

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

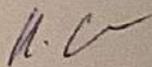
Кафедра физической химии

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 — Химия
Института химии
Воронкова Данилы Евгеньевича

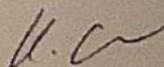
Тема работы: «Изучение электрохимических свойств хинонов и
антрахинонов для использования в качестве редокс-систем проточных
батарей»

Научный руководитель:
заведующий кафедрой физической химии
д. х. н., профессор



И. А. Казаринов

Заведующий кафедрой физической химии
д. х. н., профессор



И. А. Казаринов

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит переход с энергии углеводородного топлива на энергию возобновляемых источников. Причинами этого являются экономическая выгода и экологическая безопасность последних. Среди возобновляемых источников энергии, солнечная и ветровая являются наиболее распространенными и легкодоступными, которые все чаще признаются в качестве важнейших компонентов будущего глобального производства энергии. Так уже в 2006 и 2007 годах мощность всех ветроэнергетических устройств в мире составляла 74,3 ГВт и 94 ГВт, соответственно.

В целом, электрохимическое накопление энергии предлагает дополнительные преимущества по сравнению с другими системами хранения, такие как автономная модульная конструкция, отсутствие географических требований, высокая эффективность, быстрое реагирование и т. д. Особый интерес представляет технология окислительно-восстановительных батарей, которая считается подходящей для крупномасштабного хранения энергии и недавно привлекла значительный исследовательский интерес из-за нескольких особых функций, включая длительный календарный срок службы, простой дизайн и способность выдерживать колебания источника питания.

RFB – это специальные электрохимические системы, которые могут многократно преобразовывать и накапливать несколько мегаватт-часов (МВтч) электрической энергии в химическую энергию и при необходимости преобразовывать химическую энергию обратно в электрическую энергию. Преобразование энергии между электрической энергией и химическим потенциалом происходит мгновенно на электродах, когда жидкие электролиты протекают через элемент. К преимуществам RFB можно отнести высокую энергоэффективность, короткое время отклика, низкий саморазряд, длительный срок службы и, что наиболее важно, независимая регулируемая мощность и емкость накопителя, которые позволяют независимо увеличивать емкость накопления электроэнергии и мощность выработки электроэнергии по мере необходимости.

В связи с расширением сферы практического использования проточных батарей, в последние годы исследователи продолжают работать над повышением экономической эффективности проточных батарей и над поиском более эффективных редокс-систем. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности, хинона, антрахинона и их аналогов. Их высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы окисления-восстановления, практически исключают расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства, являются наиболее важными характеристиками для новых водных органических электролитов.

Поэтому целью данной работы является изучение электрохимических свойств хинонов, антрахинонов и их аналогов в кислых средах для последующего использования в качестве редокс-систем проточных батарей.

Основное содержание работы

1 Литературный обзор

1.1 Технология проточных редокс-батарей

1.1.1 Структура и принцип работы

Проточная редокс-батарея (RFB) представляет собой тип накопителя энергии, способный обеспечивать обратимое преобразование между электрической и химической энергией, обычно в двух растворимых окислительно-восстановительных парах, содержащихся во внешних резервуарах с электролитом, размер которых соответствует требованиям приложения. В отличие от традиционных батарей, которые хранят энергию в материалах электродов, RFB иногда называют регенеративными топливными элементами, поскольку энергия хранится в поступающем топливе в виде двух растворенных окислительно-восстановительных пар, которые преобразуются в электричество на электродах. Окислительно-восстановительные реакции являются обратимыми, что квалифицирует RFB как систему вторичных батарей. Преобразование между электрической энергией и химической (или

электрохимической) энергией происходит, когда жидкие электролиты перекачиваются из резервуаров для хранения в проточные электроды в батарее ячеек. Электролиты, протекающие через катод и анод, часто различны и называются анолитом и католитом, соответственно. Между электродами находится ионопроводящая мембрана или сепаратор, который удерживает два электролита от смешивания, позволяя переносить ионы, несущие заряд для поддержания электронейтральности и электролитного баланса.

