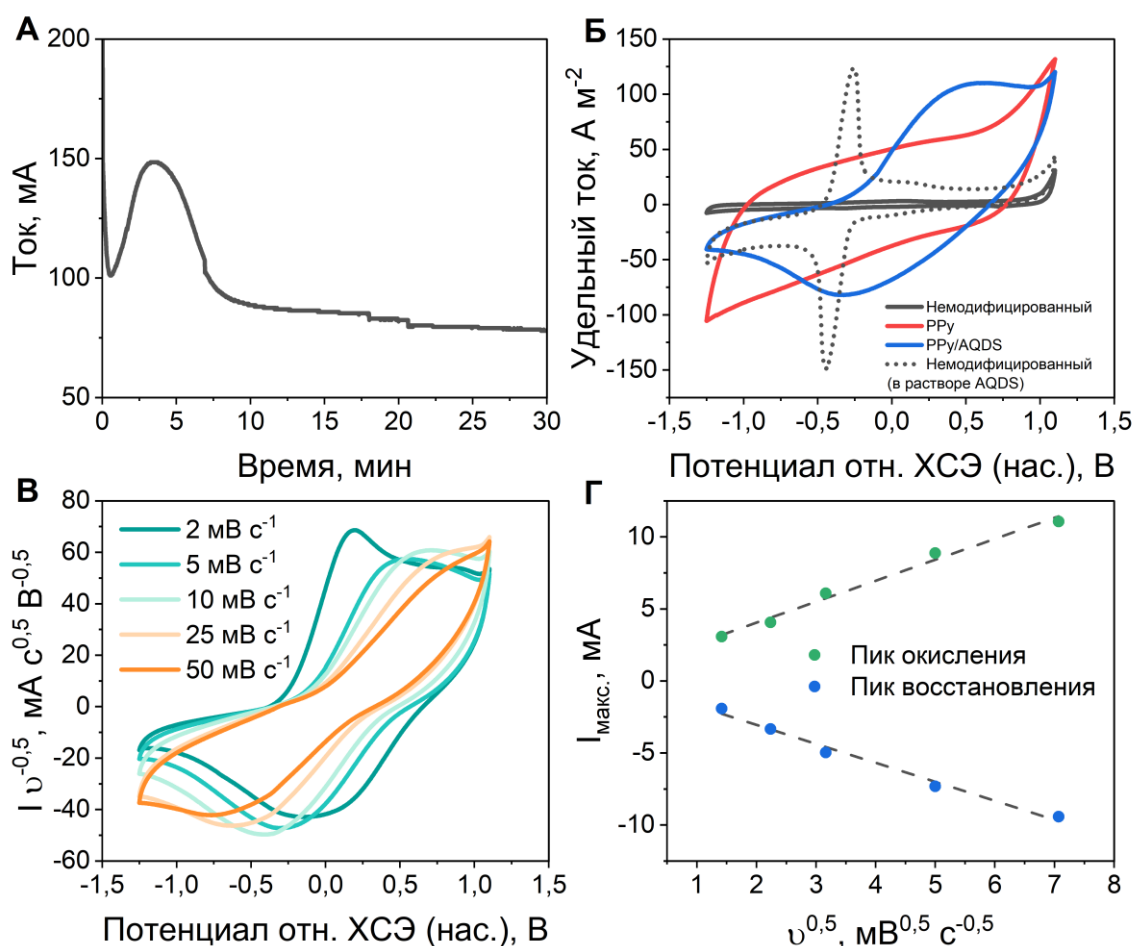


Рисунок 39 – (А) Транзиент тока во время темплатной электрополимеризации
(Б) ЦВА немодифицированного, РРy- и РРy/AQDS электродов и немодифицированного электрода в растворе 10 мМ AQDS; скорость развертки 5 мВ/с, фоновый электролит 0,1 М фосфатно-солевого буфера (В)

ЦБА электрода PPy/AQDS при различных скоростях развертки потенциала (Г) Зависимость пиков окисления и восстановления от квадратного корня скорости развертки потенциала, соответствующая Рисунку 39В

Помимо менее интенсивного, но все же заметного увеличения тока, кривая PPy/AQDS также имеет пару редокс-пиков с равновесным потенциалом около 0,02 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl), что соответствует стандартному потенциалу AQDS. Большая ширина редокс-пиков и их значительное разделение $\Delta E = 0,85$ В предполагают, что редокс-реакции AQDS в этой системе сопровождаются значительными кинетическими ограничениями. Тем не менее, когда скорость развертки ЦБА изменяется между 5 и 50 мВ/с, пики восстановления и окисления сохраняют свою симметрию (рисунок 39В), в то время как значения пикового тока показывают линейную зависимость от квадратного корня скорости развертки (рисунок 39Г), что указывает на обратимость протекающих редокс-реакций. В качестве контрольного эксперимента на рисунке 39Б показана ЦБА AQDS, полученная с использованием немодифицированного войлока в качестве электрода. Она демонстрирует четкие пики AQDS, но гораздо более узкие и менее разнесенные, чем в случае электрода PPy/AQDS. С другой стороны, площадь этих пиков намного меньше площади редокс-пиков модифицированного электрода (0,1 против 0,22 Кл), хотя концентрация растворенного AQDS была взята практически равной объемной концентрации AQDS в модифицированном электроде. В совокупности это показывает, что обратимый редокс-отклик PPy/AQDS определяется в первую очередь иммобилизованными молекулами AQDS, а не чем-то иным, например, следовыми количествами свободного AQDS, присутствующего в системе.

5.2 Испытания одиночных и каскадных проточных ячеек микробного топливного элемента

Две ячейки с модифицированными биоанодами PPy/AQDS (МТЭ 1 и МТЭ 2) испытывались в течение 1-го этапа в течение 64 дней. Испытания

проводились в анаэробных условиях и при непрерывной подаче питательного субстрата (искусственной сточной воды) из отдельного сосуда со скоростью 5 мл/мин. На рисунке 40А представлены ключевые результаты, отмечены моменты времени, когда производилась замена мембраны, обновление субстрата или измерение ВАХ.

До 30-го дня ячейки работали отдельно друг от друга. В периоды с 0 по 5 и с 13 по 17 день они акклиматизировались без нагрузки, а в периоды с 5 по 13 и с 17 по 30 день работали с нагрузкой от 2 до 20 кОм. Первый период акклиматизации не дал высоких НРЦ, что можно объяснить негативным влиянием измерений поляризационных кривых, снимаемых ежедневно. В конце 4-го дня МТЭ 1 и МТЭ 2 едва достигали НРЦ в 300-350 мВ (рисунок 40Б).

Однако, второй период акклиматизации привел к гораздо более высоким напряжениям: в конце 16-го дня НРЦ достигло 650 и 400 мВ для МТЭ 1 и МТЭ 2, соответственно (рисунок 40В). Примечательно, что тенденция отставания второй ячейки от первой сохранялась во всех испытаниях. Это может быть частично связано с тем, что ячейки были подключены к разным сопротивлениям в период с 7 по 14 день, что могло усилить небольшие (и изначально довольно случайные) различия между ними.

