

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85
Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85
<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

Обзорная статья
УДК 544.6.076.32

ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО ХРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

М. В. Годяева¹, И. А. Казаринов^{1✉}, Д. Е. Воронков¹, В. В. Олискевич², И. Г. Остроумов²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Научно-исследовательский институт технологий органической, неорганической химии и биотехнологий
Россия, 410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

Годяева Мария Васильевна, магистрант кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>,
mari.godyaeva@mail.ru

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии,
<https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, kazarinovia@mail.ru

Воронков Данила Евгеньевич, студент кафедры физической химии, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>,
voronkoff.matrixx@gmail.com

Олискевич Владимир Владимирович, кандидат технических наук, директор,
<https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>, info@sarnii.ru

Остроумов Игорь Геннадьевич, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе,
<https://orcid.org/0000-0002-8700-0120>, igo1962@mail.ru

Аннотация. Технология проточных редокс-батарей известна с 1970-х годов. Их низкие удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, при производстве электромобилей и систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Во-первых, они очень легко масштабируются, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая.

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.

Пока органические проточные редокс-батареи все же уступают ванадиевым и другим неорганическим редокс-батареям по своим эксплуатационным параметрам. Это сдерживает их развитие в промышленном масштабе. Но результаты, которые продемонстрированы в настоящем обзоре, допускают их дальнейшее усовершенствование и возможную в будущем коммерциализацию.

Ключевые слова: проточные редокс-батареи, неорганические редокс-системы, органические редокс-системы, хиноны, антрахиноны, ализарин

Для цитирования: Годяева М. В., Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Олискевич В. В., Остроумов И. Г. Проточные батареи на основе органических редокс-систем для крупномасштабного хранения электрической энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 2. С. 59–85. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Review

Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage

M. V. Godyaeva¹, I. A. Kazarinov¹✉, D. E. Voronkov¹, V. V. Olishevich², I. G. Ostroumov²

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology

239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia

Mariia V. Godyaeva, <https://orcid.org/0000-0001-6482-6547>, mari.godyaeva@mail.ru

Ivan A. Kazarinov✉, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>, kazarinovia@mail.ru

Danila E. Voronkov, <https://orcid.org/0000-0002-1877-0260>, voronkoff.matrixx@gmail.com

Vladimir V. Olishevich, <https://orcid.org/0000-0002-3712-0327>, info@sarnii.ru

Igor G. Ostroumov, <https://orcid.org/0000-0002-8700-0120>, igo1962@mail.ru

Abstract. Redox flow battery technology has been known since the 1970s. Their low specific characteristics have been of interest for a long time. Practical interest has arisen in recent decades because of the intensive development of alternative energy (such as solar and wind) and the regulation of peak loads in industrial networks. It turned out that large-scale energy storage systems used for compensation of fluctuations in the generation of energy by the sun and the wind, while producing electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when they work on flow redox batteries. Firstly, they are easily scalable, and secondly, the energy stored in such batteries is cheap.

Since the expansion of the scope of practical use of flow batteries has taken place in recent years, researchers continue to work on increasing the economic efficiency of flow batteries and on the search for more efficient redox systems. One of these areas is the use of cheaper redox systems of organic nature, in particular, quinone, anthraquinone and their analogs. Their high water solubility, well-separated oxidation-reduction potentials, which practically eliminate water splitting, their stability, safety, and low cost on a scale of mass production are the most important characteristics for new aqueous organic electrolytes.

So far, organic redox flow batteries are still inferior to vanadium and other inorganic redox batteries in terms of their operational parameters. This drawback hinders their development on industrial scale. However, the results shown in this review can help scientists to improve them and commercialize in the future.

Keywords: redox flow batteries, inorganic redox systems, organic redox systems, quinones, anthraquinones, alizarin

For citation: Godyaeva M. V., Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Olishevich V. V., Ostroumov I. G. Flow batteries based on organic redox-systems for large-scale electric energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 2, pp. 59–85 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

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%. Стоимость солнечных панелей в настоящее время составляет менее 30% от пол-

ностью установленной солнечной электрической системы [1].

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. Доступен ряд вариантов накопления энергии, таких как насос с гидроприводом, маховики, сжатый воздух, суперконденсаторы, твердотельные батареи, водородный цикл

и окислительно-восстановительным проточные батареи, так называемые редокс-проточные батареи.

Технология проточных редокс-батарей (redox-flow battery) (RFB) известна с 1970-х годов. Их низкие удельные характеристики в течение длительного периода существенно сдерживали интерес к ним. Практический интерес возник в последние десятилетия в связи с интенсивным развитием альтернативной энергетики (солнечной, ветровой) и регулированием пиковых нагрузок в промышленных электрических цепях. Оказалось, что крупномасштабные накопители энергии для компенсации колебаний выработки энергии солнцем и ветром, для снижения пиковых нагрузок в промышленных электрических сетях, для систем обеспечения электроэнергией крупных домохозяйств выгоднее реализовывать на проточных редокс-батареях. Также возможно их применение в качестве электроустановок на транспорте.

Основные преимущества RFB: во-первых, они легко масштабируются, и, во-вторых, энергия, запасаемая в таких батареях, дешевая (табл. 1).

Однако в связи с расширением сферы практического использования проточных батарей в последние годы исследователи продолжают работать над повышением экономической эффективности проточных бата-

рей, над поиском более эффективных редокс-систем [2]. Одним из таких направлений является использование более дешевых окислительно-восстановительных систем органической природы, в частности хинона и его аналогов.

Для перечисленных выше приложений проточных батарей емкость на килограмм не так важна, как емкость на доллар. Оценочные расчеты показывают, что даже самые дешевые ванадиевые батареи стоят сегодня не менее \$350 на кВт·ч емкости, в то время как для широкого внедрения цена должна упасть до \$100 за кВт·ч. Улучшение технологии производства собственно ванадиевых батарей вряд ли поможет: только сам ванадий стоит \$81 на кВт·ч, т. е., как ни совершенствуй технологию, аккумулятор в комплекте будет всегда дороже.

Поэтому дальнейшее совершенствование проточных батарей связано с переходом на редокс-системы органической природы, в частности на хинон/гидрохиноновую окислительно-восстановительную систему. От ванадиевых батарей новую хиноновую проточную батарею отличает дешевизна компонентов: хинон распространен как в живой природе, так и в сырой нефти, отчего дешевле ванадия. На сам хинон приходится лишь \$27 на кВт·ч емкости батареи, что ровно втрое меньше, чем для основного компонента ванадиевого редокс-аккумуля-

Таблица 1 / Table 1

Сравнительный анализ электрохимических технологий аккумулирования электроэнергии

Comparative analysis of electrochemical technologies of the energy storage

Электрохимическая система	Срок службы, лет	Кол-во заряд-разрядных циклов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг	Стоимость, USD/кВт·ч
Pb PbO ₂	3–5	500–800	25–35	0.003–0.35	100–500
Ni-Cd	10	2000	40–60	0.01–0.7	400–1000
Li-ion		6000	110–180	0.3–3	700–5000
Суперконденсаторы	20	1 млн	2–5	5–10	16000–25000
Проточные батареи (V V)	20	20000	20–40	Высокая	400–700
Проточные батареи (орган.)	> 10	> 10000	35–50	Высокая	100–200

лятора. Следовательно, у такой или подобной батареи есть все шансы уложиться в прокрустовы \$100 за кВт·ч, установленные энергетиками в качестве ориентира.

Очень важным также является то, что хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия. А это позволяет значительно увеличить мощность проточных батарей: заряжать и разряжать такую батарею куда оперативнее ванадиевого варианта и, в конечном счете, добиться существенно более стабильных параметров работы сети при той же номинальной емкости накопителей.

В данном обзоре рассмотрен принцип работы редокс-проточных батарей, проанализированы системы, которые в настоящее время достигли коммерческого применения, и проведен обзор научных работ в области создания проточных редокс-батарей на основе перспективных органических и органо-неорганических систем.

1. СТРУКТУРА И ПРИНЦИП РАБОТЫ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

В редокс-проточных батареях используют окислительно-восстановительные системы. Окисленная и восстановленная формы, участвующие в электрохимических реакциях на электродах, находятся в отдельных емкостях. Это позволяет отделить электрохимическую ячейку (генератор) от резервуаров, где находятся реагенты.

Окислительно-восстановительная батарея состоит из двух резервуаров для хранения разряженных/заряженных электролитов, системы преобразования энергии (батарея), состоящей из нескольких элементов, соединенных последовательно или параллельно, насосов для перекачки электролитов через систему преобразования энергии и подключения к устройству генерирования/потребления энергии. Общая схема RFB показана на рис. 1 [3].

Электролиты в каждом полуэлементе химически запасают энергию в виде рас-

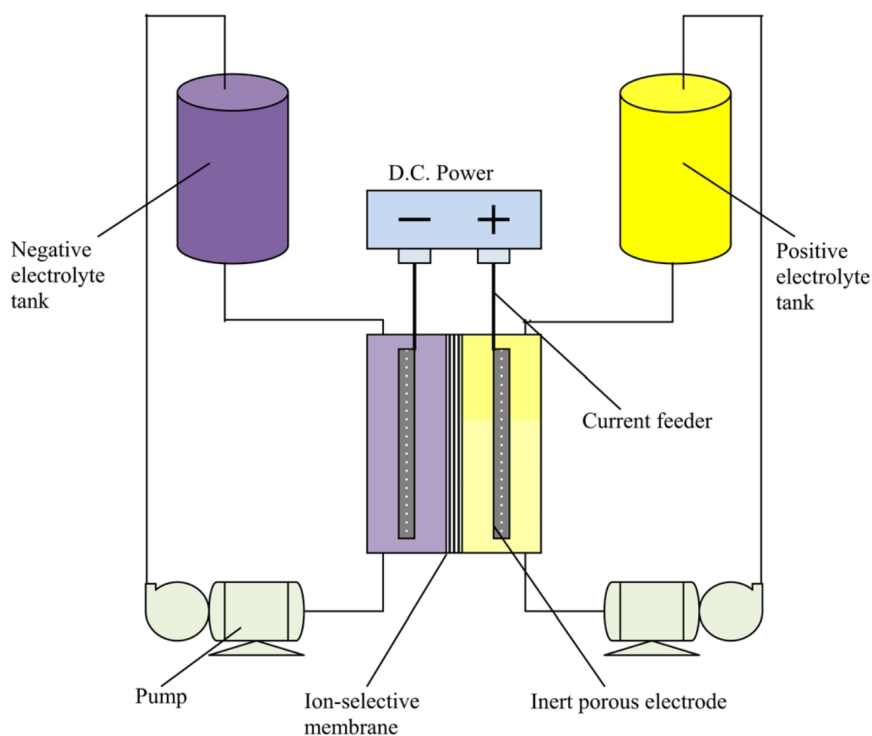


Рис. 1. Общая схема проточной окислительно-восстановительной батареи [3]

Fig. 1. General arrangement of a redox flow battery [3]

творов и перекачиваются через электродный блок батареи, где происходят реакции переноса электронов на инертных электродах. Циркуляция растворов через электродный блок снимает такую проблему, как отведение тепла. Как правило, в каждом окислительно-восстановительном элементе используются ионообменные мембраны для разделения электролитов (анолита и католита) и электродов. Растворы электролита содержат электроактивные частицы и высокую концентрацию поддерживающего электролита, чтобы минимизировать сопротивление раствора. Электролит каждого полуэлемента ячейки находится в отдельном резервуаре для хранения.

На клеммы подается внешний источник питания, и, по мере того, как два полуэлементных раствора прокачиваются через блок ячеек, разряженная форма каждой редокс-пары преобразуется в соответствующую заряженную форму. Когда нагрузка соединяется через клеммы заряженного или частично заряженного элемента или батареи, поток электронов между окислительно-восстановительными веществами преобразуется в электрическую энергию.

Таким образом, мощность и энергия редокс-батарей не зависят друг от друга: запас энергии зависит от объема раствора, а мощность – от количества и размера ячеек. Это дает возможность усовершенствовать RFB для получения большой мощности, увеличивая количество ячеек, и получения большей энергии, увеличивая объем электролита.