1.1.2 Существующие технологии проточных окислительно-восстановительных батарей

Современные RFB были изобретены в 1970-х годах Лоуренсом Галлером из Национального управления по авиации и исследованию космического пространства (НАСА). С тех пор технология RFB постоянно развивается. Первый настоящий RFB использовал $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ галогенидный раствор электролита в положительной полуячейке и $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ галогенидный раствор электролита в отрицательной полуячейке, но вскоре столкнулся с серьезным перекрестным загрязнением, которое привело к резкому снижению емкости. Усилия по уменьшению перекрестного загрязнения привели к изобретению двух важных систем RFB в 1980-х годах, Fe/Cr проточные редокс-батареи 2-го поколения, в которых используется смешанный электролит в качестве как положительного, так и отрицательного электролита, и полностью ванадиевые батареи, содержащие один и тот же элемент как в положительных, так и в отрицательных электролитах. С тех пор были опубликованы или разработаны ряд других химических реактивов RFB. В зависимости от активных окислительно-восстановительных компонентов в анолите и католите эти RFB можно классифицировать следующим образом: полисульфидно-бромные проточные батареи (PSB), цинк-бромные батареи (ZBB). Ванадиевые/цериевые батареи, растворимые свинцово-кислотные батареи и т. д. Среди различных RFB, VRB, ZBB, ICB и PSB были продемонстрированы на уровнях мощности в несколько сотен кВт и даже на уровнях мощности в несколько мегаватт.

1.1.3 Мембранные материалы VRB

Основные свойства ионообменной мембраны, такие как поглощение воды, набухание, ионообменная емкость и ионная проводимость, могут быть охарактеризованы теми же методами, что и описанные для протонообменных мембран топливных элементов

Основным ограничивающим фактором ожидаемого срока службы VRB является устойчивость ионообменной мембраны к окислению. Большинство полимерных мембран не могут противостоять сильным окислителям: VO_2^+ и серная кислота

Самая большая проблема для ионообменной мембраны – это баланс между стойкостью к окислению и ионной проводимостью в рабочих условиях VRB. Чтобы снизить стоимость ионообменной мембраны, лучше всего подойдут не фторированные полимерные мембраны. Однако их устойчивость к окислению и механическая стабильность нуждаются в дальнейшем улучшении. Например, для катионообменных мембран на основе сульфированных ароматических полимеров протонную проводимость можно корректировать, регулируя степень сульфирования. Однако с увеличением степени сульфирования химическая стабильность мембран снижается. Поиск баланса между степенью сульфирования и химической стабильностью является очень важным вопросом для такого типа мембран.

1.2 Безметалловая органическая-неорганическая водная проточная батарея

Весьма благоприятными химическими и электрохимическими свойствами обладают молекулы, используемые в материалах накопления энергии, называемые хинонами.

Пример – безметалловая батарея, основанная на окислительно-восстановительной химии 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновой кислоты (AQDS). AQDS подвергается чрезвычайно быстрому и обратимому двухэлектронному-двухпротонному восстановлению на стеклоуглеродном электроде в серной кислоте. Водная проточная батарея с недорогими угольными

электродами, сочетающая в себе пару хинон/гидрохинон с редокс-парой Br_2/Br^- , дает максимальную гальваническую плотность мощности, превышающую $0,6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при $1,3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$.

1.3 Высокопроизводительная водно-органическая проточная батарея с окислительно-восстановительными парами на основе хинонов на обоих электродах

В 2013 году была описана органическая окислительно-восстановительная батарея, также известная как ORBAT, в которой водорастворимые органические окислительно-восстановительные пары используются в качестве безопасной, масштабируемой и эффективной системы накопления энергии с потенциалом для покрытия расходов Министерства энергетики США (DoE) с ценой 100 долл. США/кВт·ч для крупномасштабного накопления энергии.

В такой батарее водные растворы двух различных водорастворимых органических окислительно-восстановительных пар – хинонов и антрахинонов или их производных - циркулировали мимо углеродных электродов в электрохимической ячейке. В данной системе положительный электрод снабжается раствором 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS), а отрицательный электрод использует раствор антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS).

1.4 Щелочная бензохиноновая водная проточная батарея для крупномасштабного хранения энергии

Бензохиноны, которые по существу менее дорогие, чем антрахиноны, были использованы в кислотных ячейках: 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфоновая кислота и 3,6-дигидрокси-2,4-диметилбензолсульфоновая кислота на положительном электроде с антрахинон-2,6-дисульфокислотой на отрицательном электроде. До настоящего времени эти элементы были ограничены низким напряжением с разрядным потенциалом $<0,4 \text{ В}$ при стабильной цикличности. Сообщается о характеристиках 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона (DHBQ) в качестве перспективного (отрицательного электролита) материала для щелочного значения pH. DHBQ хорошо растворяется в щелочи

(>8 М электронов в 1 М КОН) с низким потенциалом восстановления (-0,72 В по отношению к SHE при pH 14).