Поляризационные кривые дают некоторое представление о причинах наблюдаемых зависимостей. В целом, все они состоят из трех основных частей: линейный участок омических потерь при высоких токах, начальное быстрое падение кинетических потерь при низких токах и почти платообразный участок при очень низких токах. Природа последнего участка остается неясной, хотя, скорее всего, она связана с электрохимическим окислением компонентов ИСВ.

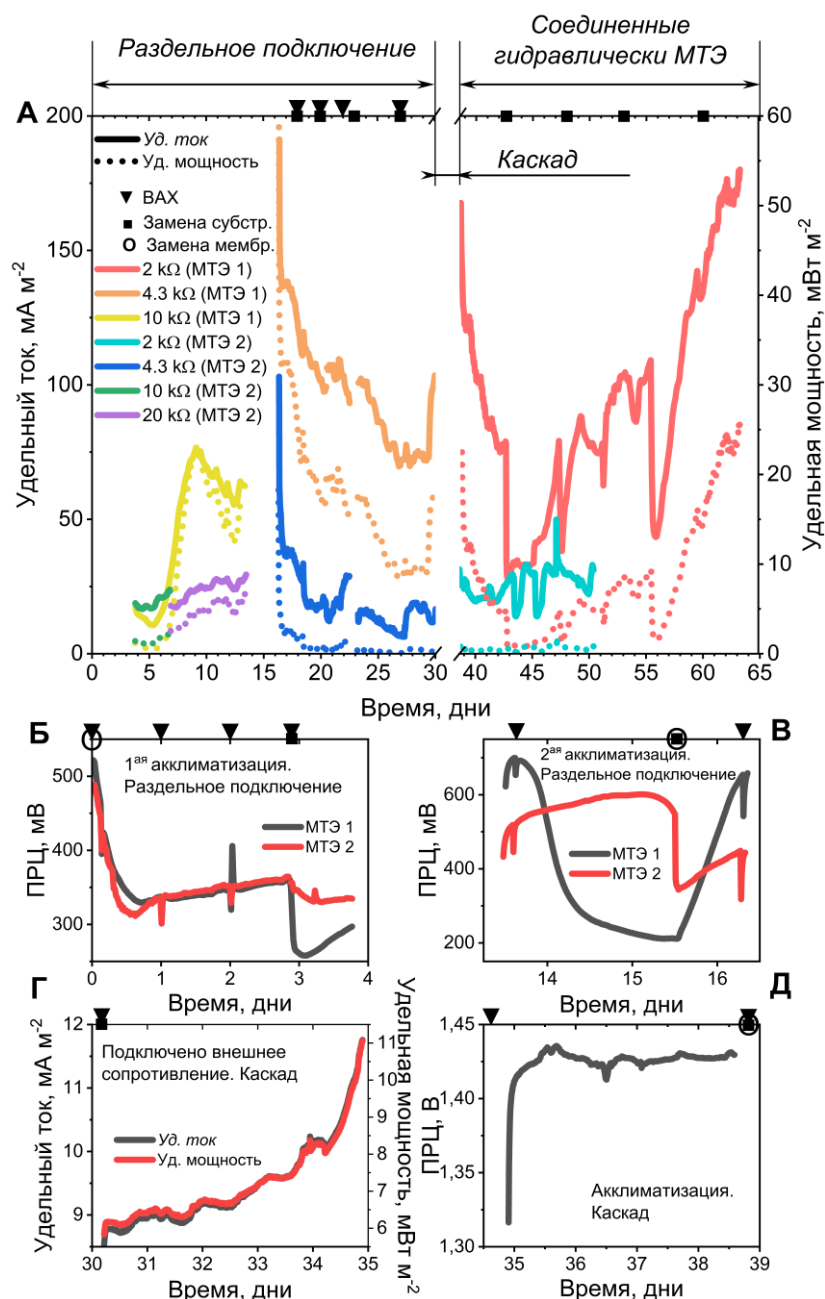


Рисунок 40 – (А) Удельные ток и мощность МТЭ 1 и МТЭ 2 (Б) НРЦ электродов РРy/AQDS во время акклиматизации ячеек (В) НРЦ между 13 и 17 днями эксперимента (Г) Удельные ток и мощность проточных ячеек МТЭ, объединенных в каскадное соединение (гидравлическое и электрическое) с внешним сопротивлением 200 кОм (Д) НРЦ каскада; на временной шкале отмечены измерения ВАН, замена мембраны и субстрата

Две противоположные тенденции определяют изменения поляризационных кривых. С одной стороны, это формирование и последующее созревание биопленки, вызывающее увеличение НРЦ и

уменьшение полного сопротивления МТЭ. Иллюстрируя первые дни акклиматизации, рисунок 41Б представляет собой очень типичный пример этой тенденции: НРЦ увеличивается с каждым днем, в то время как внутреннее сопротивление ячейки (которое можно рассчитать по наклону омического участка) уменьшается. С другой стороны, различные микроорганизмы, а также органические и неорганические вещества могут загрязнять мембрану. Рисунок 41В ярко иллюстрирует эту негативную тенденцию. НРЦ не показало увеличения между 18 и 27 днями, так как интенсивное образование биопленки к этому времени уже прекратилось, в то время как внутреннее сопротивление ячейки выросло с 1,25 до 5,88 Ом·м². Рисунок 40А согласуется с этой картиной, показывая устойчивое снижение тока и мощности в этот период. Учитывая эту особенность, мембрана менялась примерно каждые 15-20 дней для оценки перспектив РМ-модифицированного биоанода. Поляризационные кривые, полученные сразу после замены мембраны (и, следовательно, не подверженные влиянию обрастания), демонстрируют особенно низкое внутреннее сопротивление ячейки (рисунок 41А), снижающееся в ходе экспериментов с 2,77 до 0,03 Ом·м² (день 0 и 39, соответственно). Это привело к почти 30-кратному увеличению максимальной мощности на 39-й день (686 мВт/м²) по сравнению с днем начала эксперимента (25 мВт/м²).

Помимо обрастания мембраны, производительность МТЭ также могла ухудшаться из-за истощения субстрата и увеличения pH, что снижает катодное напряжение реакции восстановления кислорода.

Однако периодическая замена мембраны и субстратов смягчала эти проблемы и обеспечивала постепенное улучшение производительности МТЭ, при этом самое низкое значение ВСЯ в 0,02-0,04 Ом·м² находилось в том же диапазоне, что и лучшие значения для МТЭ (рисунок 41Д). Рисунок 41Д обобщает зависимости ВСЯ и НРЦ от времени, иллюстрируя взаимодействие ключевых факторов, упомянутых выше – созревание биопленки, вызывающее увеличение НРЦ и уменьшение ВСЯ, и обрастание мембраны, которое, наоборот, увеличивает ВСЯ.