Проточные окислительно-восстановительные батареи имеют ряд **достоинств**:

- надежны, долговечны и ориентированы на промышленное использование;
- могут достичь практически неограниченной мощности при использовании все больших и больших емкостей для хранения (как уже упоминалось ранее);
- простота перезарядки;
- очень быстро реагируют на изменение нагрузки и не боятся перегрузок, допуская в течение 10 с превышение номинального тока более чем в четыре раза;

- идеально подходят для установки в источники бесперебойного питания и могут использоваться в ветровой и солнечной энергетике;

- «запас прочности» по цене – стоимость таких батарей примерно в два раза ниже литий-ионных.

Наряду с достоинствами имеются следующие **недостатки**:

- сложность самой системы по сравнению с обычными батареями;

- сильная зависимость от окружающей температуры;

- небольшая плотность хранения энергии (если на каждый килограмм литий-ионного аккумулятора приходится от 80 до 200 Вт·ч·кг⁻¹, то в проточном редокс-аккумуляторе только 35 Вт·ч·кг⁻¹ – при такой плотности энергии накопитель получится огромным).

2. ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ

В табл. 2 приведены некоторые электрохимические системы неорганической природы, которые используются в редокс-проточных батареях.

В настоящее время коммерческого применения достигли три электрохимические системы: V|V (Golden Energy Fuel Cell, Prudent Energy, Cellstrom Power) [4], Fe|Cr (Deeya Energy) [5] и Zn|Br (Premium Power) [6]. Наибольшее распространение получила только ванадиевая редокс-проточная батарея, изобретенная в 1984 г. Skyllas-Kazacos и его коллегами из Университета Нового Южного Уэльса (Австралия) [7].

Полностью ванадиевая окислительно-восстановительная батарея (Vanadium Redox-Flow Battery – VRFB) считается одной из важных технологий накопления энергии, поскольку она имеет много преимуществ, включая длительный срок службы, высокую энергоэффективность, разделенную емкость батареи и низкую стоимость обслуживания [7]. Окислительно-восстановительные пары V³⁺/V²⁺ и V⁵⁺/V⁴⁺ в качестве отрицательных и положительных полу-

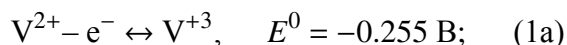
Таблица 2 / Table 2

Характеристики перспективных электрохимических систем для редокс-проточных батарей
 Characteristics of promising electrochemical systems for redox flow batteries

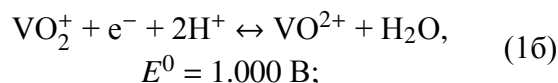
Редокс-система	Отрицательный электрод		Положительный электрод		Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), В
	Электролит	$E_-, \text{ В}$	Электролит	$E_+, \text{ В}$	
V/V	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255	$\text{V}^{5+} + e^- \rightarrow \text{V}^{4+}$	0.991	1.2
Fe/Cr	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771	1.2
Br_2/S	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.480	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.087	1.5
Zn/Br_2	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.087	1.9
Ti/O	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.900	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	2.1
Cr/O	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.299	1.6

элементов ванадиевой батареи дают напряжение разомкнутой цепи приблизительно 1.2 В при 100%-ном состоянии заряда [8] (рис. 2).

На отрицательном электроде идет реакция



на положительном:



суммарная реакция:

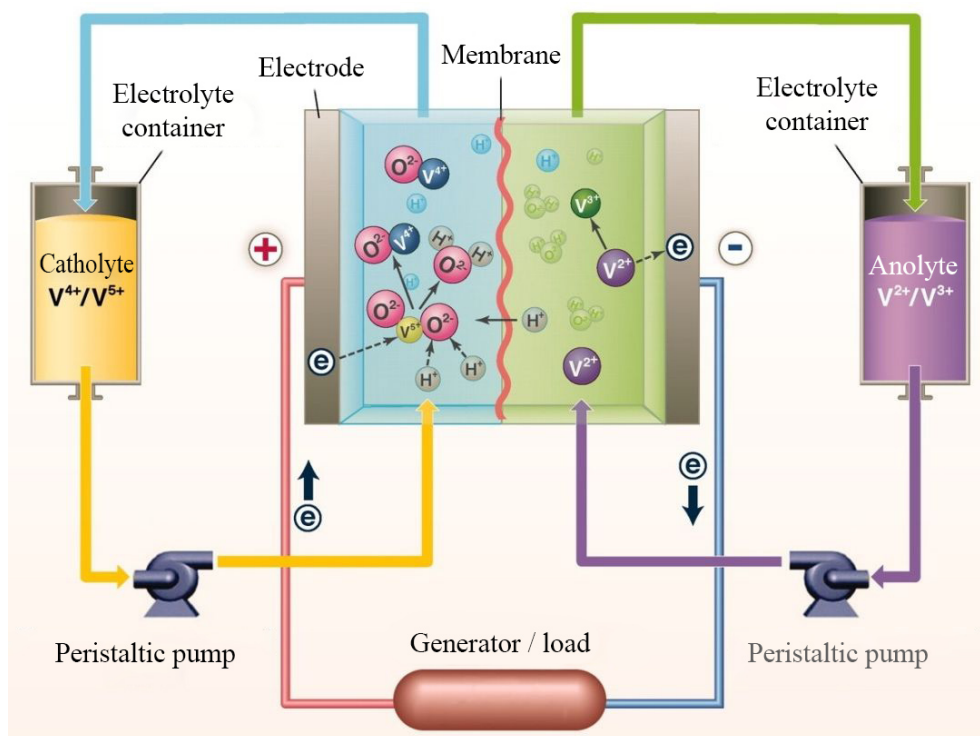
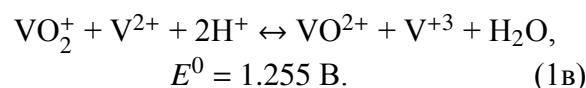


Рис. 2. Принцип работы ванадиевой проточной редокс-батареи [8]

Fig. 2. The principle of operation of a vanadium redox flow battery

Разница между этими электродными потенциалами приводит к полному напряжению ячейки 1.25 В в 1 М растворе кислоты, которое увеличивается с уменьшением рН, поскольку только вторая реакция протоно-зависимая и, следовательно, имеет более высокий потенциал при более низком рН.

Стандартное напряжение разомкнутой ячейки составляет 1.26 В. В реальных условиях при использовании 2.5 М раствора H_2SO_4 потенциал разомкнутой цепи ячейки составляет 1.35 В при 50%-ном состоянии заряда и 1.60 В – в полностью заряженном состоянии. Система может работать в температурном диапазоне 10–40°C [9]. Ванадиевая редокс-проточная батарея была детально изучена группой Skyllas-Kazacos [7, 9, 10] и промышленными организациями в Японии в течение 1980-х годов.

Преимущества, которыми обладает ванадиевая проточная батарея, можно суммировать следующим образом:

- использование одного и того же элемента в обоих полуэлементах, имеющих четыре различных степени окисления ванадия в растворе, устраняет проблему перекрестного загрязнения путем диффузии различных ионов через мембрану;
- элемент не требует катализатора для каждой электродной реакции, а относительно быстрая кинетика окислительно-восстановительных пар ванадия позволяет получить высокую эффективность (до 85%) по заряду и по напряжению;
- многозарядный электролит увеличивает срок службы и снижает стоимость системы, он может быть перезаряжен и глубоко разряжен в пределах емкости электролитов [3].

Эти преимущества и делают VRFB перспективной технологией для масштабного хранения возобновляемой энергии.

Именно ванадиевая система в настоящее время приобрела наибольшее развитие и представляет промышленный интерес. Так, в 1998 г. компания «Hedro Tasmania» (Австрия) построила установку из трех вет-

ряных турбин мощностью приблизительно 250 кВт для сельскохозяйственного назначения. Ванадиевые редокс-аккумуляторы также были установлены для выравнивания колебаний нагрузки в сети. Были достигнуты успехи в разработке этих батарей с самой большой установкой мощностью 200 МВт/800 МВт·ч, которая была создана компанией «Rongke Power» (Далянь, Китай). Хотя окислительно-восстановительные пары ванадия стабильны, цена ванадия слишком изменчива и в среднем слишком высока для повсеместного использования в крупномасштабных установках RFB.

В настоящее время долговременная производительность этих систем ограничена значительной потерей запасенной энергии (потерей емкости) в электролитах с течением времени. Потеря емкости происходит, главным образом, из-за нежелательного переноса активных частиц ванадия через мембрану, который известен как кроссовер.

Также важным недостатком VRFB является низкая удельная плотность энергии (25–30 Вт·ч·кг⁻¹), высокая окислительная активность V^{5+} , которая ограничивает выбор ионообменной мембраны и материала положительного электрода (углеродным или графитовым войлоком), и низкий температурный диапазон. Эти ограничения увеличивают стоимость системы VRFB и затрудняют их проникновение на рынок.

С тех пор, как на это указали Skyllas-Kazacos и Robins [7], было проведено много исследований, однако в технологии существуют проблемы, которые еще предстоит решить. Шах с соавт. в 2010 г. [11] подчеркнули, что остается несколько проблем в оптимизации и улучшении текущих конструкций VRFB, в частности в отношении масштабирования, минимизации выделения газа, улучшения стабильности электролита, устойчивости к окислению углерода и загрязнению мембран.

Батареи на основе системы Fe|Cr (Iron/Chromium Redox-Flow Battery – ICFB) хотя и считаются экономически эффективными, но страдают от многих важных недо-

статков, таких как низкая плотность энергии, медленная кинетика по хрому, сильное выделение водорода и перекрестное загрязнение, и поэтому за последние десятилетия было проведено лишь несколько работ по этой системе [12].

Батареи на основе (Zn|Br) системы (Zinc/Bromine Redox-Flow Battery – ZBFB), в которых в качестве электролита используется недорогой и распространенный бромид цинка, проявляют высокое напряжение ячейки, а также высокую плотность энергии, широко рассматриваются как один из наиболее перспективных кандидатов для крупномасштабного применения в качестве накопителя энергии. В типичном ZBFB бромид цинка служит как активным веществом, так и ионным проводником. Электрохимические реакции могут быть изображены следующим образом:

на отрицательном электроде:



на положительном электроде:



суммарная реакция:



Благодаря высокой растворимости ZnBr_2 и высокой разности потенциалов между цинком и бромом теоретическая плотность энергии ZBFB может достигать $440 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при практической плотности энергии около $65\text{--}75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, что значительно выше, чем у VRFB ($25\text{--}30 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) и ICFB ($< 10 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) [3.13].

Одной из проблем с цинково-бромной батареей является высокая скорость саморазряда, вызванная миграцией ионов брома в отделение цинкового электрода. Чтобы избежать этого процесса, требуется микропористый сепаратор или ионообменная мембрана. Кроме того, важно использовать комплексообразующие агенты для содержания и хранения брома.

Проблемы с цинково-бромной батареей включают в себя дорогостоящие электроды, коррозию материала, образование дендритов во время осаждения цинка при заряде, высокие скорости саморазряда, неудовлетворительную энергоэффективность и относительно низкий срок службы цикла. Другим недостатком этой системы является то, что пара Zn/Zn^{2+} реагирует быстрее, чем пара Br_2/Br^- , вызывая поляризацию и, в конечном итоге, отказ батареи. Несмотря на недостатки этой системы, цинково-бромная батарея с 1970-х гг. является одной из наиболее развитых, серийно выпускаемых проточных аккумуляторных систем из-за высокой плотности энергии, достаточно высокого напряжения элемента (1.82 В), высокой энергоэффективности (80%), высокой степени обратимости и недорогих реагентов.

Низкая плотность мощности является результатом большого внутреннего сопротивления, вызванного низкой проводимостью электролита и большой поляризацией на положительном электроде. Для повышения электропроводности электролита можно использовать вспомогательные электролиты, такие как KCl или NH_4Cl .