2 Материалы и методы экспериментальных исследований

2.1 Материалы и приборы

2.1.1 Экспериментальная ячейка

Для проведения эксперимента использовалась стеклянная герметичная трехэлектродная ячейка. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Ячейка была снабжена специальным отверстием со стеклянной трубкой для прокачивания через рабочий электролит аргона (марки А) с целью удаления из ячейки кислорода и создания анаэробных условий. Ячейка детально промывалась горячей концентрированной серной кислотой ($d = 1,393$) и дистиллированной водой.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял +0.201В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

2.1.2 Реактивы

В качестве рабочего электролита использовали: 0,5 М раствор H_2SO_4 в присутствии гидрохинона $C_6H_4O_2$ (ч.д.а.) и хингидрона $C_6H_4(OH)_2 \cdot C_6H_4O_2$ (1:1) (ч.д.а.), 1,0 М раствор H_2SO_4 в присутствии антрахинона (ч.д.а.), антрахинонсульфокислоты натриевой соли (ч.д.а.) и ализарина (ч.д.а.).

2.1.3 Рабочие электроды

В качестве рабочих электродов использовали углеграфитовые и графитовые блоки (технический и чистый графит, соответственно). Для подтверждения чистоты электродов, нами был произведен элементный анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

2.2 Методика электрохимического эксперимента

Собранная ячейка с якорем (состоящим из магнитного сердечника, защищенного полимерной оболочкой) помещалась на магнитную мешалку и

заполнялась электролитом таким образом, чтобы в системе не было пузырьков воздуха. Платиновая спираль (вспомогательный электрод) погружалась в электролит полностью. Затем отсек рабочего электрода герметизировался и деаэрировался аргоном.

3 Полученные результаты и их обсуждение

3.1 Изучение электрохимического поведения гидрохинона

Результаты исследования электрохимических свойств 0,2 М раствора гидрохинона (рис. 1) в 0,5 М растворе H_2SO_4 на углеродистом электроде демонстрируют значения плотности тока $6,8 \text{ mA/cm}^2$ и $-3,2 \text{ mA/cm}^2$ в анодном и катодном пике, соответственно, при скорости развёртки потенциала 10 mV/s . При скорости развёртки потенциала 5 mV/s значения плотности тока в анодном и катодном пике равны $3,9 \text{ mA/cm}^2$ и $-2,3 \text{ mA/cm}^2$, соответственно. Также исследования на углеродистом электроде показали хорошую цикличность гидрохинона при скорости развёртки равной 10 mV/s (рис. 2).

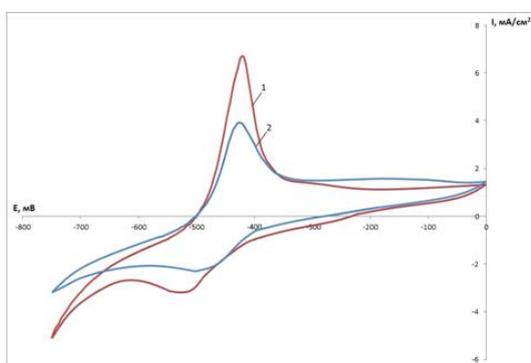


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы 0,2 М раствора гидрохинона на углеродистом электроде в 0,5 М H_2SO_4 при разной скорости потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5

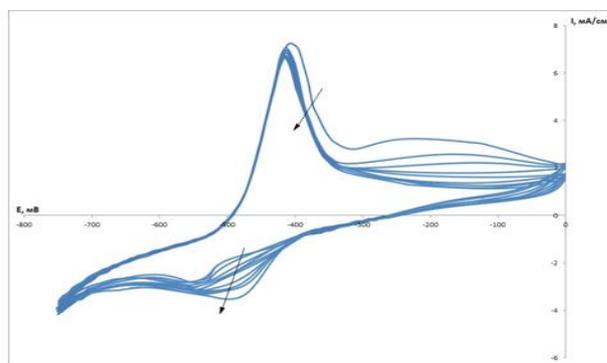


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы 0,2 М раствора гидрохинона на углеродистом электроде в 0,5 М H_2SO_4 ($v = 10 \text{ mV/s}$, 10 циклов)

При переходе на графитовый электрод область значений потенциалов смещается в положительную область значений потенциала в анодных максимумах (рис. 3).

Уменьшение скорости развёртки потенциала вызывает за собой пропорциональное снижение силы тока максимума. Так при скорости развёртки

10 мВ/с значение плотности тока в анодном пике 3,3 мА/см², в катодном пике - 4,2 мА/см². При скорости развёртки 5 мВ/с в анодном пике плотность тока равна 1,8 мА/см², в катодном -2,2 мА/см². Значения при скорости развёртки равной 1 мВ/с следующие – в анодном пике 0,8 мА/см², в катодном пике -0,9 мА/см².