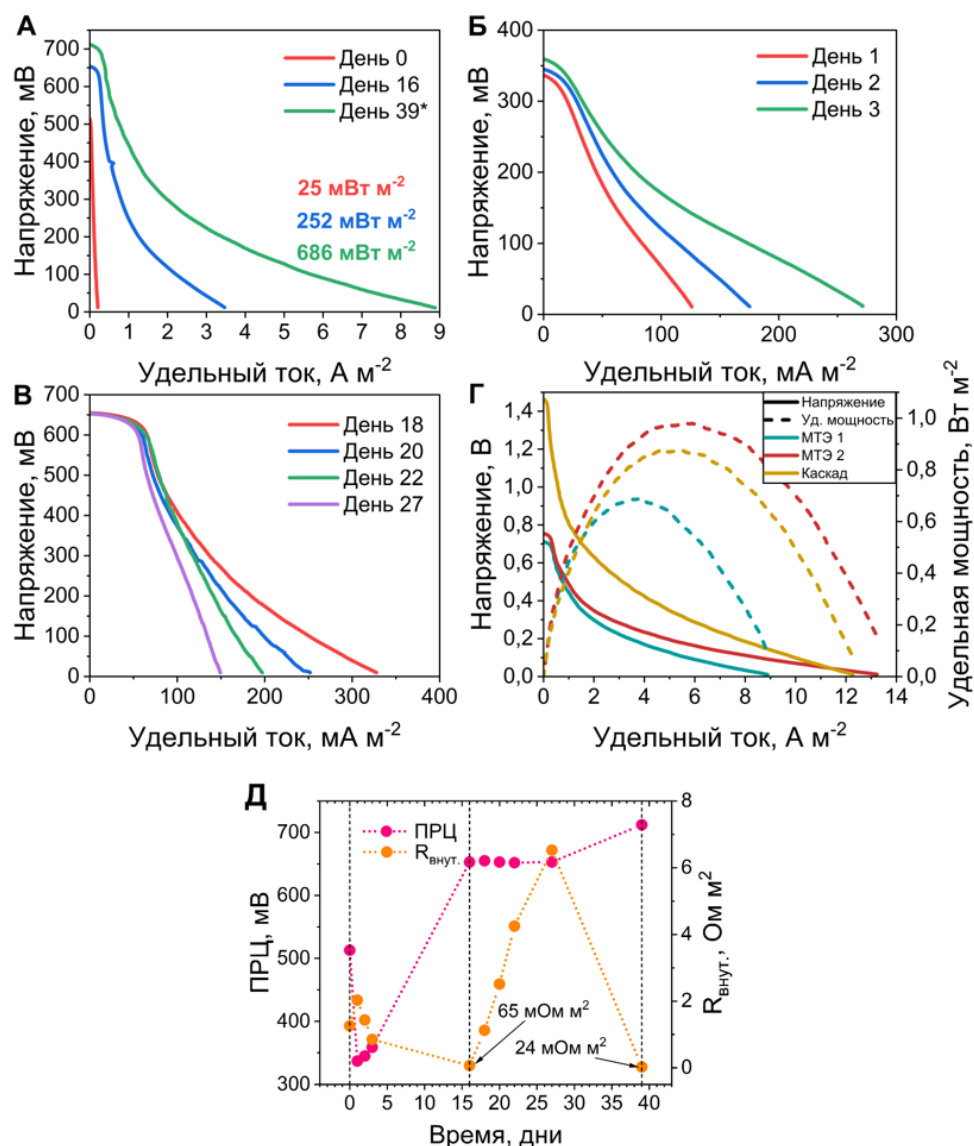


Рисунок 41 – Поляризационные кривые МТЭ 1 (А) сразу после замены мембраны (Б) в течение первого периода акклиматизации (В) между 18 и 27 днями, внешняя нагрузка подключена (Г) ВАХ и мощностные характеристики МТЭ, испытанных отдельно, а затем объединенных в каскад. День 39, испытание проведено после замены мембраны и субстрата (Д) Эволюция НРЦ и внутреннего сопротивления ячейки (ВСЯ) для МТЭ 1 с течением времени; * - последовательное гидравлическое соединение проточных ячеек МТЭ 1 и 2.

После 30 дней ячейки МТЭ были объединены гидравлически и электрически, чтобы проверить, могут ли они работать в каскаде. В период с 30 по 35 день они работали при постоянной нагрузке (рисунок 40Г), а затем

находились в режиме разомкнутой цепи (дни 35-39, рисунок 40Д). НРЦ каскада достигло 1,42 В, что вдвое превышает возможное НРЦ МТЭ 0,7-0,8 В, указывая на то, что анодная биопленка в каждой ячейке была достаточно зрелой. Более того, объединение МТЭ в каскад, по-видимому, привело к восстановлению второй ячейки, которая ранее была значительно хуже по производительности. После обновления мембраны на 39-й день максимальная мощность второй ячейки достигла 900 мВт/м², превзойдя первую ячейку (рисунок 41Г). Затем МТЭ были электрически разъединены, в то время как гидравлическая связь была сохранена, и ячейки продолжали работать под постоянной нагрузкой до 64-го дня. Их производительность неуклонно улучшалась в эти дни, и в итоге МТЭ 1 достигла высоких удельных тока и мощности под нагрузкой: 175 мА/м² и 25 мВт/м², соответственно (рисунок 40А).

Rossi и другие соавторы, которые использовали аналогичные субстраты в проточных ячейках МТЭ с нулевым зазором, сообщают о гораздо более высоких значениях – 6 А/м² и 1,5 Вт/м² [54], главным образом благодаря использованию другой мембраны и специальных прокладок для решения проблемы обрастания. Но производительность ячейки сразу после замены мембраны в данной работе (см. ВСЯ и максимальную мощность на рисунке 41Г) почти идентична показателям в работе Rossi. Таким образом, долгосрочную производительность ячейки с нулевым зазором, использованной в данной работе, можно многократно повысить, внедрив подходящую систему защиты мембраны от обрастания.

5.3 Сравнение проточных ячеек микробного топливного элемента с модифицированными и немодифицированными электродами

Для оценки улучшения производительности ячеек с модифицированными биоанодами было проведено сравнительное испытание ячеек МТЭ с РРy/AQDS-анодом (МТЭ 3) и немодифицированным анодом (МТЭ 4 и МТЭ 5). Как и ранее, испытания проводились в анаэробных условиях

и при непрерывной подаче питательного субстрата из отдельного сосуда со скоростью 5 мл/мин.

Рисунок 42А показывает результаты первых нескольких дней акклиматизации. НРЦ МТЭ с модифицированными и немодифицированными электродами сильно различаются: первый увеличивается до 750-800 мВ, а второй колеблется около 300 или 450 мВ для МТЭ 4 и МТЭ 5, соответственно. Кроме того, попытка реинокуляции МТЭ 5 эффлюентом МТЭ 3 (день 8) не дала эффекта.