Однако образование цинкового дендрита является давней проблемой в последние несколько десятилетий. Рост дендритного цинка можно каким-то образом подавить, добавив небольшое количество добавок, но их эффективность все еще не была удовлетворительной. Поэтому много работ посвящено разработке электролита, который не только обеспечивает высокую ионную проводимость, но и препятствует дендритному осаждению цинка. Например, в работе [14] авторы впервые сообщают об использовании метансульфоновой кислоты в качестве вспомогательного электролита для ZBFB, который может не только улучшить проводимость электролита, но и подавить рост дендрита цинка.

Экспериментальные результаты показывают, что кинетика и обратимость Zn^{2+}/Zn и Br_2/Br^- улучшены в этом модифицированном электролите. Кроме того, после добав-

ления 1 М метансульфоновой кислоты внутреннее сопротивление батареи значительно снижается с 4.9 до 2.0 Ом·см², что приводит к повышению энергоэффективности с 64 до 75% при плотности тока 40 мА/см². Эти превосходные результаты указывают на то, что метансульфоновая кислота является многообещающим электролитом для проточных цинковых аккумуляторов.

3. ГИБРИДНЫЕ РЕДОКС-ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ

В настоящее время многими исследователями ведется интенсивный поиск новых, более эффективных и недорогих редокс-систем для проточных батарей, прежде всего органической природы. Основной целью этих исследований является замена или улучшение ванадиевых редокс-батарей, которые наряду с несомненными достоинствами имеют ряд недостатков, упомянутых ранее.

На первом этапе начали использовать органические редокс-системы, создавая гибридные проточные батареи, в которых лишь один электрод изготавливался на основе органических веществ, чаще всего это был отрицательный электрод.

Так, в 2009 г. Хи с соавт. предложили новую гибридную окислительно-восстановительную батарею на основе 4,5-дигидрокси-1,3-бензолдисульфоната (тирон) и 2,5-дигидроксибензолдисульфоната (сульфохинола) в качестве положительных материалов и PbSO₄/Pb в качестве отрицательного электрода в водном растворе H₂SO₄ с ионообменными мембранами между положительным и отрицательным полуэлементами [15].

Электрохимическое поведение тирона и сульфохинола исследовали с помощью циклической вольтамперометрии и гальваностатических методов. Испытания циклической вольтамперометрии проводились относительно SCE (насыщенный каломельный электрод) при скорости сканирования 50 мВ/с в сборке с трехэлектродной конфигурацией, состоящей из графитового электрода (0.24 см²) в качестве инертного рабочего электрода, графитовая пластина в каче-

стве противоиэлектрода и насыщенный каломельный электрод (SCE) в качестве электрода сравнения.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в процессе заряд-разрядного цикла исследуемых ячеек.

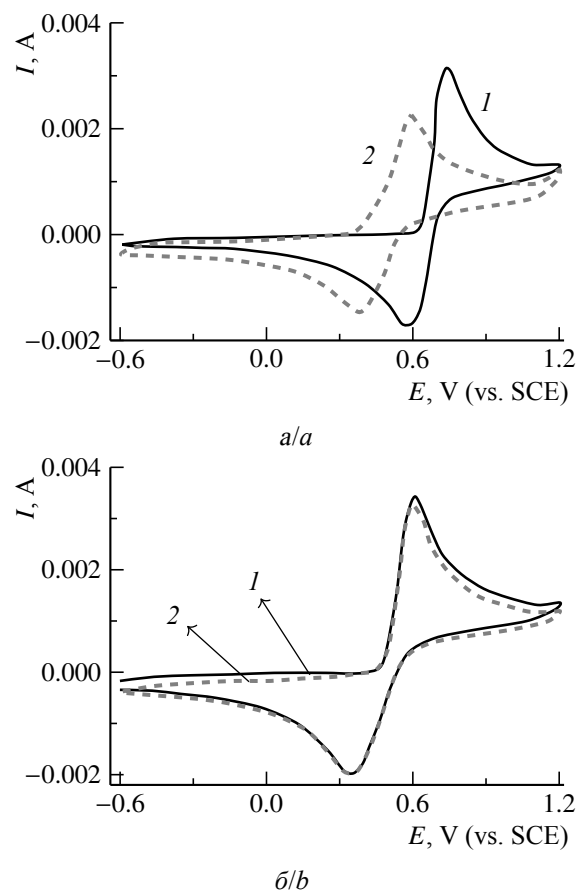


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы 0.05 М растворов тирона (а) и сульфохинола (б) на графитовом электроде в 3 М H₂SO₄: 1 – до и 2 – после заряд-разрядного цикла, скорость сканирования потенциала 10 мВ/с [15]

Fig. 3. Cyclic voltammograms of 0.05 M tiron (a) and sulfonic quinol solutions (b) on a graphite electrode in 3 M H₂SO₄ medium: (1) before and (2) after charge-discharge cycle and potential scan rate of 10 mV/s [15]

Результаты, полученные с помощью небольшой лабораторной ячейки, показывают, что высокая эффективность может быть достигнута при средней кулоновской эффективности 98% и энергоэффективности 70% за 100 циклов. Полученные высокие показатели свидетельствуют о том, что растворимые хиноны являются перспективными по-

ложительными материалами для новых органических окислительно-восстановительных проточных батарей.

Michael J. Aziz и Brian Huskinson с соавт. в 2014 г. опубликовали работу [16], в которой продемонстрировали безметалловую батарею, основанную на окислительно-восстановительной химии 9,10-антрахинон-2,7-дисульфоновой кислоты (AQDS). AQDS подвергается чрезвычайно быстрому и обратимому двухэлектронному и двухпротонному восстановлению на стеклоуглеродном электроде в серной кислоте. Водная проточная батарея с недорогими угольными электродами, сочетающая в себе пару AQDS/AQDSH₂ с редокс-парой Br₂/Br⁻, показала довольно хорошие результаты: максимальная плотность мощности превышала 0.6 Вт·см⁻² при 1.3 А·см⁻². Для сравнения: ванадиевая редокс-батарея достигает плотности мощности 1.36 Вт·см⁻² [17], отсюда следует, что данная система требует дальнейших доработок.

Применение органических антрахиноновых веществ очень перспективно, так как они могут быть синтезированы из недорогих

товарных химикатов. Органический подход позволяет регулировать важные свойства, такие как потенциал восстановления и растворимость, путем добавления в структуру молекул различных функциональных групп [18]. Например, добавление двух гидроксигрупп в AQDS увеличивает потенциал разомкнутой цепи ячейки на 11%.

Растворы AQDS в серной кислоте (отрицательный полуэлемент) и Br₂ в HBr (положительный полуэлемент) прокачивались через проточную ячейку, как схематически показано на рис. 4. Батарея с антрахинон-бромидными потоками (AQBFB) была сконструирована с использованием мембраны Nafion 212, помещенной между электродами из углеродной бумаги без катализаторов.

Была зарегистрирована зависимость потенциал-ток и потенциал-мощность для различных состояний заряда. Все данные были собраны при 40°C с использованием 3 М раствора HBr + 0.5 М Br₂ на положительном электроде и 1 М раствора AQDS + 1 М H₂SO₄ на отрицательном электроде.

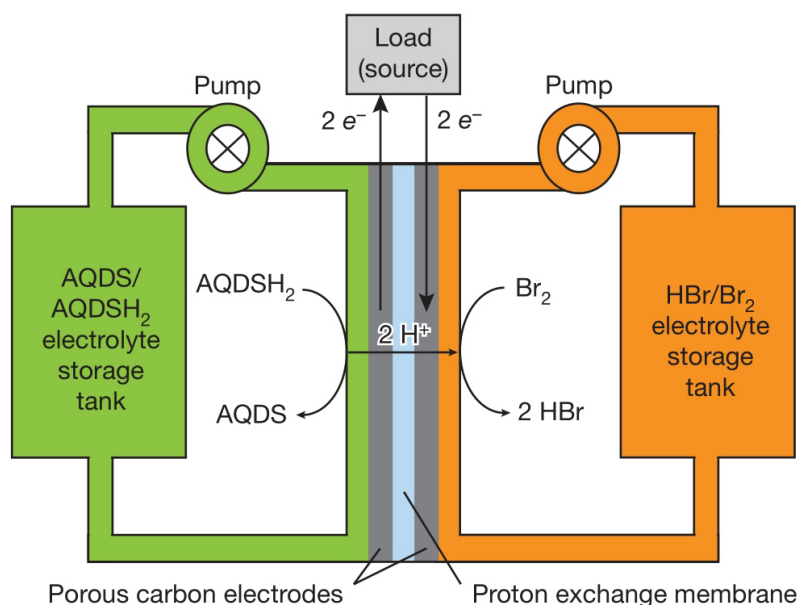


Рис. 4. Схема антрахинон-бромидной проточной батареи (показан режим разряда; стрелки перевернуты для режима заряда) [16]

Fig. 4. Schematic diagram of an anthraquinone-bromide redox flow battery (the arrows are reversed for charge mode) [16]

Также авторы представили результаты циклических исследований для этой батареи, чтобы проверить ее стабильную работу в течение более длительных временных масштабов. Циклические данные, представленные относительно стандартного водородного электрода (SHE), являются высоко воспроизводимыми.

Для того чтобы лучше понять полуреакцию антрахинона на углероде, AQDS подвергали электрохимическим исследованиям. Снимали циклические вольтамперограммы 1 мМ раствора AQDS и DHAQDS в 1 М H_2SO_4 на рабочем электроде из стеклогуглеродного диска, которые показывают пики тока, соответствующие восстановлению и окислению видов антрахинонов (рис. 5). Разделение анодных и катодных пиков тока составило 34 мВ, что указывает на хорошую обратимость исследуемой редокс-пары.

Авторы определили коэффициент диффузии антрахинона ($D = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$) и константу скорости его восстановления ($k^0 = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$). Константа скорости больше, чем у других редокс-систем, используемых в проточных батареях.

Функционализация основной цепи антрахинона с помощью электронодонорных групп, таких как гидроксилы, снижает потенциал восстановления AQDS (E^0), тем самым повышая напряжение элемента. Для доказательства этого авторы провели квантово-химические расчеты. Кроме того, ожидается, что увеличение числа гидроксизаменителей повысит растворимость в воде из-за водородных связей.

Хиноны, которые используются в органических редокс-проточных батареях, имеют много преимуществ. Во-первых, масштабируемость. Во-вторых, кинетические преимущества: хинон-гидрохиноновая реакция протекает примерно в тысячу раз быстрее, чем процессы восстановления и окисления ванадия на простых недорогих углеродных электродах и не требуют дорогостоящего катализатора из драгоценных металлов. Кроме того, этот электрод допускает более высокие зарядные напряжения, подавляя неблаго-

приятные реакции расщепления воды. В-третьих, стабильность. Наконец, перестраиваемость: потенциал восстановления и растворимость хинонов могут быть дополнительно оптимизированы путем введения функциональных групп, таких как $-OH$.

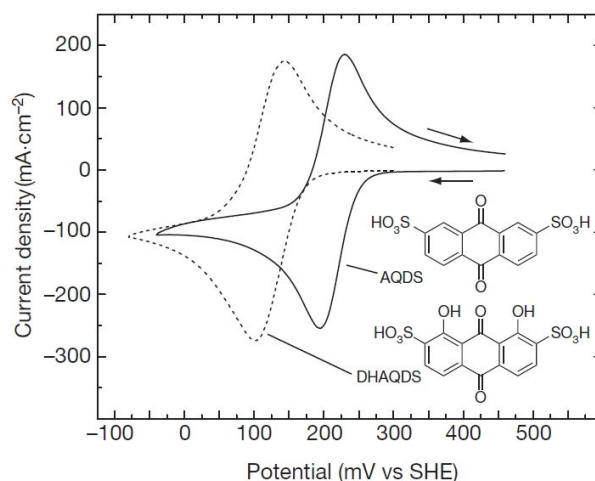


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 1 мМ AQDS и DHAQDS в 1 М H_2SO_4 на стеклогуглеродном электроде (скорость сканирования потенциала 25 мВ/с) [16]

Fig. 5. Cyclic voltammograms of 1 mM AQDS and DHAQDS in 1 M H_2SO_4 on a glass-carbon electrode (potential scan rate of 25 mV/s) [16]

Те же авторы в 2016 г. [19] изучали рабочие характеристики проточной батареи с антрахинон-бромидом (AQBFB) и их зависимость от состава электролита, скорости потока, рабочей температуры, материалов электродов, мембран и предварительной обработки этих материалов. Результаты исследования позволяют повысить плотность мощности до 1.0 Вт/см^2 .

