

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Разработка проточных батарей на основе органических редокс-систем
для стационарных накопителей электроэнергии**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Годяевой Марии Васильевны

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

Замена энергии ископаемого топлива возобновляемыми источниками энергии в настоящее время увеличивается, поскольку стоимость энергии солнца и ветра быстро снижается. Последние отчеты показывают, что стоимость ветроэнергетики снизилась на 41%, солнечных фотоэлектрических установок на крыше – на 54%, а фотоэлектрических установок коммунального масштаба – на 64%.

Хотя стоимость электроэнергии от ветра и солнечного света резко снизилась, их широкому распространению мешает внутренняя прерывистость возобновляемых источников энергии. Безопасное, недорогое, эффективное и масштабируемое хранилище энергии может решить эту проблему.

Редокс-проточные батареи (redox-flow battery) (RFB) появились в качестве основных кандидатов для накопления энергии в средних и крупных масштабах. Поскольку большое количество энергии вырабатывается из прерывистых возобновляемых источников, спрос на универсальное накопление энергии продолжает расти. Основным препятствием на пути широкого внедрения и глубокого проникновения на рынок является использование дорогих металлов в качестве активных компонентов в электролитах батарей.

Использование органических окислительно-восстановительных пар в водных или неводных электролитах является многообещающим подходом к снижению общей стоимости батарей в долгосрочной перспективе, поскольку эти материалы могут быть недорогими и доступными.

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов и антрахинонов, как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии.

Важным является поиск систем с высокой скоростью редокс-процессов, стабильностью редокс-превращений при длительном

циклировании, отсутствием побочных процессов и экологически безопасных. Это определяется как природой органического соединения, так и природой электролита и материала электрода.

Поэтому **целью** настоящей работы является изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей, а также разработка макета проточной батареи на основе органических систем для стационарных накопителей энергии.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, методике эксперимента, полученных результатов и их обсуждения, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 79 страницах, содержит 7 таблиц и 44 иллюстраций.

Основное содержание работы

С целью изучения кинетики электрохимических процессов были проведены вольтамперометрические измерения. Под вольтамперометрией понимается большая группа методов изучения кинетики электродных процессов, в которых во времени изменяется потенциал исследуемого электрода. В вольтамперометрии с линейной разверткой напряжение изменяется между двумя предельными значениями с постоянной скоростью. Метод основан на получении и изучении вольтамперных (поляризационных) кривых, отражающих зависимость силы тока (I), протекающего через электрохимическую ячейку от приложенного к ячейке напряжения (E).

Циклическая вольтамперометрия даёт информацию об обратимости процессов электронного переноса, а также переноса с последующей замедленной химической стадией.

Для изучения электрохимического поведения хинонов и антрахинонов нами были сняты циклические вольтамперограммы при одинаковой скорости перемешивания в анаэробных условиях.

1 Материалы и методы

Экспериментальных исследований

1.1 Материалы и приборы

1.1.1 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 тщательно 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 $+0.201\text{В}$ относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Лuggина.

Катодное пространство (отсек вспомогательного электрода) представляло собой широкую трубку, снабженную шлифом и фильтром Шотта на конце. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку, в виде спирали. Помещался в отсек с рабочим электролитом.

1.1.2 Реактивы

В качестве рабочего электролита использовали: $0,5\text{ М}$ раствор H_2SO_4 в присутствии гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (ч.д.а.) и хингидрона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (1:1) (ч.д.а.), 1 М раствор H_2SO_4 в присутствии антрахинона (ч.д.а.), антрахиносulfоkислоты натриевой соли (ч.д.а.) и ализарина (ч.д.а.).

При проведении экспериментов использовались различные концентрации органических веществ, которые приготавливались растворением навесок веществ в растворе серной кислоты. Электрохимические измерения проводились при постоянном перемешивании электролита.

1.1.3 Рабочие электроды

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

Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхностей электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости, промывании горячей концентрированной

серной кислотой (1:1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся там после предыдущего эксперимента.

1.1.4 Электрохимические измерения

Изучение поляризационных характеристик проводилось в электрохимической ячейке с помощью потенциостата IPC-2000, интегрированного с персональным компьютером. Обработка полученных результатов проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

1.2 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 продувался аргоном.

1.3. Методика снятия зарядно-разрядных кривых в макете редокс-проточного элемента

Исследования проводились в макете редокс проточной батареи, конструкция которого приведена на рисунке 1.

Исследования проводились с использованием следующей модельной системы: в качестве отрицательного электролита раствор антрахиноссульфокислоты натриевой соли (0,02 М) в 1 М КОН, в качестве положительного электролита раствор ферроцианида калия ($K_4[Fe(CN)_6]$) (0,04 М) в 1 М КОН. Ячейка была снабжена специальным отверстием для прокачивания через рабочий электролит аргона (марки А) с целью удаления из ячейки кислорода и создания анаэробных условий.