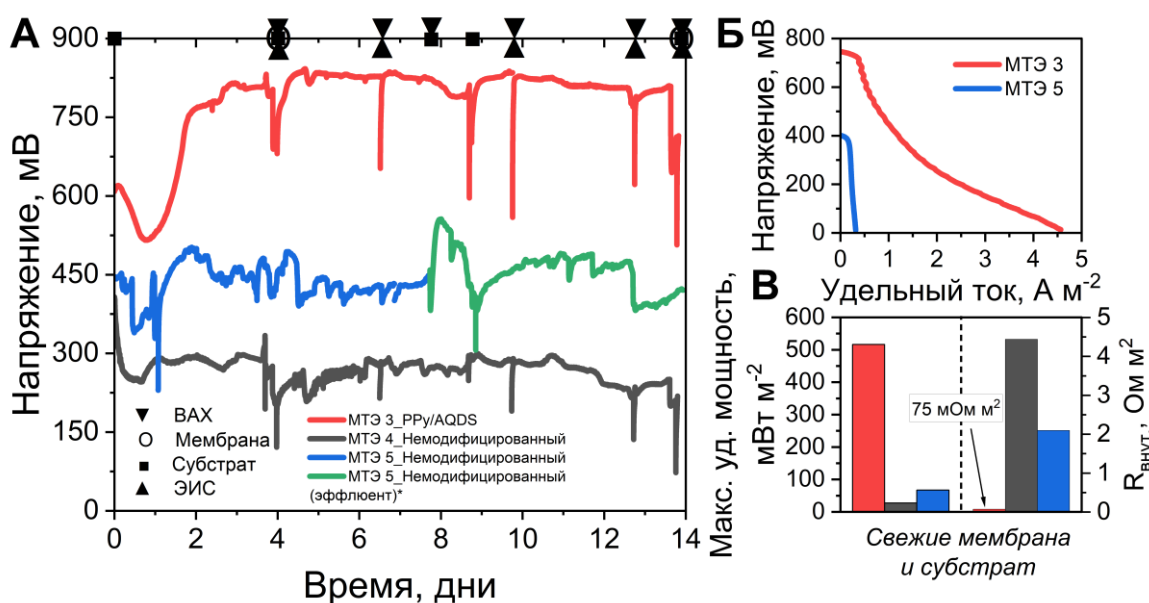


Рисунок 42 – (А) НРЦ МТЭ с модифицированными и немодифицированными электродами (Б) Поляризационные кривые МТЭ сразу после замены мембраны на 4-й день (В) Зависимости максимальной мощности и ВСЯ проточных ячеек МТЭ с модифицированными и немодифицированными электродами сразу после замены субстрата и мембраны на 4-й день; * - эффлюент из МТЭ 3 использовался в качестве субстрата для МТЭ 5.

Ранее сообщалось об аналогичном эффекте повышения НРЦ с помощью редокс-медиатора для МТЭ, инокулированных *Shewanella oneidensis* [47,81], которая обычно считается умеренным, но не сильным экзоэлектрогеном. Более того, неоднократно было показано, что НРЦ тем выше, чем более отрицателен стандартный потенциал РМ [55,81–83]. Это отлично соответствует рисунку 39В, показывающему, что с термодинамической точки зрения НРЦ МТЭ

является разностью стандартных потенциалов реакции восстановления кислорода и редокс-пары AQDS/AQDSH₂ (E_{AQDS}), в то время как для немодифицированных электродов E_{AQDS} должна быть заменена стандартным потенциалом реакции окисления CH₃COONa в CO₂ ($E_{\text{ацетат}}/\text{CO}_2$). Поскольку $E_{AQDS} < E_{\text{ацетат}}/\text{CO}_2$, увеличение НРЦ предсказуемо, если предположить участие AQDS в реакциях. Однако, помимо напряжения, ячейка РРy/AQDS превосходит немодифицированные во много раз по внутреннему сопротивлению (см. наклоны на рисунке 42Б) и, следовательно, по максимальной мощности (рисунок 42В).

Эта особенность усилилась после подключения внешней нагрузки (рисунок 43). Изначально мощность РРy/AQDS-ячейки колебалась около 10 мВт/м², а после замены мембраны (день 33) она резко возросла до 20-60 мВт/м². Это сравнимо с МТЭ 1 и МТЭ 2 (рисунок 40А), но немного выше. Небольшое увеличение мощности хорошо коррелирует с увеличением НРЦ: НРЦ МТЭ 3 составил 750-800 мВ (рисунок 42А), в то время как НРЦ МТЭ 1 и МТЭ 2 не превышал 700 мВ (рисунок 41А, НРЦ можно определить по поляризационной кривой). В свою очередь, это увеличение НРЦ можно объяснить изменениями в инокуляте за время его хранения между этапом 1 и этапом 2. Однако, мощность МТЭ с немодифицированными анодами оставалась на уровне или ниже 2 мВт/м², за исключением небольших скачков после измерений ВАХ и ЭИС.

Таким образом, введение редокс-медиатора увеличило мощность МТЭ под нагрузкой до 20 раз. Такой эффект может объясняться природой образца почвы, использованного для инокуляции биоанодов. Поскольку маловероятно, что они содержат сильные экзоэлектрогены, способные к прямому переносу электронов, они формируют анодные биопленки, плохо подходящие для МТЭ: лишь небольшая часть микроорганизмов участвует в работе устройства. Таким биопленкам требуются РМ или другие проводящие системы для обеспечения непрямого переноса электронов и повышения производительности МТЭ.

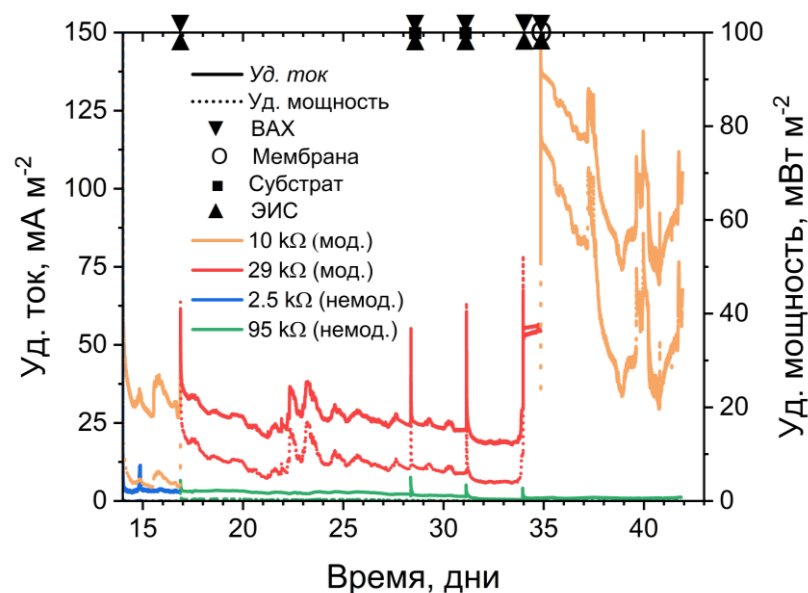


Рисунок 43 – Удельные ток и мощность проточных ячеек МТЭ с модифицированным и немодифицированным биоанодами

Спектры ЭИС, представленные на рисунке 44 (полученные сразу после замены мембраны), могут проверить жизнеспособность этой гипотезы. Наблюдаемые закономерности хорошо описываются эквивалентной схемой из трех RC-звеньев, соединенных последовательно с отдельным резистором. R1 соответствует полному внутреннему сопротивлению МТЭ; R2 и Q2 – межфазному сопротивлению и емкости катода, соответственно (в основном емкости двойного слоя); R4 и Q4 – тем же значениям для анода; и, наконец, третья RC-цепь рассматривает биопленку как новый межфазный слой, созданный на границе электрод/электролит. Следовательно, R3 в основном относится к сопротивлению переноса заряда биопленки, а Q3 – к ее емкости.