По сравнению с ванадиевыми батареями AQBFB предполагает значительное снижение стоимости. Оптимизация технических и эксплуатационных параметров, таких как конструкция электрода, мембранный сепаратор и температура, должно привести к значительным улучшениям производительности в будущем, как это было с ванадиевыми проточными батареями, для достижения которых потребовалось много лет, чтобы достичь высокой плотности мощности [13].

Kaixiang Lin с соавт. [20] представили щелочную проточную батарею, основанную на органических редокс-системах, которые являются нетоксичными, негорючими и безопасными для использования в жилых и коммерческих помещениях.

Авторы заменили токсичный бром нетоксичным ферроцианидом калия (пищевая добавка E536) и использовали коммерчески доступный 2,6-дигидроксиантрахинон (2,6-DHAQ). Использование ферроцианида калия предлагает заметные преимущества по сравнению с бромом, потому что он нелетучий и не вызывает коррозии, что позволяет создавать более простые и менее дорогие материалы. Кроме того, данные комплексные соединения демонстрируют низкие скорости кроссовера через катионообменные мембраны. Батарея работает эффективно при высокой плотности мощности и при комнатной температуре. Результаты авторов демонстрируют стабильность и эффективность органических молекул в щелочных батареях, потенциально позволяя экономически выгодное стационарное хранение возобновляемой энергии.

В щелочном растворе ОН-группы депротонируются для обеспечения растворимости и большей способности к донорству электронов, что приводит к увеличению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) на 47% по сравнению с ранее описанной системой. Эта система может достигать удельной мощности > 0.45 Вт/см² при комнатной температуре и 0.7 Вт/см² при 45°C.

Циклические вольтамперограммы 2,6-DHAQ и ферро/феррицианида предсказывают равновесный потенциал ячейки в 1.2 В при комбинации этих двух полуреакций (рис. 6).

Количественный анализ 2,6-DHAQ при рН 14 выявил окислительно-восстановительное поведение, согласующееся с двумя одноэлектронными восстановлениями при потенциалах, разделенных всего 0.06 В, с быстрой кинетической скоростью, аналогичной скорости хинонов в кислоте.

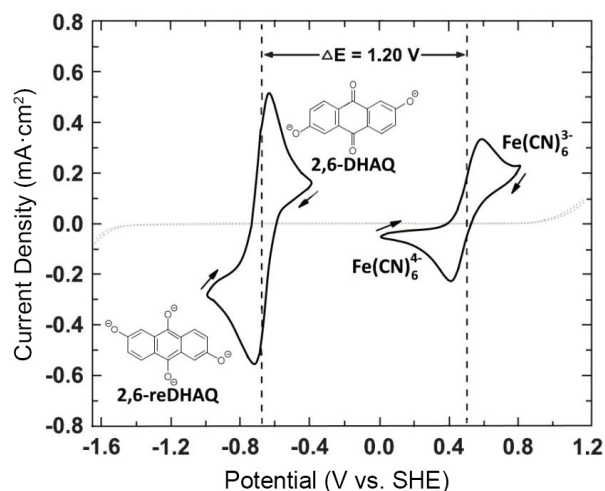


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы (ЦВ) 2 мМ растворов 2,6-DHAQ и ферроцианида в 1 М КОН, сканированная при 100 мВ/с на стеклоуглеродном электроде (стрелки указывают направление сканирования). Пунктирная линия представляет ЦВ 1 М КОН-фона, отсканированного при 100 мВ/с на графитовом фольговом электроде [20]

Fig. 6. Cyclic voltammograms (CV) of 2 mM solutions of 2,6-DHAQ and ferrocyanide in 1 M KOH, scanned at 100 mV/s on a glass-carbon electrode (arrows indicate scanning direction). Dotted line represents CV of 1 M KOH background scanned at 100 mV/s on graphite foil electrode [20]

Тестирование ячеек проводили при 20°C с растворами 0.5 М 2,6-DHAQ дикалиевой соли и 0.4 М ферроцианида калия, растворенных в 1 М КОН. Эти растворы прокачивали через проточную ячейку, изготовленную из графитовых проточных пластин и электродов из копировальной бумаги, которые были разделены мембраной Nafion. Для заряда элемента был приложен зарядный ток 0.1 А·см⁻², и были измерены поляризационные кривые при 10, 50 и 100% состояниях заряда хинона (State of Charge (SOC)).

Напряжение ячейки составляет 1.2 В при 50% SOC. Поляризационные кривые показывают максимальную плотность мощности, превышающую 0.4 Вт/см². Ячейка была задействована при постоянной плотности тока ± 0.1 А/см² в течение 100 циклов. Коэффициент полезного действия по току превысил 99% при стабильной энергоэффективности в обоих направлениях, равной 84%. Во время цикла наблюдалась потеря емкости на 0.1% за цикл, что, по-видимому, является

непрерывной потерей электролита в течение 100 циклов.

Для того чтобы показать производительность ячейки, были сняты зависимость напряжения элемента от состояния заряда, зависимости напряжения ячейки и плотность мощности от плотности тока при 20 и 45°C, при 10, 50 и 100% SOC [20] соответственно.

При увеличении температуры до 45°C пиковая плотность мощности увеличивается с 0.45 до 0.7 Вт/см², а удельное сопротивление ячейки уменьшается примерно с 0.878 до 0.560 Ом/см², оцененная из линейных частей поляризационных кривых.

Кроссовер был распространенным явлением в кислотных редокс-проточных батареях, где большинство электроактивных молекул либо нейтральны, либо положительны и имеют тенденцию мигрировать через протонпроводящие мембраны.

Однако в этой щелочной системе все электроактивные молекулы остаются отрицательно заряженными во всех состояниях заряда, что приводит к резкому снижению степени кроссовера во время цикла, так как комплексные соединения демонстрируют низкие скорости кроссовера через катионообменные мембраны.

Результаты, представленные в данной работе, подчеркивают способность гидроксизамещенных антрахинонов и ферроцианидов функционировать в качестве стабильных электролитов проточных батарей в щелочном растворе. Авторы подчеркнули, что использование органических и металлоорганических координационных комплексов в щелочи, а не ионов металлов в кислоте, решает серьезные проблемы с затратами, коррозией и безопасностью предыдущих проточных батарей. Кроме того, в щелочной среде антрахинон-ферроцианидная система позволяет избежать кроссовера, коррозионной активности и токсичности, связанных с бромом.

В 2017 г. Z. Yang с соавт. [21] также использовали в своей работе ферроцианид калия. Авторы создали водно-органическую проточную окислительно-восстанови-

тельную ячейку (AORFB) с теоретическим потенциалом 1.21 В, используя на отрицательной стороне 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона (DHBQ), а на положительной – ферроцианид калия.

Ячейки демонстрировали пиковые плотности мощности до 300 мВт/см², ограниченные главным образом удельным сопротивлением мембраны и показателями сохранения емкости.

Авторы считают, что потеря емкости 0.24% цикла⁻¹, по-видимому, вызвана комбинацией перехода DBQ через мембрану и химической нестабильностью DHBQ. Были приняты стратегии для повышения коэффициента удержания мощности. Блокируя незамещенные атомы углерода в DHBQ, ячейка на основе гидроксированного бензохинона была получена с улучшенной стабильностью, демонстрируя степень сохранения емкости 99.96% цикла⁻¹ в течение 400 последовательных циклов, хотя и с повышенным внутренним сопротивлением.

Первоначальные эксперименты с циклической вольтамперометрией подтвердили, что DHBQ подвергается обратимому двухэлектронному восстановлению/окислению с четко выраженными анодными и катодными пиками, имеющими небольшое разделение (рис. 7).

DHBQ является химически стойким и синтетически доступным, что сделало его логической альтернативой для исследования. Сравнение DHBQ с другими AORFB показывает, что DHBQ обладает высокой коммерческой доступностью, высокой растворимостью, низкой стоимостью и низким окислительно-восстановительным потенциалом.

Ячейка DHBQ/K₄Fe(CN)₆ работала при pH 12, при котором DHBQ демонстрирует четко определенные обратимые пики окисления и восстановления. Положительный резервуар (6 мл) состоял из 0.4 М ферроцианида калия в 1 М КОН, а отрицательный резервуар (22.5 мл) был собран из 0.5 М DHBQ в 2 М КОН.

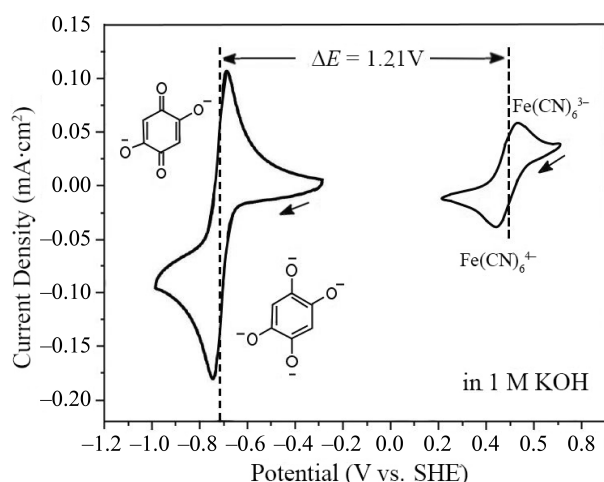


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, и DHBQ/восстановленный DHBQ в 1 М KOH при скорости сканирования 10 мВ/с. Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE) [21]

Fig. 7. Cyclic voltammograms of $1 \cdot 10^{-3}$ M solutions of $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, and DHBQ/reduced DHBQ in 1 M KOH at a scan rate of 10 mV/s. Potentials are presented with reference to the standard hydrogen electrode (SHE) [21]

Потенциал ячейки при 10% SOC составлял 1.141 В и поднимался до 1.202 В при 50% SOC. Напряжение в ячейке достигало 1.255 В при $\approx 100\%$ SOC.

Авторы [21] оценивали первоначальную эффективность ячейки с помощью трех различных коммерческих катионообменных мембран, а именно: Nafion 212 (N 212), Nafion 115 (N 115) и Nafion 117 (N 117). Поляризационные кривые показывают, что ячейки, собранные с N 212, N 115 и N 117, имеют пиковые плотности мощности 300, 164 и 137 мВт/см² соответственно. Разница в пиковой плотности мощности является результатом общего сопротивления ячейки. Авторы [21] подчеркивают, что при использовании мембраны меньшей толщины (N 212) ячейка страдает от низкой кулоновской эффективности, нежели чем при использовании более толстых мембран. С другой стороны, толстые мембраны обеспечивают более высокое удельное сопротивление, что приводит к снижению энергоэффективности в обоих направлениях.

Были предприняты усилия для проверки эффективности улучшения химической стабильности DHBQ путем блокирования незамещенных позиций.

Учитывая перспективность DHBQ, авторы [21] провели виртуальный скрининг модифицированных молекул DHBQ, чтобы выявить потенциальные улучшения и получить представление о химическом пространстве в непосредственной близости от молекулы.

В работе [21] авторы указали наиболее перспективные молекулы для дальнейших исследований в редокс-батареях. Результаты показывают, что реагенты на основе DHBQ являются перспективными для щелочных органических проточных редокс-аккумуляторов. По сравнению с антрахиноновыми реагентами бензохиноны имеют более высокую щелочную растворимость, более низкую молекулярную массу и более низкую стоимость. Однако более низкая молекулярная масса вызывает повышенную проницаемость мембраны и тем самым создает проблемы для развития мембраны.

DHBQ не является достаточно стабильным, чтобы обеспечить срок службы, необходимый для практической реализации.