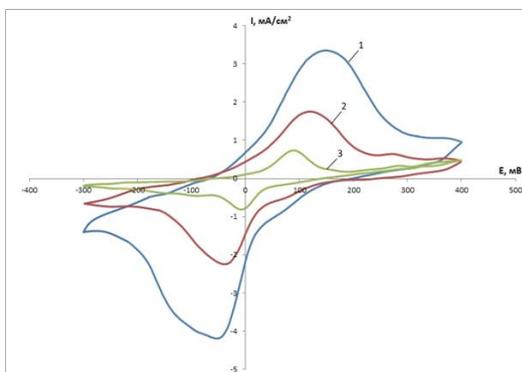


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы 0,1 М раствора гидрохинона на графитовом электроде в 1 М Н₂SO₄ при разной скорости потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

3.2 Изучение электрохимического поведения антрахинона

Исследования антрахинона на углеродном электроде показывают следующие результаты (рис. 4). Значения плотности тока 1 мМ раствора антрахинона на углеродном электроде при скорости развёртки 10 мВ/с равны 4,4 мА/см² и -2,4 мА/см² на анодном и катодном пике соответственно. При скорости 5 мВ/с плотность тока в анодном пике равно 3,6 мА/см², в катодном пике плотность тока равна 1,5 мА/см². Скорость развёртки 0,5 мВ/с показывает значения плотности тока равное 2,7 мА/см² в анодном пике и 0,5 мА/см² в катодном пике.

Также, как и в случае с гидрохиноном, при смене материала электрода с углеродного на графитовый (рис. 5) область значений потенциалов смещается в положительную сторону. В перспективе это позволит добиться нужного значения потенциала для устройства под свои конкретные цели и задачи. Максимальное значение плотности анодного тока при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с равно 1,4 мА/см², катодного -1,8 мА/см². С уменьшением скорости развёртки потенциала, уменьшается по модулю значение плотности тока максимума.

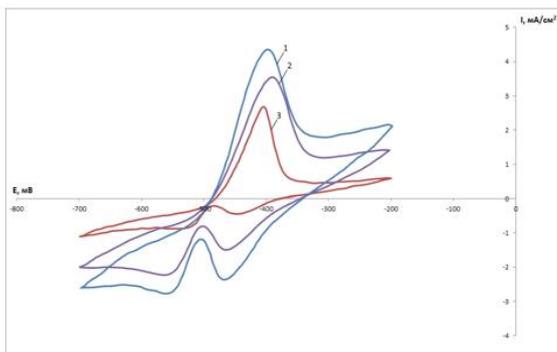


Рисунок 4 – Циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора антрахинона на углеродитовом электроде в 1 М Н₂SO₄ при разной скорости развёртки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 0,5

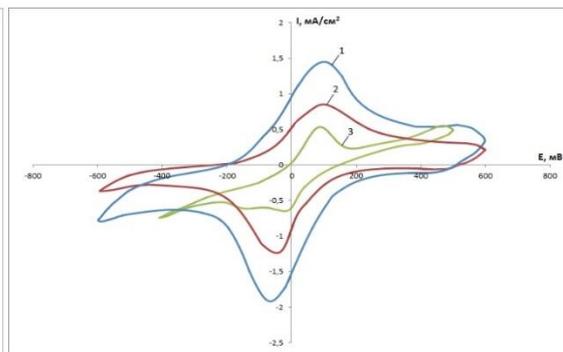


Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора антрахинона на графитовом электроде в 1М Н₂SO₄ при разной скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

3.3 Изучение электрохимического поведения нитриевой соли антрахинонсульфокислоты

Натриевая соль антрахинонсульфокислоты демонстрирует более перспективные результаты (рис. 6). Значение плотности тока в анодном пике при скорости развёртки 10 мВ/с равно 3,9 мА/см², в катодном пике -3,1, мА/см². При скорости 5 мВ/с значение плотности тока в анодном пике равно 3,3 мА/см², в катодном пике -1,7 мА/см². При скорости 1 мВ/с значения плотности тока равны 1,9 мА/см² и -0,8 мА/см² в анодном и катодном пике соответственно.

Циклические тесты натриевой соли антрахинонсульфокислоты на углеродитовом электроде (рис. 7) показывают хорошую воспроизводимость относительно тока анодного максимума.