На рисунке 44А представлены спектры ЭИС МТЭ 3 с электродами РРy/AQDS, показывающие три полуокружности: небольшую катодную R2-Q2 в высокочастотной области, большую и лишь частично разрешенную анодную R4-Q4 на низких частотах и среднюю по размеру биопленочную R3-Q3 между ними. В разные дни значения R1, R2, R3 и R4 варьируются в пределах 50-70, 10-30, 10-70 и 200-1300 Ом, соответственно. Некоторые из этих изменений носят более случайный характер, в то время как другие с большей

вероятностью иллюстрируют тенденции. Например, сопротивление биопленки R3 сначала увеличилось до 69 Ом в период между 4 и 14 днями, а затем уменьшилось до 40 Ом, что можно объяснить созреванием биопленки, то есть ее одновременным утолщением и установлением путей для переноса заряда. Напротив, анодное сопротивление R4 непрерывно увеличивалось с 232 до 1311 Ом, иллюстрируя ухудшение переноса заряда на этом межфазном слое, что может быть связано с накоплением избыточной влаги в катодном полупространстве.

Напротив, ЭИС МТЭ с немодифицированным анодом (рисунок 44Б) заметно отличается: в них отсутствует центральная полуокружность, приписываемая биопленке, потому что в отсутствие какого-либо проводящего агента только слабые экзоэлектрогенные микроорганизмы, находящиеся в прямом контакте с углеродным войлоком, могут обмениваться электронами с электродом. Аналогичный эффект ранее наблюдался для МТЭ, инокулированных *Shewanella oneidensis*, с рибофлавином в качестве РМ [55]. Таким образом, AQDS позволил осуществить электронный перенос микроорганизмам на поверхности биоанода, что привело к снижению сопротивления и, следовательно, к более высоким рабочим токам и напряжениям.

Другие факторы также могут объяснять наблюдаемое множественное улучшение производительности МТЭ при использовании РМ. Например, улучшение могло произойти за счет использования проводящего полимера РРу, который усиливает адгезию микробов и улучшает удельную поверхность. Однако использование электродов, модифицированных только РРу, позволяет увеличить мощность в 2-3 раза, тогда как мы наблюдали увеличение до 20 раз.

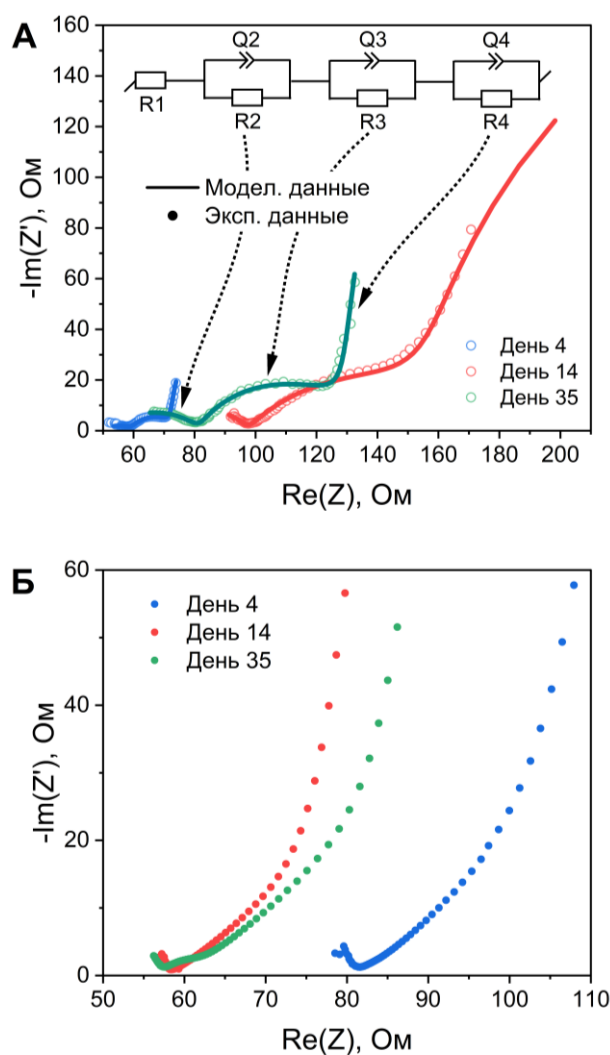


Рисунок 44 – Данные ЭИС МТЭ 3 (А) и МТЭ 4 (Б) сразу после замены мембраны

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что использование AQDS в качестве редокс-медиатора повлияло на производительность МТЭ, косвенно указывая на активацию механизма непрямого переноса электрона.

5.4 Стабильность иммобилизованных редокс-медиаторов

Чтобы проверить, остается ли AQDS в структуре электрода и устойчив ли он к разложению (особенно учитывая, что каждая молекула РМ может претерпевать до сотен редокс-циклов во время длительной эксплуатации), были измерены ЦВА биоанодов до и после испытаний. Рисунок 45А демонстрирует, что редокс-поведение электрода РРy/AQDS претерпело лишь

незначительные изменения: все кривые демонстрируют характерные редокс-пики AQDS, который остался в структуре электрода и сохранил свою электроактивность после 2 месяцев испытаний в ячейке МТЭ. Также ЦВА показывают заметную емкостную составляющую из-за вклада проводящей пленки из РРy. Последняя особенность дополнительно подтверждает присутствие слабых экзоэлектрогенных микроорганизмов в системе, так как биопленка, состоящая из сильных экзоэлектрогенов, имеет гораздо более выраженное емкостное поведение.