Исследователи подтвердили гипотезу о том, что нуклеофильная атака гидроксидных ионов на незамещенные атомы углерода арильного кольца DHBQ ответственна за наблюдаемое затухание емкости. Синтезированные производные DHBQ, в которых арильное кольцо полностью замещается различными способами, существенно изменили скорость удержания емкости, а также растворимость и окислительно-восстановительную активность.

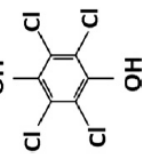
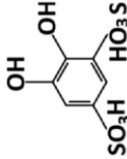
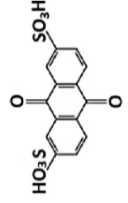
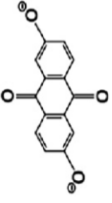
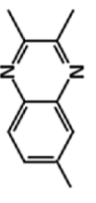
Результаты, полученные в работе [21], указывают на пути дальнейшего повышения производительности и дают реальный шанс использовать щелочные органические RFB на основе бензохинона для обеспечения безопасного, экономичного и надежного стационарного хранения электрической энергии.

В табл. 3 приведены эксплуатационные характеристики некоторых органо-неорга-

Таблица 3 / Table 3

Эксплуатационные параметры и эксплуатационные характеристики органо-неорганических редокс-проточных аккумуляторных систем в водных электролитах [22, 23]

Operating parameters and performance characteristics of the organo-inorganic redox flow battery systems in aqueous electrolytes [22, 23]

Редокс-система	Отрицательный активный материал (в разряженном состоянии)	Положительный активный материал (в разряженном состоянии)	Электролит	Компоненты ячейки	Экспер. НРЦ, В	Эффективность системы, %	Кол-во циклов
Кадмий/хлорбензохинон (кислотная)	Cd^{2+}		1 M $(NH_4)_2SO_4$ + 0.5 M H_2SO_4 ; 0.5 M отрицательных активных веществ	Кадмий, хлоранил/без сепаратора	1.2	Кулоновская: 99 Энергетическая: 82 (10 MA · cm ²)	100
Свинец/бензохинон (кислотная)	PbSO ₄		1 M H_2SO_4 ; 0.25 M положительных активных веществ.	Углеродные войлоки/Nafion 115	1.1	Кулоновская: 99 Энергетическая: 80 (10 MA · cm ²)	10
Антрахинон – бромид (кислотная)		HBr	1 M H_2SO_4 ; 0.1–1 M отрицательный активный материал; 0.5–2.5 M положительный активный материал	Копировальная бумага/Nafion 212	0.86	Кулоновская: 99 (200–500 MA · cm ²)	> 10
Антрахинон – Феррицианид (щелочная)		$Fe(CN)_6^{4-}$	1 M KOH; 0.5 M отрицательный активный материал; 0.4 M положительный активный материал	Копировальная бумага/Nafion 212	1.2	Кулоновская: 99 Энергетическая: 84 (100 MA · cm ²)	100
Хинокалин/Феррицианид (щелочная)		$Fe(CN)_6^{4-}$	0.2 M KOH + 0.067 M KCl + 0.5 M K_2SO_4 ; 0.2 M KOH + 0.5 M K_2SO_4 ; 0.1 M отрицательный активный материал; 0.08 M положительный активный материал	Carbon felts/lithiated Nafion 117	1.4	Кулоновская: 92 Энергетическая: 83 (1.76 MA · cm ²)	200

нических редокс-протонных батарей в водных электролитах [22].

4. ПРОТОЧНЫЕ БАТАРЕИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕДОКС-СИСТЕМ

Как было сказано выше, с органическими редокс-системами возможно разнообразие молекулярных структур, что позволяет настраивать их свойства: группы заместителей могут быть использованы для изменения растворимости в воде, стандартного окислительно-восстановительного потенциала, а также кинетики. Высокая растворимость в воде, хорошо разделенные потенциалы восстановления, практически исключающие расщепление воды, стабильность, безопасность и низкая стоимость в масштабах массового производства – все это послужило созданию и разработке полностью органических редокс-проточных батарей.

В. Yang с соавт. [24] описали органическую окислительно-восстановительную батарею, также известную как ORBAT, в которой водорастворимые органические окислительно-восстановительные пары используются в качестве безопасной, масштабируемой и эффективной системы накопления энергии с потенциалом покрытия расходов Министерства энергетики США в 100 \$/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 частности, исследователи продемонстрировали возможность работы водной окислительно-восстановительной ячейки с обратимыми водорастворимыми органическими окислительно-восстановительными парами на обоих электродах, которые можно заряжать и разряжать несколько раз с высокой фарадеевской эффективностью без каких-либо признаков деградации: ORBAT на основе 1,2-бензохинон-3,5-дисульфоновой кислоты (BQDS) на положительном

электроде с антрахинон-2-сульфоновой кислотой (AQS) или антрахиноном-2, 6-дисульфоновая кислота (AQDS) на отрицательном электроде.

Анализ работы ячейки показал, что для достижения высоких плотностей тока с этими типами редокс-пар решающее значение имеет массоперенос реагентов и продуктов, высокая растворимость реагента/продукта и открытая электродная структура с достаточной площадью поверхности. Поскольку конфигурация ячейки не была оптимизирована, авторы достигли лишь скромного значения плотности мощности 0.025 Вт/см².

Кроме того, Aspuru-Guzik с соавт. [25] опубликовали компьютерные исследования для определения хиноновых соединений, которые были бы полезны в полностью органической окислительно-восстановительной батарее. Хотя некоторые из этих молекул по прогнозам демонстрируют высокие положительные электродные потенциалы, необходимо учитывать их химическую стабильность, растворимость в водных средах и склонность неионизированных форм к пересечению через катионообменную мембрану.

В 2016 г. В. Yang с соавт. [26] описали систему, в которой положительный электрод помещался в раствор 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS), а отрицательный электрод в раствор антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS). В данном исследовании наблюдалось десятикратное увеличение производительности ячейки ORBAT по сравнению с предыдущей работой [24]. В результате были достигнуты плотности тока 200 мА/см² и кулоновская эффективность 100%.

Отделения положительного и отрицательного электрода разделены протонопроводящей полимерной мембраной, как показано на рис. 8. Во время заряда и разряда окислительно-восстановительные пары подвергаются быстрому переносу электронов для сохранения или выделения электрической энергии.

ORBAT не полагается на какие-либо тяжелые металлы, такие как ванадий, хром или цинк, а также избегает использования летучих и легковоспламеняющихся органических растворителей, таких как те, которые используются в литий-ионных батареях. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции не требуют дорогих катализаторов из драгоценных металлов. Имея перспективу удовлетворения требований к производительности и будучи недорогой и безопасной, эта батарея является привлекательным кандидатом для накопления энергии. Однако необходимо удвоить значения плотности мощности, чтобы приблизиться к уровню производительности некоторых коммерческих ванадиевых редокс-батарей.

Все эксперименты проводили с растворами окислительно-восстановительных пар в 1 М H₂SO₄ при 23°C. Два стеклянных контейнера служили резервуарами для растворов окислительно-восстановительных пар. Поток аргона всегда поддерживали над этими растворами, чтобы избежать реакции восстановления окислительно-восстановительных пар с кислородом. Исключение кислорода имеет решающее значение для поддержания стабильной емкости ячейки. Вольт-амперные характеристики ячеек измерялись при различных состояниях заряда.

Авторы обнаружили, что стабильная емкость может быть достигнута примерно после пяти циклов заряда и разряда. Кулоновская эффективность в первом цикле состави-

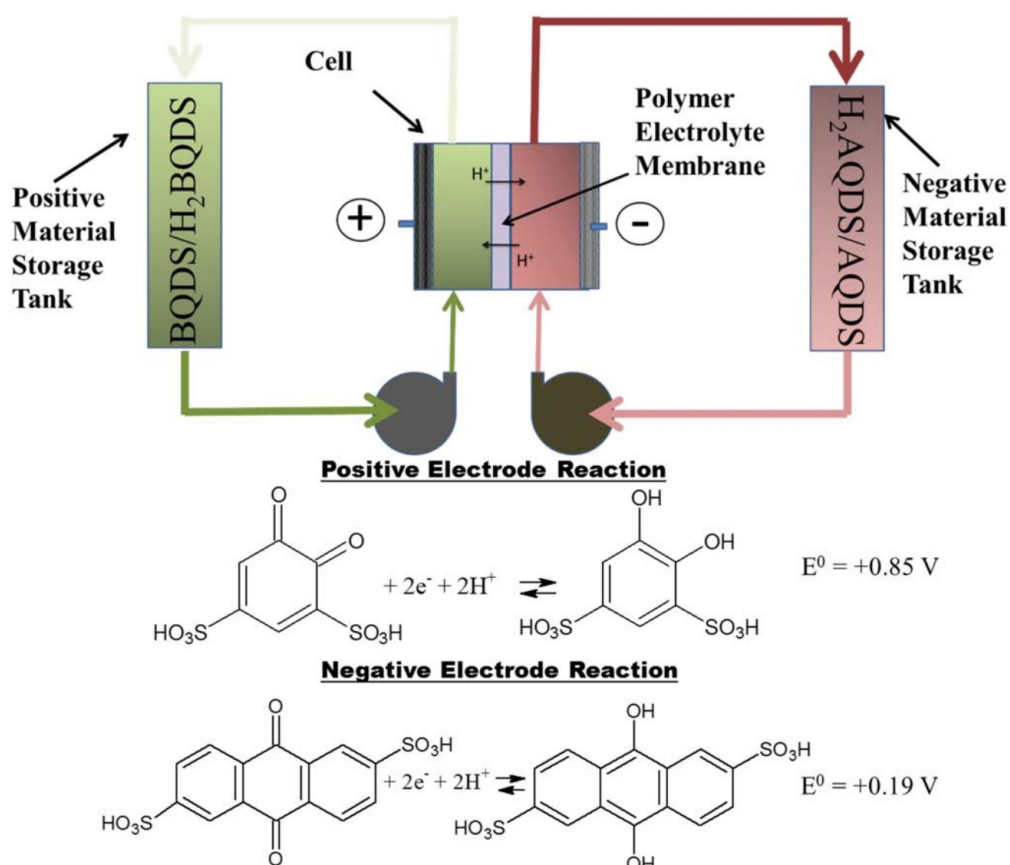


Рис. 8. Схема полностью органической окислительно-восстановительной проточной батареи с использованием водных растворов 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфоновой кислоты (BQDS) на положительном электроде и антрахинон-2,6-дисульфоновой кислоты (AQDS) на отрицательной стороне [24, 26]

Fig. 8. Scheme of an all-organic redox flow battery using aqueous solutions of 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid (BQDS) on the positive electrode and anthraquinone-2,6-disulfonic acid (AQDS) on the negative electrode [24, 26]

ла около 33%. Однако в последующих циклах кулоновская эффективность постепенно приближалась к 100%.

Начальное значение зарядного напряжения элемента до преобразований составляло 0.9 В, и оно уменьшалось до 0.7 В к концу 100 циклов, это позволяет предположить, что химические превращения окислительно-восстановительных активных веществ происходили во время цикла. Электрохимические исследования подтвердили, что BQDS подвергался медленному химическому превращению во время заряда и разряда. Также авторы подтвердили отсутствие кроссовера через мембрану Nafion, что свидетельствует о низкой проницаемости данной мембраны для анионной формы окислительно-восстановительных молекул.

Исследователи также показали, что использование большей площади поверхности электрода и улучшение массопереноса к поверхности электрода привели как минимум к трехкратному увеличению плотности мощности. При этом можно достичь плотности мощности 100 мВт/см² при высокой концентрации реагентов в кислотной форме.

Авторы продемонстрировали возможность многократного циклирования водной окислительно-восстановительной ячейки с обратимыми водорастворимыми органическими окислительно-восстановительными парами (ORBAT), эффективность которого составляет 70% при 100 мА/см² при 100% кулоновской эффективности.

В табл. 4 представлены эксплуатационные характеристики некоторых полностью органических редокс-проточных батарей [22].

Концепция симметричной системы ячеек была предложена в различных аккумуляторных системах из-за ее простоты в конструкции и была продемонстрирована как в неводных проточных батареях [27], так и в батареях с твердыми электродами [28, 29].