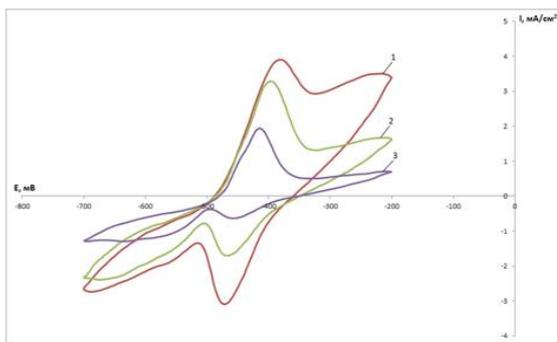


Рисунок 6 – Циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора натриевой соли антрахинонсульфокислоты на углеграфитовом электроде в 1 М H_2SO_4 при разной скорости развёртки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

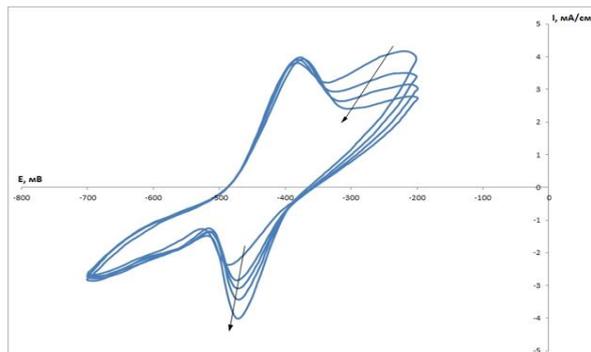


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора натриевой соли антрахинонсульфокислоты на углеграфитовом электроде в 1 М H_2SO_4 ($v = 10$ мВ/с, 4 цикла)

Также, при смене материала электрода с углеграфитового на графитовый (рис. 8) область значений потенциалов смещается в положительную сторону.

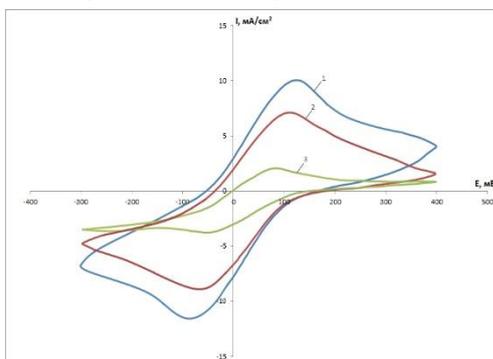


Рисунок 8 – Циклические вольтамперограммы 0,1 М раствора антрахинонсульфокислоты натриевой соли на графитовом электроде в 1,0 М H_2SO_4 при разной скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

3.4 Результаты интегрирования вольтамперных кривых

Результаты интегрирования вольтамперных кривых анодного и катодного процессов при скорости развёртки 5 мВ/с и 10 мВ/с

Электролит	v = 10 мВ/с		v = 5 мВ/с	
	Количество электричества для анодного процесса, мКл	Количество электричества для катодного процесса, мКл	Количество электричества для анодного процесса, мКл	Количество электричества для катодного процесса, мКл
1 мМ раствор Антрахинона в 1 М H ₂ SO ₄	54	39	75	68
1 мМ раствор натриевой соли антрахинонсульфоокислоты в 1 М H ₂ SO ₄	61	33	78	54

С повышением концентрации электролита на порядок количество электричества значительно возрастает.

Результаты интегрирования вольтамперных кривых анодного и катодного процессов при скорости развёртки 5 мВ/с

Электролит	v = 5 мВ/с	
	Количество электричества для анодного процесса, мКл	Количество электричества для катодного процесса, мКл
0,1 М раствор натриевой соли антрахинонсульфоокислоты в 1 М H ₂ SO ₄	347	369
0,2 М раствор натриевой соли антрахинонсульфоокислоты в 1 М H ₂ SO ₄	476	484

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено электрохимическое поведения хинонов, антрахинонов и их аналогов в растворах серной кислоты, с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.

2. Установлено, что материал электрода и природа электролита оказывают существенное влияние на кинетику и термодинамику электрохимического поведения хинонов и антрахинонов. Так, при переходе от технического графита к чистому графитовому электроду потенциалы смещаются приблизительно на 0,2 – 0,3 В в положительную сторону.

3. Показана хорошая обратимость редокс-системы на основе антрахинона в растворах 1 М серной кислоты с концентрацией антрахинона выше 0,1 М на графитовом электроде.

4. Показано, что органические соединения: хиноны, антрахиноны и их аналоги имеют высокий потенциал для использования в проточных редокс-батареях за счёт своих электрохимических свойств, относительно невысокой стоимости и экологической безопасности.

Воронков

18.06.2021г.