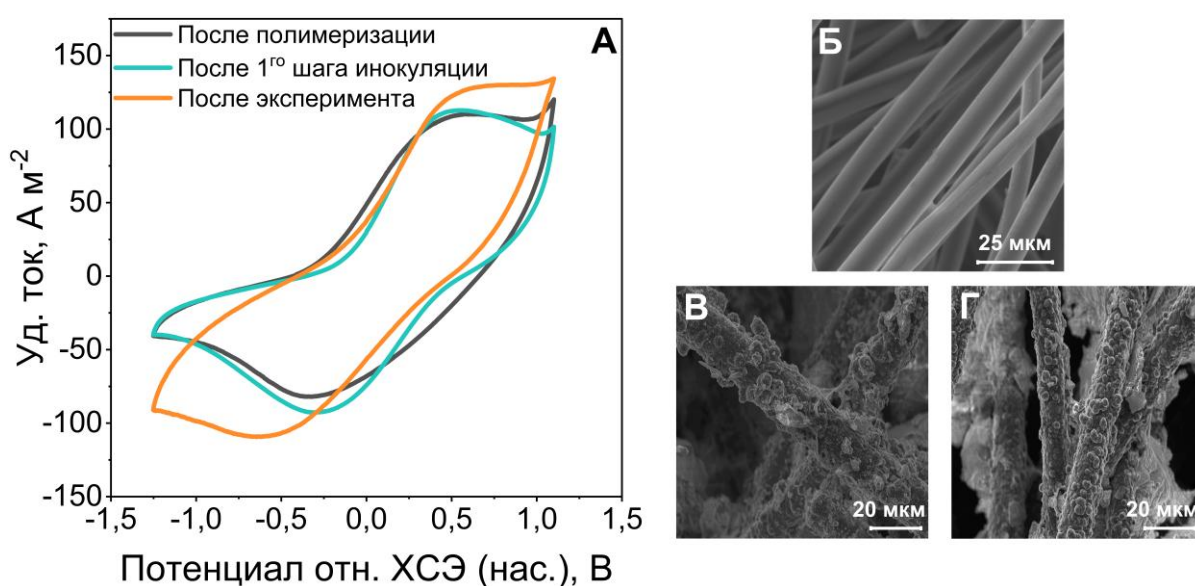


Рисунок 45 – (А) ЦВА электрода РРy/AQDS на разных стадиях, скорость развертки - 5 мВ/с, фоновый электролит 0,1 М фосфатно-солевого буфера; СЭМ-изображения немодифицированного электрода (Б), электрода РРy/AQDS до (В) и после (Г) испытания в проточной ячейке МТЭ

На рисунках 45Б-Г представлены СЭМ-изображения одного и того же электрода из углеродного войлока на разных стадиях. Видно, что изначально гладкая поверхность волокон углеродного войлока (рисунок 45Б) была практически равномерно покрыта шероховатостями, предположительно РРy/AQDS и микробными образованиями после инокуляции (рисунок 45В). Кроме того, заметно, что длительные испытания в проточной ячейке МТЭ мало повлияли на структуру биоанода (рисунок 45Г), показывая, что

модифицированный электрод из углеродного войлока PPy/AQDS обладает хорошей биосовместимостью.

Во время экспериментов с МТЭ 1 через анод прошел общий заряд более 130 Кл, в то время как площадь пика AQDS на ЦВА (рисунок 39Б) составляет всего 0,22 Кл. Предполагая, что площадь пика отражает общее содержание AQDS и что весь ток, наблюдаемый во время испытания МТЭ, был генерирован через механизм РМ, теоретическое количество циклов окисления-восстановления AQDS составляет до 590 раз.

Выводы по Главе 5

- Методом темплатной электрополимеризации пиррола в присутствии 2,7-AQDS получены аноды на основе углеродного войлока, модифицированные полипирролом с включенными молекулами AQDS. Циклическая вольтамперометрия подтвердила наличие обратимых редокс-пиков AQDS с равновесным потенциалом около 0,02 В относительно Ag/AgCl (нас. KCl), что соответствует стандартному потенциалу редокс-пары AQDS/AQDSH₂. Линейная зависимость пикового тока от квадратного корня скорости развертки указывает на диффузионно-ограниченный характер процесса и обратимость реакций.
- Проточные ячейки с нулевым зазором и с анодами PPy/AQDS, инокулированные естественным осадком со дна водоема и работающие на искусственной сточной воде, достигли максимальной удельной мощности более 900 мВт/м² и минимального внутреннего сопротивления 24 мОм·м². При длительных испытаниях под нагрузкой (до 64 дней) удельные ток и мощность составили соответственно 175 мА/м² и 50 мВт/м². Продемонстрирована возможность каскадного соединения ячеек (гидравлического и электрического), обеспечивающего напряжение разомкнутой цепи до 1,42 В.
- В параллельных экспериментах ячейки с немодифицированными анодами показали почти вдвое меньшее напряжение разомкнутой цепи (400 мВ против 750-800 мВ) и мощность, сниженную в 10-20 раз. Электрохимическая

импеданс-спектроскопия выявила в ячейках с модифицированными PPy/AQDS-анодами дополнительную полуокружность, соответствующую сопротивлению биопленки, что свидетельствует о вовлечении в электронный обмен микроорганизмов, не способных к прямому переносу электронов (слабых экзоэлектрогенов). Таким образом, AQDS выполняет функцию редокс-медиатора, активируя непрямой перенос электронов.

- Циклические вольтамперограммы, снятые после двухмесячных испытаний, демонстрируют сохранение характерных пиков AQDS, что подтверждает сохранение электроактивности молекул. Сканирующая электронная микроскопия показала, что структура покрытия PPy/AQDS и биопленки практически не изменилась. Расчетное количество циклов заряда-разряда для AQDS, выраженное отношением общего заряда, пропущенного через ячейку, к заряду, соответствующему количеству иммобилизованного на аноде AQDS, достигло 590 циклов, что демонстрирует высокую устойчивость редокс-медиатора в условиях длительной работы.
- Модификация электродов требует малых количеств реагентов и незначительных временных затрат, что делает предложенный подход легко масштабируемым. Полученные результаты открывают возможности для повышения удельной мощности МТЭ и могут быть распространены на другие биоэлектрохимические системы, использующие проточные ячейки с нулевым зазором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена комплексному исследованию смесей сульфопроизводных антрахинона (2,7-AQDS, 2,6-AQDS и AQS) в качестве доступного и стабильного электролита отрицательного полуэлемента для ПРБ, а также оценке возможности применения 2,7-AQDS в качестве иммобилизованного редокс-медиатора в проточных МТЭ. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания недорогих, экологичных и долговечных систем хранения энергии на основе органических электролитов, способных конкурировать с дорогостоящими ванадиевыми батареями.

В ходе выполнения работы решены следующие основные задачи:

- 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.

Практическая значимость состоит в обосновании возможности использования неочищенных смесей сульфопроизводных антрахинона в качестве электролита отрицательного полуэлемента проточных редокс-батарей, что позволяет многократно снизить стоимость электролита по сравнению с индивидуальными очищенными соединениями. Предложенные режимы синтеза и эксплуатации могут быть масштабированы для промышленных энергонакопителей. Кроме того, разработанный модифицированный электрод PPy/AQDS может найти применение в биоэлектрохимических системах для очистки сточных вод и генерации электроэнергии.

Таким образом, результаты работы вносят вклад в развитие органических редокс-батарей и биоэлектрохимических технологий, открывая пути к созданию экономически эффективных и устойчивых устройств хранения и преобразования энергии.

Ключевые выводы по работе:

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 $\sim 0,1$ %/цикл) по сравнению с 2,7-AQDS и 2,6-AQDS ($\sim 0,01$ %/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 сильноокислых средах, что увеличивает вязкость и вызывает концентрационные потери, особенно при 50 % степени заряда.
4. Электроды PPy/AQDS, полученные темплатной электрополимеризацией, эффективно медируют 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winsberg J. и др. Redox-Flow-Batterien: von metallbasierten zu organischen Aktivmaterialien // *Angewandte Chemie*. Wiley, 2017. Т. 129, № 3. С. 702–729.
2. Soloveichik G. L. Flow Batteries: Current Status and Trends // *Chem. Rev.* Chem Rev, 2015. Т. 115, № 20. С. 11533–11558.
3. Bien H., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000.
4. Huskinson B. и др. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery // *Nature*. 2014. Т. 505, № 7482. С. 195–198.
5. Chen Q. и др. A Quinone-Bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2016. Т. 163, № 1. С. A5010–A5013.
6. Chen Q., Eisenach L., Aziz M. J. Cycling Analysis of a Quinone-Bromide Redox Flow Battery // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2016. Т. 163, № 1. С. A5057–A5063.
7. Dieterich V. и др. Estimating the cost of organic battery active materials: a case study on anthraquinone disulfonic acid // *Translational Materials Research*. IOP Publishing, 2018. Т. 5, № 3. С. 034001.
8. 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.
9. 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.
10. Santos M. S. S. и др. Microbially-charged electrochemical fuel for energy storage in a redox flow cell // *J. Power Sources*. 2020. Т. 445, № July 2019.