Чтобы построить симметричную ячейку, окислительно-восстановительный материал должен иметь не менее трех стабильных степеней окисления. Например,

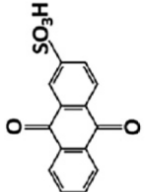
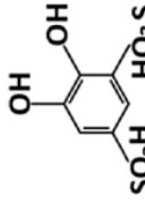
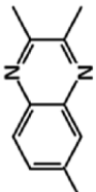
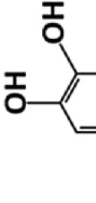
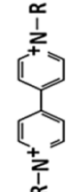
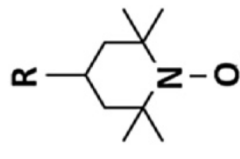
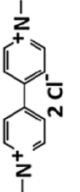
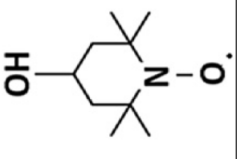
неорганические комплексы металлов имеют несколько степеней окисления [29]. Органические молекулы часто делокализируют заряды в протяженных π -электронных системах, таких как порфирины [30], или имеют биполярные функциональные группы [28], но эти функциональные группы обычно несовместимы с водными системами.

В работе [31] исследователи, мотивированные успехом в разработке материалов с отрицательным электролитом на основе антрахинона для высокопроизводительных водных проточных батарей [16, 32–34], предложили для симметричной проточной ячейки использовать производные антрахинона – ализарин. Ализарин, исторически использовавшийся в качестве природного красителя, в изобилии присутствует в растениях рода марены и был первым природным красителем, синтезированным в промышленных масштабах [35]. В одной молекуле антрахинона существуют три степени окисления (рис. 9). Во время заряда центральное ароматическое кольцо пара-хинона может быть восстановлено до пара-гидрохинона в отрицательном полуэлементе ячейки с образованием конденсированного гидрохинона, а правое ароматическое кольцо орто-гидрохинона может быть окислено до орто-хинона в положительном полуэлементе с образованием конденсированного хинона. И наоборот, во время разряда конденсированный гидрохинон и конденсированный хинон будут электрохимически переходить обратно в ализарин. Следовательно, все эти процессы в твердотельной батарее могут привести к относительно меньшему изменению объема окислительно-восстановительных активных материалов и вызвать меньшее механическое напряжение на электродах в результате минимальных изменений молекулярной структуры.

Чтобы изучить окислительно-восстановительную активность системы, авторами [31] было проведено исследование с помощью циклической вольтамперометрии растворимого ализарина, ализаринсульфоната. Как и ожидалось, окислительно-восстанови-

Таблица 4 / Table 4

 Эксплуатационные параметры и эксплуатационные характеристики полностью органических редокс-проточных батарей [22]
 Operating parameters and performance characteristics of all-organic redox flow batteries [22]

Редокс-система	Отрицательный активный материал (в разряженном состоянии)	Положительный активный материал (в разряженном состоянии)	Электролит	Компоненты ячейки	Экспер. НРЦ, В	Эффективность системы, %	Кол-во циклов
Антрахинон/бензохинон (кислотная)			1 M H ₂ SO ₄ ; 0.2 M активных материалов	Копировальная бумага/ Nafion 117	0.76	Кулоновская: > 95% (8–10 mA·cm ²)	> 12
Хинокалин/бензохинон (щелочно-кислотная)			0.2 M KOH + + 0.067 M KCl + + 0.5 M K ₂ SO ₄ ; 0.4 M H ₂ SO ₄ + + 0.5 M K ₂ SO ₄ ; 0.1 M активных материалов	Углеродный войлок/ литированного Nafion 117	1.4–1.5	Кулоновская: > 70% (0.35 mA·cm ²)	> 10
Виологен на полимерной основе/TEMPO (нейтральная)			2 M NaCl; 15 мл отрицательных активных веществ; 10 мл положительных активных веществ	Углеродные войлоки/ диализная мембрана на основе целлюлозы	1.1	Кулоновская: 99 Энергетическая: >75 (20–40 mA·cm ²)	10
Метилвиологен/гидрокси-TEMPO (нейтральная)			1 M NaCl; 0.1 M активных веществ	Углеродные войлоки/ Seletemion	1.25	Кулоновская: 99 Энергетическая: 45–82 (20–100 mA·cm ²)	100

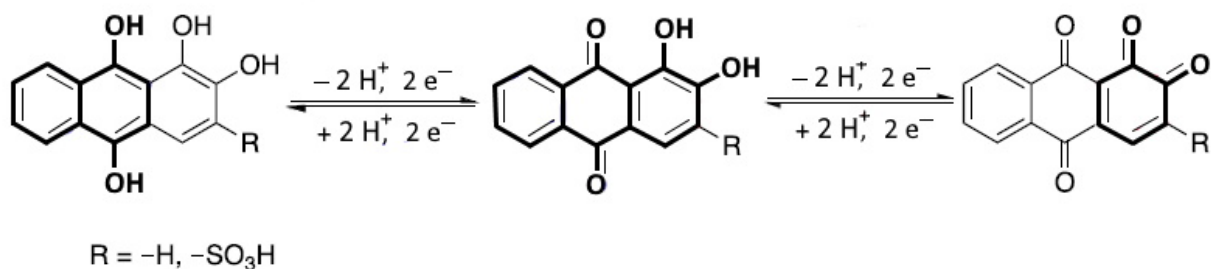


Рис. 9. Ализарин (в центре) принимает два электрона и два протона для полного восстановления (слева) или отдает два электрона и два протона для полного окисления (справа) в окислительно-восстановительных реакциях [31]

Fig. 9. Alizarin (in the center) accepting two electrons and two protons to become fully reduced (on the left), or donating two electrons and two protons to become fully oxidized (on the right) in redox reactions [31]

тельная пара с низким потенциалом показала превосходную окислительно-восстановительную активность около 0.0 В относительно стандартного водородного электрода, однако для высокопотенциальной окислительно-восстановительной пары не наблюдалось никакого сигнала восстановления, но был показан аномально высокий пик окисления (рис. 10, *a*). Такое поведение не было специфическим для ализарина, оно также наблюдалось для других конденсированных хинонов, включая хинизарин и другие производные конденсированного хинона.

В предыдущей работе Carretero-Gonzalez с соавт. [36] обнаружили, что обратимые циклические вольтамперограммы при высоком потенциале могут быть получены на рабочем электроде с микрополостями, заполненными ализарином и частицами углерода, но было неясно, чем вызвано различие в наблюдаемом окислительно-восстановительном поведении. Чтобы выяснить, является ли продукт окисления стабильным, авторы химически синтезировали окисленный ализарин (конденсированный хинон) и обнаружили, что он стабилен в водном растворе. В ализаринсульфонате только при высоких скоростях сканирования вольтамперограмм (> 5 В/с) появился пик восстановления при высоких потенциалах, который стал более симметричным с его пиком окисления. Это указывает на то, что окисленная форма, по-

видимому, стабилизируется только в твердом состоянии (как адсорбат или нерастворимое твердое вещество) (рис. 11). Была выдвинута гипотеза, что ализарин подвергается двум отдельным одноэлектронным процессам во время окисления, и в растворе промежуточный радикал может диффундировать и вызывать последующую деградацию, прежде чем он окислится до стабильной формы тетраона [37].

Таким образом, повышение электрохимической обратимости при высоком потенциале возможно при улучшении кинетики переноса электрона в процессе окисления за счет поддержания тесного контакта между молекулами ализарина и токопроводящим материалом. Действительно, когда сульфонат ализарина был предварительно адсорбирован на копировальную бумагу и использован непосредственно в качестве рабочего электрода, обратимый окислительно-восстановительный процесс наблюдался для части молекулы с высоким потенциалом даже при значительном понижении скорости сканирования потенциала до 10 мВ/с (см. рис. 10, *a*). Повышение скорости передачи электронов позволяет быстро завершить двухэлектронный перенос между углеродным электродом и адсорбированным сульфонатом ализарина. Таким образом, адсорбированный сульфонат ализарина показывает два набора обратимых

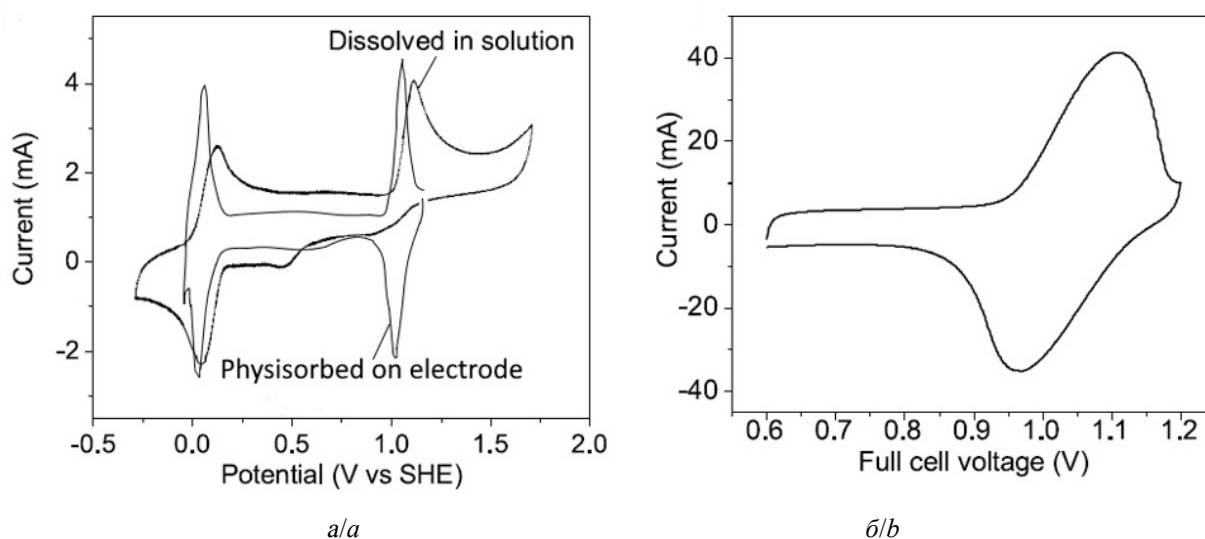


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы ализаринсульфоната ($R = \text{SO}_3^-$), растворенного в растворе 1 М H_2SO_4 и адсорбированного на электроде из углеродной бумаги (скорость сканирования 10 мВ/с). Положительный ток – окислительный. Диапазон сканирования составляет от -0.25 до 1.75 В относительно стандартного водородного электрода (SHE) для ализаринсульфоната, растворенного в 1 М H_2SO_4 , и от -0.05 до 1.20 В относительно стандартного водородного электрода для ализаринсульфоната, адсорбированного на электроде (а). Циклическая вольтамперограмма для полной симметричной ячейки на гибкой углеродной ткани [31] (б)

Fig. 10. Cyclic voltammograms of alizarin sulfonate ($R = \text{SO}_3^-$) dissolved in the solution 1 М H_2SO_4 and physisorbed on a carbon paper electrode (scan rate: 10 мВ/с). Positive current is oxidative. The scanning range is from -0.25 to 1.75 V with reference to the standard hydrogen electrode (SHE) for alizarin sulfonate dissolved in solution 1 М H_2SO_4 , and -0.05 to 1.20 V with reference to the standard hydrogen electrode for alizarin sulfonate physisorbed on electrode (a). Cyclic voltammogram for full symmetric cell on the flexible carbon cloth [31] (b)