В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые пластинки ($S = 25 \text{ см}^2$). Анодный и катодный отсеки отделялись друг от друга с помощью ионообменной мембраны.

В данном макете объем анодного и катодного отсеков составлял 720 мл. Рабочее напряжение такой ячейки составляло от 0,70 до 0,75 В, что определялось степенью заряженности данной системы.

Снятие зарядно-разрядных кривых проводилось при замыкании рабочих электродов на источник энергии при разной плотности тока, при этом велось измерение потенциалов отрицательного (E_-) и положительного (E_+) электродов.

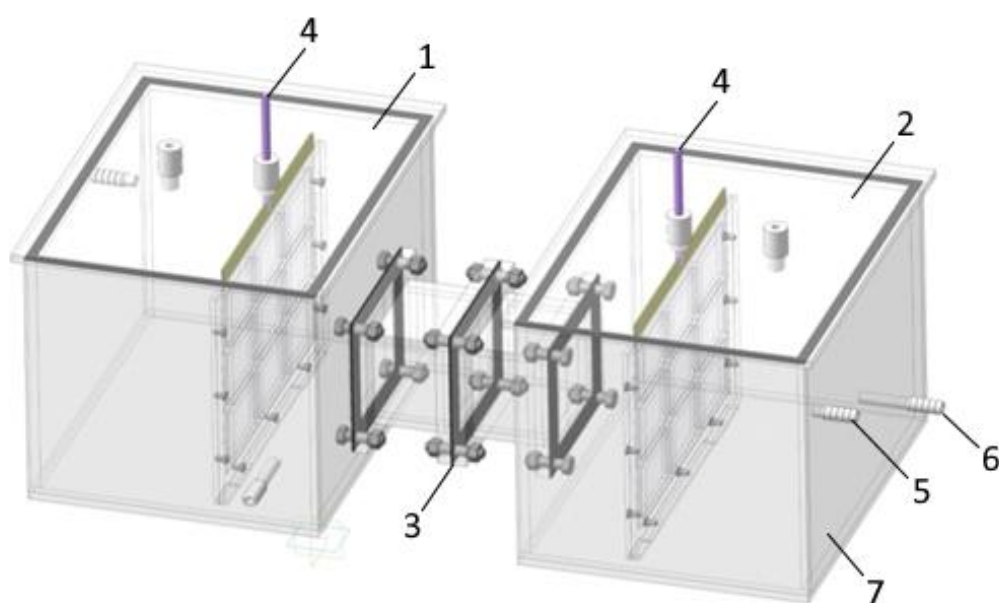


Рисунок 1 - Схема макета проточной редокс батареи:

Проточный редокс элемент в разобранном виде:

- 1 – катодное отделение;
- 2 – анодное отделение;
- 3 – ионообменная мембрана;
- 4 – графитовые электроды;
- 5 – проход для подачи аргона;
- 6 – проход для прокачки электролита;
- 7 – корпус макета редокс проточной батареи

Ниже представлена фотография лабораторного образца редокс-проточной батареи (рисунок 2), состоящей из трех последовательно соединенных ячеек..

Окислительно-восстановительная батарея состоит из двух резервуаров для хранения разряженных/заряженных электролитов, трех последовательно соединенных электрохимических ячеек, насосов для перекачки электролитов через систему преобразования энергии и источника питания.

Электролиты в каждом полуэлементе химически запасают энергию в виде растворов и перекачиваются через электродный блок батареи, где происходят электрохимические реакции на инертных электродах.



Рисунок 2 - Фотография лабораторного макета редокс-проточной батареи с тремя рабочими ячейками

Гальваностатический цикл заряда одной ячейки (зарядная кривая) проводился при различных плотностях тока: 25 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 и 5 mA/cm^2 в течение 3 часов. Разрядная кривая снималась при плотности тока 5 mA/cm^2 . В соответствии с площадью рабочего электрода выставлялось заданное значение тока.

Проведенные исследования на макете редокс проточной батареи показали, что макет работает удовлетворительно и может быть в дальнейшем использован для практических целей при создании пилотной органической редокс-проточной батареи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ литературных источников, в котором представлены недавние исследования и разработки в области современных органических редокс-проточных батарей.
2. Было изучено электрохимическое поведения хинонов, антрахинонов и их аналогов, с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.
3. 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 0,4-0,5 В.
4. Показана хорошая обратимость редокс-системы на основе антрахинона в растворах 1 М серной кислоты с концентрацией антрахинона выше 0,1 М на графитовом электроде.
5. Установлена прямолинейная зависимость токов максимума вольтамперных кривых от квадратного корня из скорости развертки потенциала в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевчика, что свидетельствует о диффузионном контроле электрохимических реакций в изученных органических редокс-системах на основе хинонов и антрахинонов..
6. 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.
7. Продемонстрировали макет щелочной проточной редокс батареи на основе органической редокс-системы (антрахиносультфокислота натриевая соль/ферроцианид калия). Рабочее напряжение такой ячейки составляло около 0,75 В.