11. Santos M. S. S. и др. Bioelectrochemical energy storage in a Microbial Redox Flow Cell // J. Energy Storage. Elsevier Ltd, 2021. Т. 39.
12. Wang G. Y. и др. Immobilized redox mediators on modified biochar and their role on azo dye biotransformation in anaerobic biological systems: Mechanisms, biodegradation pathway and theoretical calculation // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2021. Т. 423. С. 130300.
13. Petrov M. M. и др. Tuning the composition of mixed anthraquinone derivatives towards an affordable flow battery negolyte // Journal of Electroanalytical Chemistry. Elsevier, 2024. Т. 973. С. 118693.
14. Pichugov R. и др. Sensitivity of Capacity Fade in Vanadium Redox Flow Battery to Electrolyte Impurity Content // Chempluschem. Chempluschem, 2024. Т. 89, № 12.
15. Chikin D. и др. Boosting the Performance of a Zero-gap Flow Microbial Fuel Cell by Immobilized Redox Mediators // Chempluschem. Chempluschem, 2025. Т. 90, № 4.
16. Патент № 2809834 С1 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., Петров М.М., Пустовалова А.А. // Изобретения. Полезные модели: бюллетень. – 2023. – № 35.
17. Petrov M. M. и др. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // Russian Chemical Reviews. Autonomous Non-profit Organization Editorial Board of the journal Uspekhi Khimii, 2021. Т. 90, № 6. С. 677–702.
18. Xu Y. и др. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials // WNWEC 2009 - 2009 World Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference. 2009. С. 475–478.
19. Yang B. и др. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples //

- J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2014. T. 161, № 9. C. A1371–A1380.
20. Yang Z. и др. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy // *Adv. Energy Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. T. 8, № 8. C. 1702056.
 21. Bird C. L., Kuhn A. T. Electrochemistry of the viologens // *Chem. Soc. Rev.* The Royal Society of Chemistry, 1981. T. 10, № 1. C. 49–82.
 22. Michaelis L., Hill E. S. THE VIOLOGEN INDICATORS // *J. Gen. Physiol. J Gen Physiol*, 1933. T. 16, № 6. C. 859–873.
 23. Beh E. S. и др. A Neutral pH Aqueous Organic–Organometallic Redox Flow Battery with Extremely High Capacity Retention // *ACS Energy Lett.* American Chemical Society, 2017. T. 2, № 3. C. 639–644.
 24. Hu B. и др. Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage // *J. Am. Chem. Soc.* American Chemical Society, 2017. T. 139, № 3. C. 1207–1214.
 25. Miura R. Versatility and specificity in flavoenzymes: Control mechanisms of flavin reactivity // *The Chemical Record.* John Wiley & Sons, Ltd, 2001. T. 1, № 3. C. 183–194.
 26. Hong J. и др. Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries // *Nature Communications* 2014 5:1. Nature Publishing Group, 2014. T. 5, № 1. C. 5335-.
 27. Lin K. и др. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte // *Nature Energy* 2016 1:9. Nature Publishing Group, 2016. T. 1, № 9. C. 16102-.
 28. Liu T. и др. A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte // *Adv. Energy Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2016. T. 6, № 3. C. 1501449.
 29. Marshall D. L. и др. Oxidation of 4-substituted TEMPO derivatives reveals modifications at the 1- and 4-positions // *Org. Biomol. Chem.* The Royal Society of Chemistry, 2011. T. 9, № 13. C. 4936–4947.

30. Gerhardt M. R. и др. Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2017. Т. 7, № 8.
31. Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Armand M. Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes // Energy Environ. Sci. Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 9, № 11. С. 3521–3530.
32. Lin K. и др. Alkaline quinone flow battery // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 2015. Т. 349, № 6255. С. 1529–1532.
33. Kwabi D. G. и др. Alkaline Quinone Flow Battery with Long Lifetime at pH 12 // Joule. Cell Press, 2018. Т. 2, № 9. С. 1894–1906.
34. Rogers D. G. Process of sulphonating anthraquinone and its derivatives. 1930.
35. Yang B. и др. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2016. Т. 163, № 7. С. A1442–A1449.
36. Slate A. J. и др. Microbial fuel cells: An overview of current technology // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Pergamon, 2019. Т. 101. С. 60–81.
37. Gul H. и др. Progress in microbial fuel cell technology for wastewater treatment and energy harvesting // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2021. Т. 281.
38. Hao S. и др. Recent development of biofuel cell based self-powered biosensors // J. Mater. Chem. B. The Royal Society of Chemistry, 2020. Т. 8, № 16. С. 3393–3407.
39. Gemünde A. и др. Redox Mediators in Microbial Electrochemical Systems // ChemElectroChem. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 9, № 13.
40. Doyle L. E., Marsili E. Weak electricigens: A new avenue for bioelectrochemical research // Bioresour. Technol. Elsevier, 2018. Т. 258. С. 354–364.
41. Xu J. и др. Effect of anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) on anaerobic digestion under ammonia stress: Triggering mediated interspecies electron

- transfer (MIET) // *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 2022. T. 828.
42. Zhai S. и др. Reinforcement of denitrification in a biofilm electrode reactor with immobilized polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulfonate composite cathode // *J. Environ. Manage.* Academic Press, 2022. T. 315.
 43. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review // *Chem. Rev.* Chem Rev, 2020. T. 120, № 14. С. 6467–6489.
 44. Palacios P. A. и др. Quinone-mediated extracellular electron transfer processes in ex situ biomethanation reactors // *Bioresour. Technol. Rep.* Elsevier, 2023. T. 24. С. 101671.
 45. Newman D. K., Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer // *Nature*. Nature, 2000. T. 405, № 6782. С. 94–97.
 46. Feng C. и др. A polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells // *Biosens. Bioelectron.* 2010. T. 25, № 6. С. 1516–1520.
 47. Hasan K. и др. Enhanced Bioelectrocatalysis of *Shewanella oneidensis* MR-1 by a Naphthoquinone Redox Polymer // *ACS Energy Lett.* American Chemical Society, 2017. T. 2, № 9. С. 1947–1951.
 48. Chu N. и др. Microbial Electrosynthesis for Producing Medium Chain Fatty Acids // *Engineering*. Elsevier, 2022. T. 16. С. 141–153.
 49. Liang T. T. и др. Assessment of Five Electron-Shuttling Molecules in the Extracellular Electron Transfer of Electromethanogenesis by using *Methanosarcina barkeri* // *ChemElectroChem*. Wiley-VCH Verlag, 2020. T. 7, № 18. С. 3783–3789.
 50. Song Y. E. и др. Biofilm matrix and artificial mediator for efficient electron transport in CO₂ microbial electrosynthesis // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2022. T. 427. С. 131885.