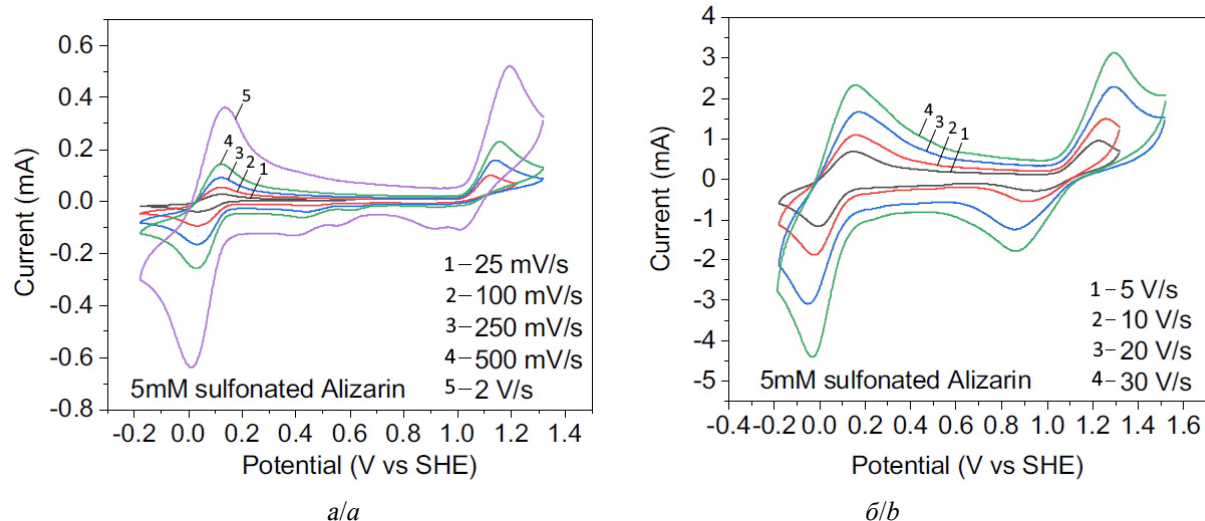


Рис. 11. Кривые циклической вольтамперометрии 5 мМ сульфированного ализарина в 1 М H_2SO_4 при разных скоростях сканирования (а, б): 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 2 В/с (а), 5, 10, 20 и 30 В/с (б). (Потенциалы представлены относительно стандартного водородного электрода (SHE)) [31]

Fig. 11. Cyclic voltammetry curves of 5 мМ sulfonated alizarin in 1 М H_2SO_4 at different scan rates (a, b): 0.025, 0.1, 0.25, 0.5, 2 V/s (a); 5, 10, 20, and 30 V/s (b). (Potentials are presented with reference to the standard hydrogen electrode (SHE)) [31]

и симметричных окислительно-восстановительных пиков при 0.0 и 1.0 В.

Разница потенциалов дает возможность построить твердотельную батарею на 1 В в пределах термодинамической стабильности воды 1.23 В. Кроме того, авторами установлено, что солубилизирующие группы, которые обычно присоединяются к хинонам для улучшения растворимости в проточных батареях, не имеют отношения к наблюдаемому поведению, а нефункционализированный, нерастворимый ализарин показал такое же поведение при адсорбции на копировальной бумаге (рис. 12).

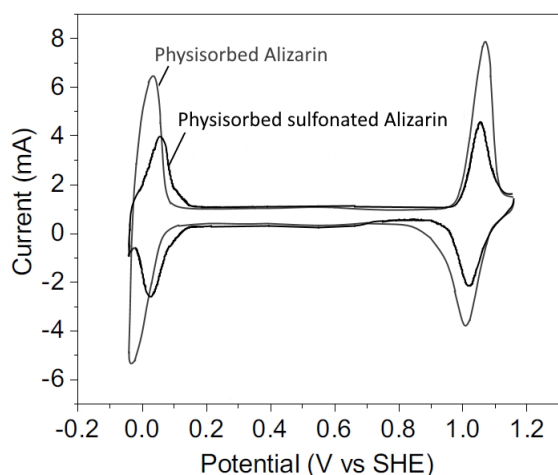


Рис. 12. Кривые циклической вольтамперометрии адсорбированного ализарина и сульфоната ализарина в 1 М H_2SO_4 . Скорость сканирования 10 мВ/с [31]

Fig. 12. Cyclic voltammety curves of adsorbed alizarin and alizarin sulfonate in 1 M H_2SO_4 (scan rate of 10 mV/s) [31]

В качестве доказательства концепции симметричной окислительно-восстановительной пары хинона был собран псевдоконденсатор с использованием двух листов гибкой углеродной ткани с большой площадью поверхности (ткань с активированным углем Spectracarb 2225 тип 900) с адсорбированным ализарином. Полное напряжение ячейки составляло 1.04 В при 50% заряда (см. рис. 10, б). Этот гибкий симметричный псевдоконденсатор на водной основе хинона успешно прошел 200 последовательных циклов полного заряда-разряда.

С целью увеличения практически полезной плотности энергии коммерческий порошок ализарина измельчали в шаровой мельнице и наносили на поверхность углеродной ткани. Такая предварительная операция позволяла улучшить контакт между окислительно-восстановительным активным материалом и электропроводящим материалом в псевдоконденсаторе. Собранная симметричная ячейка, в которой положительный и отрицательный электроды были разделены гидрофильной пористой мембраной (PP 3401 с покрытием Celgard) и погружены в 1 М сернокислый электролит, показала среднее напряжение 1 В и доступную при токе разряда 10С удельную емкость 81.5 мА·ч/г, которая основана на общем количестве ализарина на обоих электродах и составляет 73.0% от теоретического значения.

Электрохимические характеристики симметричной ализариновой ячейки были дополнительно оценены. На рис. 13, а показаны удельные емкости и профили напряжения при различных значениях тока. При том же количестве активного материала ализарина на обоих электродах разрядная емкость составляла 81.5, 60.5, 51.5 и 42.5 мА·ч/г, а напряжения разряда в средней точке составляли 1.00, 0.95, 0.87 и 0.74 В при циклическом включении элемента при токах 10С, 20С, 50С и 100С соответственно. Перенапряжение увеличивается, а емкость уменьшается с увеличением плотности тока.

На рис. 13, б показаны результаты циклирования симметричной полной ячейки на основе ализарина при токе 10С. Этот неоптимизированный элемент сохранил 47% своей начальной емкости после 100 циклов полного заряда и разряда, а кулоновский КПД стабилизировался на уровне 95%. Чтобы получить представление о потере емкости полной ячейки, эффективность циклирования каждого электрода оценивалась независимо относительно электрода сравнения. Было установлено, что емкость катода уменьшается с гораздо большей ско-

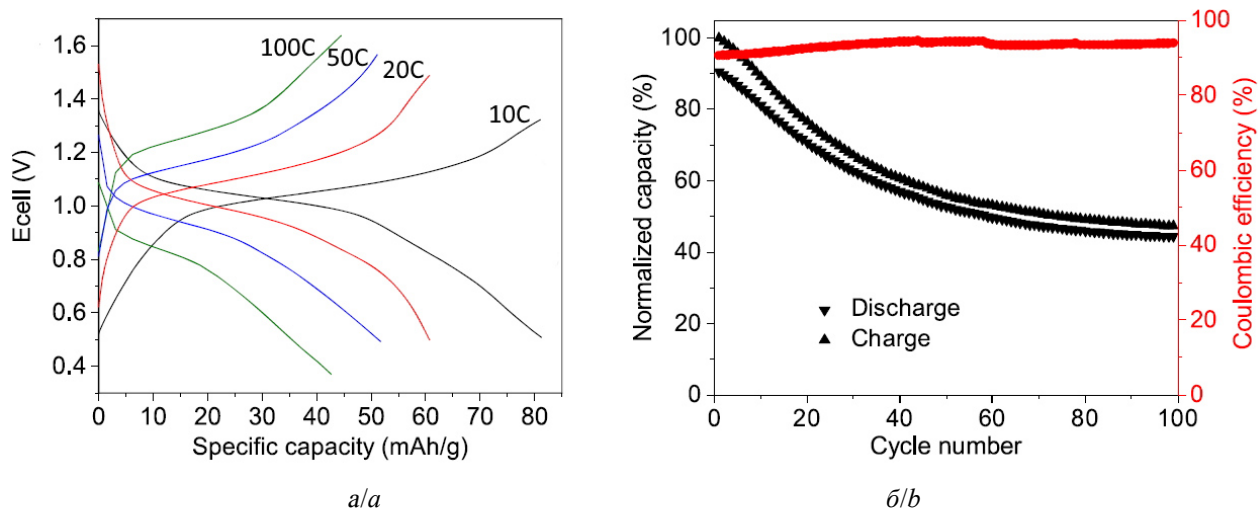


Рис. 13. Характеристики симметричной ализариновой ячейки: *a* – скоростная характеристика симметричного ализаринового элемента при 10, 20, 50 и 100С, удельная емкость основана на общем количестве активного материала ализарина на обоих электродах (223.3 мА/г при 1С); *b* – циклическая стабильность ализариновой ячейки при 10С [31]

Fig. 13. Characteristics of a symmetric Alizarin cell: *a* – the rate performance of the symmetric alizarin cell at 10, 20, 50, and 100C, the specific capacity is based on the total quantity of alizarin active material on both electrodes (223.3 mA/g at 1C); *b* – cycling stability of the alizarin cell at 10C [31]

ростью, чем емкость анода, при циклировании током 10С.

Таким образом, разработан и испытан твердотельный симметричный редокс-элемент на основе ализарина с напряжением 1.04 В и удельной емкостью 163 мА·ч/г при разряде током 10С. Симметричный элемент на основе ализарина сохраняет 45% своей емкости после 100 циклов со 100%-ным разрядом. Разработанная безметалловая батарея потенциально безвредна для окружающей среды. Естественное изобилие и дешевый коммерческий источник электродных материалов обещают низкую стоимость при производстве в больших масштабах. Новый химический состав и простая конструкция ячейки обеспечивают новую платформу для будущей оптимизации, которая может обеспечить существенное снижение затрат и быстрое инженерное развитие. Дальнейшая оптимизация конденсированных хинонов с улучшенным окислительно-восстановительным потенциалом и стабильностью, а также конструктивное усовершенствование

ячеек могут дополнительно улучшить характеристики батареи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конструкция редокс-проточных батарей обеспечивает значительное преимущество перед твердотельными аккумуляторными батареями за счет разделения энергии и выходной мощности: первая определяется размером бака и концентрацией электролита, вторая – площадью электрода.

В обзоре проведен анализ литературных источников, в которых представлены недавние исследования и разработки в области современных органических редокс-проточных батарей и оценены их преимущества и недостатки по сравнению с ванадиевыми батареями, а также показаны перспективы их дальнейшего развития.

Водные органические окислительно-восстановительные батареи используют водорастворимые органические и металлоорганические окислительно-восстановительные молекулы, состоящие только из доступ-

ных органических соединений. В основном это производные хинона, антрахинона и ализарина. 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.

Помимо этого органический подход освобождает окислительно-восстановительную химию от ограничений, связанных с небольшим числом элементарных окислительно-восстановительных пар неорганической природы, которые реально могут быть использованы в проточных редокс-батареях.

Пока органические проточные редокс-батареи все же уступают ванадиевым и другим неорганическим батареям по своим эксплуатационным параметрам. Это сдерживает их развитие в промышленном масштабе. Но результаты, которые продемонстрированы в настоящем обзоре, допускают их дальнейшее усовершенствование и возможную в будущем коммерциализацию.

Гибридные батареи, где используются органические и неорганические матери-

алы, показали довольно хорошие результаты и вполне могут заменить в ближайшей перспективе неорганические редокс-батареи. Оптимизация технических и эксплуатационных параметров, таких как конструкция электрода, мембранный сепаратор, должна привести к значительному улучшению производительности и способствовать достижению высокой плотности мощности.

Перспективным направлением в разработке проточных батарей на основе органических редокс-систем является концепция симметричных батарей, в которых окислительно-восстановительный материал принимает участие как на отрицательном электроде (окисляется), так и на положительном электроде (восстанавливается). Эта методология позволяет создавать твердотельные симметричные редокс-батареи для накопления электроэнергии. Использование же органических веществ в симметричном элементе расширяет ресурсы недорогих окислительно-восстановительных материалов для водных аккумуляторных батарей, а простая конструкция элемента позволит в будущем оптимизировать работу в направлении безопасной, дешевой, легкой и гибкой электроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Obama B.* The irreversible momentum of clean energy // *Science*. 2017. Vol. 355. P. 126–129.
2. *Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J.* A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst // *Energy Environ.* 2012. Vol. 5. P. 8690–8698.
3. *Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M.* Progress in Flow Battery Research and Development // *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158, № 8. P. 55–79.
4. *Zhou L., Zhao T. S., An L., Zeng Y. K., Zhu X. B.* Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane // *Applied Energy*. 2016. Vol. 180, № 15. P. 353–359.
5. *Zeng Y. H., Zhao T. S., Zhou X. L., Zeng L., Wei L.* The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries // *Applied Energy*. 2016. Vol. 182, № 15. P. 204–209.
6. *Yang J. H., Yang H. S., Ra H. W., Shim J., Jeon J.* Effect of a surface active agent on performance of zinc / bromine redox flow batteries : Improvement in current efficiency and system stability // *Journal of Power Sources*. 2015. Vol. 275. P. 294–297.
7. *Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R. G., Fane A. G., Green M. A.* New All Vanadium Redox Flow Cell // *Journal of the Electrochemical Society*. 1986. Vol. 133, № 5. P. 1057.
8. *Rychcik M., Skyllas-Kazacos M.* Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery // *Journal of Power Sources*. 1988. Vol. 22. P. 59–67.
9. *Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M.* Vanadium redox cell electrolyte optimization studies // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990. Vol. 20. P. 463–467.
10. *Kazacos M., Skyllas-Kazacos M.* Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All Vanadium Redox Cell // *Journal of the Electrochemical Society*. 1989. Vol. 136, № 9. P. 2759–2760.
11. *Shah A. A., Al-Fetlawi H., Walsh F. C.* Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium

- redox flow battery // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3192–3205.
12. Zeng Y. K., Zhao T. S., Zhou X. L., Zou J., Ren Y. H. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of ironchromium redox flow batteries // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 352. P. 77–82.
13. Leung P., Li X., Ponce de León C., Berlouis L., John Low C. T., Walsh F. C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2, № 27. P. 10125–10156.
14. Wu M. C., Zhao T. S., Wei L., Jiang H. R., Zhang R. H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries // *Journal of Power Sources*. 2018. Vol. 384. P. 232–239.
15. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials // *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, IEEE Publication*. 2009. Vol. 13. P. 24–26.
16. Huskinson B., Marshak M. P., Aziz M. J., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery // *LETTER*. 2014. Vol. 505, № 7482. P. 195–198.
17. Perry M. L., Darling R. M., Zaffou R. High Power Density Redox Flow Battery Cells // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 53, № 7. P. 7–16.
18. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide // *Free Radical Biology & Medicine*. 2010. Vol. 49, № 6. P. 919–962.
19. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 1. P. 5010–5019.
20. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery // *Science*. 2015. Vol. 349, № 6255. P. 1529–1532.
21. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy // *Science Advances News*. 2017. Vol. 8, № 8. P. 8–17.
22. Leung P., Shah A. A., Sanz L., Flox C., Morante J. R., Xu Q., Mohamed M. R. Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 360. P. 243–283.
23. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120, № 14. P. 6467–6489.
24. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples // *Journal of the Electrochemical Society*. 2014. Vol. 161, № 9. P. 1371–1380.
25. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow // *Chemical Science*. 2015. Vol. 6. P. 885–893.
26. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 7. P. 1442–1449.
27. Potash R. A., McKone J. R., Conte S., Abreuña H. D. On the benefits of a symmetric redox flow battery // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163, № 3. P. 338–344.
28. Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H. *p*- and *n*-Type bipolar redox-active radical polymer: Toward totally organic polymer-based rechargeable devices with variable configuration // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, № 6. P. 751–754.
29. Gao H., Goodenough J. B. An aqueous symmetric sodium-ion battery with NASICON-structured Na₃MnTi(PO₄)₃ // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 128, № 41. P. 12960–12964.
30. Ma T., Pan Z., Miao L., Chen C., Han M., Shang Z., Chen J. Porphyrin-based symmetric redox-flow batteries towards coldclimate energy storage // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 130, № 12. P. 3212–3216.
31. Tong L., Jing Y., Gordon R., Aziz M. J. Symmetric All-Quinone Aqueous Battery // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. Vol. 2. P. 4016–4021.
32. Ji Y., Goulet M.-A., Pollack D. A., Kwabi D. G., Jin S., Porcellinis D., Kerr E. F., Gordon R. G., Aziz M. J. A phosphonatefunctionalized quinone redox flow battery at near-neutral pH with record capacity retention rate // *Advanced Energy Materials*. 2019. Vol. 9, № 12. P. 1900039.
33. Gerhardt M. R., Tong L., Gómez-Bombarelli R., Chen Q., Marshak M. P., Galvin C. J., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Anthraquinone derivatives in aqueous flow batteries // *Advanced Energy Materials*. 2017. Vol. 7, № 8. P. 1601488.
34. Kwabi D. G., Lin K., Ji Y., Kerr E. F., Goulet M.-A., De Porcellinis D., Tabor D. P., Pollack D. A., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Alkaline quinone flow battery with long lifetime at pH 12 // *Joule*. 2018. Vol. 2, № 9. P. 1894–1906.
35. Bien H. S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. Vol. 3. P. 514–573.
36. Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Armand M. Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes // *Energy & Environmental Science*. 2016. Vol. 9, № 11. P. 3521–3530.
37. Yamamoto N., Kubozono T., Kinoshita Y. Mechanism for oxidative decomposition of anthraquinone dye with hydrogen peroxide // *Journal of Oleo Science*. 2011. Vol. 50, № 6. P. 507–513.

REFERENCES

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129.
2. Huskinson B., Rugolo J., Mondal S. K., Aziz M. J. A high power density, high efficiency hydrogen–chlorine regenerative fuel cell with a low precious metal content catalyst. *Energy Environ*, 2012, vol. 5, pp. 8690–8698.
3. Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F. S., Saleem M. Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, no. 8, pp. 55–79.
4. Zhou L., Zhao T. S., An L., Zeng Y. K., Zhu X. B. Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane. *Applied Energy*, 2016, vol. 180, no. 15, pp. 353–359.
5. Zeng Y. H., Zhao T. S., Zhou X. L., Zeng L., Wei L. The effects of design parameters on the charge-discharge performance of iron-chromium redox flow batteries. *Applied Energy*, 2016, vol. 182, no. 15, pp. 204–209.
6. Yang J. H., Yang H. S., Ra H. W., Shim J., Jeon J. Effect of a surface active agent on performance of zinc / bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 294–297.
7. Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R. G., Fane A. G., Green M. A. New All Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, vol. 133, no. 5, pp. 1057.
8. Rychcik M., Skyllas-Kazacos M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 1988, vol. 22, pp. 59–67.
9. Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, vol. 20, pp. 463–467.
10. Kazacos M., Skyllas-Kazacos M. Performance Characteristics of Carbon Plastic Electrodes in the All Vanadium Redox Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, vol. 136, no. 9, pp. 2759–2760.
11. Shah A. A., Al-Fetlawi H., Walsh F. C. Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3192–3205.
12. Zeng Y. K., Zhao T. S., Zhou X. L., Zou J., Ren Y. H. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of ironchromium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 352, pp. 77–82.
13. Leung P., Li X., Ponce de León C., Berlouis L., John Low C. T., Walsh F. C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, no. 27, pp. 10125–10156.
14. Wu M. C., Zhao T. S., Wei L., Jiang H. R., Zhang R. H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, vol. 384, pp. 232–239.
15. Xu Y., Wen Y., Chenga J., Yanga Y., Xie Z., Cao G. Novel organic redox flow batteries using soluble quinonoid compounds as positive materials. *Non-Grid-Connected Wind Power and Energy Conference, IEEE Publication*, 2009, vol. 13, pp. 24–26.
16. Huskinson B., Marshak M. P., Aziz M. J., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *LETTER*, 2014, vol. 505, no. 7482, pp. 195–198.
17. Perry M. L., Darling R. M., Zaffou R. High Power Density Redox Flow Battery Cells. *ECS Transactions*, 2013, vol. 53, no. 7, pp. 7–16.
18. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. *Free Radical Biology & Medicine*, 2010, vol. 49, no. 6, pp. 919–962.
19. Chen Q., Gerhardt M., Hartle L., Aziz M. J. A Quinone-bromide Flow Battery with 1 W/cm² Power Density. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 1, pp. 5010–5019.
20. Lin K., Chen Q., Gerhardt M., Tong L., Kim S., Eisenach L., Valle A. Alkaline quinone flow battery. *Science*, 2015, vol. 349, no. 6255, pp. 1529–1532.
21. Yang Z., Tong L., Tabor D., Beh E., Goulet M., Aziz M., Gordon R. Alkaline Benzoquinone Aqueous Flow Battery for Large-Scale Storage of Electrical Energy. *Science Advances News*, 2017, vol. 8, no. 8, pp. 8–17.
22. Leung P., Shah A. A., Sanz L., Flox C., Morante J. R., Xu Q., Mohamed M. R. Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 360, pp. 243–283.
23. Kwabi D. G., Ji Y., Aziz M. J. Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 2020, vol. 120, no. 14, pp. 6467–6489.
24. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Wang F., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 9, pp. 1371–1380.
25. Aspuru-Guzik A., Er S., Suh C., Marshak M., Aspuru-Guzik A. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow. *Chemical Science*, 2015, vol. 6, pp. 885–893.
26. Yang B., Hooper-Burkhardt L. E., Krishnamoorthy S., Murali A., Surya Prakash G. K., Narayanan S. R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 7, pp. 1442–1449.

27. Potash R. A., McKone J. R., Conte S., Abruña H. D. On the benefits of a symmetric redox flow battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. 338–344.
28. Suga T., Sugita S., Ohshiro H., Oyaizu K., Nishide H. *p*- and *n*-Type bipolar redox-active radical polymer: Toward totally organic polymer-based rechargeable devices with variable configuration. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 6, pp. 751–754.
29. Gao H., Goodenough J. B. An aqueous symmetric sodium-ion battery with NASICON-structured $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 128, no. 41, pp. 12960–12964.
30. Ma T., Pan Z., Miao L., Chen C., Han M., Shang Z., Chen J. Porphyrin-based symmetric redox-flow batteries towards coldclimate energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, vol. 130, no. 12, pp. 3212–3216.
31. Tong L., Jing Y., Gordon R., Aziz M. J. Symmetric All-Quinone Aqueous Battery. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, vol. 2, pp. 4016–4021.
32. Ji Y., Goulet M.-A., Pollack D. A., Kwabi D. G., Jin S., Porcellinis D., Kerr E. F., Gordon R. G., Aziz M. J. A phosphonatefunctionalized quinone redox flow battery at near-neutral pH with record capacity retention rate. *Advanced Energy Materials*, 2019, vol. 9, no. 12, pp. 1900039.
33. Gerhardt M. R., Tong L., Gómez-Bombarelli R., Chen Q., Marshak M. P., Galvin C. J., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Anthraquinone derivatives in aqueous flow batteries. *Advanced Energy Materials*, 2017, vol. 7, no. 8, pp. 1601488.
34. Kwabi D. G., Lin K., Ji Y., Kerr E. F., Goulet M.-A., De Porcellinis D., Tabor D. P., Pollack D. A., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. Alkaline quinone flow battery with long lifetime at pH 12. *Joule*, 2018, vol. 2, no. 9, pp. 1894–1906.
35. Bien H. S., Stawitz J., Wunderlich K. Anthraquinone Dyes and Intermediates. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012, vol. 3, pp. 514–573.
36. Carretero-González J., Castillo-Martínez E., Armand M. Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes. *Energy & Environmental Science*, 2016, vol. 9, no. 11, pp. 3521–3530.
37. Yamamoto N., Kubozono T., Kinoshita Y. Mechanism for oxidative decomposition of anthraquinone dye with hydrogen peroxide. *Journal of Oleo Science*, 2011, vol. 50, no. 6, pp. 507–513.

Поступила в редакцию 25.02.2021 / После рецензирования 25.03.2021 / Принята 15.04.2012
Received 25.02.2021 / Revised 25.03.2021 / Accepted: 15.04.2012