51. Wang G. Y. и др. Enhanced anaerobic degradation of azo dyes by biofilms supported by novel functionalized carriers // *Bioresour. Technol.* Elsevier, 2023. Т. 378. С. 129013.
52. Boas J. V. и др. Review on microbial fuel cells applications, developments and costs // *J. Environ. Manage.* Academic Press, 2022. Т. 307. С. 114525.
53. Rossi R., Wang X., Logan B. E. High performance flow through microbial fuel cells with anion exchange membrane // *J. Power Sources.* Elsevier, 2020. Т. 475. С. 228633.
54. Rossi R. и др. Continuous Flow Microbial Flow Cell with an Anion Exchange Membrane for Treating Low Conductivity and Poorly Buffered Wastewater // *ACS Sustain. Chem. Eng.* American Chemical Society, 2021. Т. 9, № 7. С. 2946–2954.
55. Zhang L. и др. High power density redox-mediated *Shewanella* microbial flow fuel cells // *Nature Communications* 2024 15:1. Nature Publishing Group, 2024. Т. 15, № 1. С. 8302-.
56. Agarwal R. The Nicholson Method of Determination of the Standard Rate Constant of a Quasireversible Redox Couple Employing Cyclic Voltammetry: Everything One Needs to Know! // *ACS Electrochemistry.* American Chemical Society (ACS), 2025. Т. 1, № 10. С. 1885–1894.
57. Chen H., Kätelhön E., Compton R. G. Predicting Voltammetry Using Physics-Informed Neural Networks // *J. Phys. Chem. Lett.* American Chemical Society, 2022. Т. 13, № 2. С. 536–543.
58. Chioquetti R. A. L., Vital J. V. S., Serrano S. H. P. Understanding the mathematics of voltammetry: a step-by-step guide // *ChemTexts.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2026. Т. 12, № 4. С. 14-.
59. Guiheneuf S. и др. Behaviour of 3,4-Dihydroxy-9,10-Anthraquinone-2-Sulfonic Acid in Alkaline Medium: Towards a Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery // *ChemElectroChem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Т. 8, № 13. С. 2526–2533.

60. Guiheneuf S. и др. A new hydroxyanthraquinone derivative with a low and reversible capacity fading process as negolyte in alkaline aqueous redox flow batteries // J. Power Sources. Elsevier, 2022. Т. 539. С. 231600.
61. Crossley M. L. The separation of mono- β -, 2,6- and 2,7-sulfonic acids of anthraquinone // J. Am. Chem. Soc. 1915. Т. 37, № 9. С. 2178–2181.
62. Doxde Solvent S., Sukornick B., Sogn A. W. Sulfonation of anthraquinone in sulfur dioxide solvent. 1976.
63. Fierz-David H. E., Blangey L. Fundamental Processes of Dye Chemistry. 5-e изд. Interscience Publishers, Inc., 1949. 479 с.
64. Gerhardt M. R. и др. Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries // Adv. Energy Mater. Wiley-VCH Verlag, 2017. Т. 7, № 8.
65. Wang H. и др. Redox Flow Batteries: How to Determine Electrochemical Kinetic Parameters // ACS Nano. 2020. Т. 14, № 3. С. 2575–2584.
66. Permatasari A., Lee W., Kwon Y. Performance improvement by novel activation process effect of aqueous organic redox flow battery using Tiron and anthraquinone-2,7-disulfonic acid redox couple // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2020. Т. 383. С. 123085.
67. Park G. и др. Scaled-up aqueous redox flow battery using anthraquinone negalyte and vanadium posilyte with inorganic additive // Appl. Energy. Elsevier, 2024. Т. 353. С. 122171.
68. Batchelor-McAuley C. и др. Voltammetric characterization of DNA intercalators across the full pH range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and anthraquinone-2-sulfonate // Journal of Physical Chemistry B. 2010. Т. 114, № 11. С. 4094–4100.
69. Gao F. и др. Electrocatalytic Activity of Modified Graphite Felt in Five Anthraquinone Derivative Solutions for Redox Flow Batteries // ACS Omega. 2019. Т. 4, № 9. С. 13721–13732.
70. Mao J., Ruan W., Chen Q. Understanding the Aqueous Solubility of Anthraquinone Sulfonate Salts: The Quest for High Capacity Electrolytes of

- Redox Flow Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2020. T. 167, № 7. C. 070522.
71. 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. T. 19, № 47. C. 31684–31691.
 72. Bauer S. и др. Evaluation of Options and Limits of Aqueous All-Quinone-Based Organic Redox Flow Batteries // J. Electrochem. Soc. IOP Publishing, 2020. T. 167, № 11. C. 110522.
 73. Bahari M., Watt G. D., Harb J. N. Aggregation and Capacity Limiting Effects in Anthraquinone-Based Flow Battery Negolytes You may also like An Asymmetric Viologen-Based Negolyte with a Low Redox Potential for Neutral Aqueous Redox Flow Batteries. 2024.
 74. Wiberg C. и др. Dimerization of 9,10-anthraquinone-2,7-Disulfonic acid (AQDS) // Electrochim. Acta. Elsevier Ltd, 2019. T. 317. C. 478–485.
 75. Xia L. и др. Noncovalent interactions induced self-association in anthraquinone-iron aqueous redox flow batteries // Sustainable Energy Fuels. 2022. T. 6, № 8. C. 2045–2052.
 76. Goulet M.-A., Aziz M. J. Flow Battery Molecular Reactant Stability Determined by Symmetric Cell Cycling Methods // J. Electrochem. Soc. 2018. T. 165, № 7. C. A1466–A1477.
 77. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review // Chem. Rev. 2020. T. 120, № 14. C. 6467–6489.
 78. Goulet M. A. и др. Extending the lifetime of organic flow batteries via redox state management // J. Am. Chem. Soc. 2020. T. 141, № 20. C. 8014–8019.
 79. Mussini T., Longhi P. The Halogens. Bromine. Standard Potentials in Aqueous Solutions. 1-е изд. / под ред. Bard A. J. Marcel Dekker Inc., New York, 1985. 78–83 с.

80. Chabert N., Amin Ali O., Achouak W. All ecosystems potentially host electrogenic bacteria // *Bioelectrochemistry*. Elsevier, 2015. T. 106. C. 88–96.
81. Nguyen V. K., Lee J. U. A comparison of microbial leaching and chemical leaching of arsenic and heavy metals from mine tailings // *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. Korean Society for Biotechnology and Bioengineering, 2015. T. 20, № 1. C. 91–99.
82. Pu K. B. и др. In situ synthesis of polypyrrole on graphite felt as bio-anode to enhance the start-up performance of microbial fuel cells // *Bioprocess Biosyst. Eng.* Springer, 2020. T. 43, № 3. C. 429–437.
83. Ouis M. и др. Electro-polymerization of pyrrole on graphite electrode: enhancement of electron transfer in bioanode of microbial fuel cell // *Polymer Bulletin*. Springer Verlag, 2018. T. 75, № 2. C. 669–684.

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.