

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

Научная статья
УДК 544.6.076.32

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИНОНОВ, АНТРАХИНОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РЕДОКС-СИСТЕМ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ БАТАРЕЙ

И. А. Казаринов¹✉, Д. Е. Воронков¹, М. В. Годяева¹, В. В. Олискевич²,
П. Г. Никоноров², Н. М. Талаловская², А. Ю. Абрамов²

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, Саратов, ул. Б. Садовая, д. 239

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

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

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

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

Никоноров Петр Геннадьевич, кандидат химических наук, начальник лаборатории химической физики, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

Талаловская Наталья Михайловна, управляющий директор, man.dir@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

Абрамов Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, начальник отдела, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

Аннотация. Практический интерес к проточным редокс-батареям 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, более дешевая.

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов и антрахинонов как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии. Основными преимуществами органических редокс-систем являются следующие: масштабируемость; кинетические преимущества перед используемыми редокс-системами на основе неорганических веществ; перестраиваемость – широкая возможность изменения электрохимических и химических свойств путем введения различных функциональных групп в органические молекулы; экологическая безопасность.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения некоторых перспективных органических систем на основе хинона, антрахинона и их аналогов для использования в качестве редокс-систем проточных батарей.

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

Для цитирования: Казаринов И. А., Воронков Д. Е., Годяева М. В., Олискевич В. В., Никоноров П. Г., Талаловская Н. М., Абрамов А. Ю. Электрохимические свойства хинонов, антрахинонов и их производных – потенциальных редокс-систем для проточных батарей // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 177–190. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

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

Article

Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries

**I. A. Kazarinov¹✉, D. E. Voronkov¹, M. V. Godyaeva¹, V. V. Olishevich², P. G. Nikonorov²,
N. M. Talalovskaya², A. Yu. Abramov²**

¹*Saratov State University*

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²*Research Institute of Organic, Inorganic Chemistry Technologies and Biotechnology
239 B. Sadovaya St., Saratov 410005, Russia*

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

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

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

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

Peter G. Nikonorov, nikonorovpg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3707-0136>

Natalia M. Talalovskaya, man.dir@sarnii.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0619-470X>

Aleksandr Yu. Abramov, AbramovAY85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5783-3543>

Abstract. Practical interest in redox flow batteries has arisen in recent decades as a result of intensive development in the field of alternative energy (such as solar and wind) and the control of peak loads in industrial electrical networks. It turned out that large-scale energy storage systems used to compensate fluctuations in the process of solar and wind generation of energy in the production of electric vehicles and power supply systems for large households, are more profitable when working on redox flow batteries. Firstly, they are easy to scale, and secondly, the energy stored in such batteries is cheaper.

In recent years, the interest of researchers in the redox behavior of simple and substituted quinones and anthraquinones used as potential components of electrochemical energy storage systems has grown significantly. The main advantages of organic redox systems are scalability, kinetic advantages over the used redox systems based on inorganic substances, reconstructability (a wide possibility of changing electrochemical and chemical properties by introducing various functional groups into organic molecules) and environmental safety.

Therefore, in this work, the electrochemical behavior of some promising organic systems based on quinone, anthraquinone and their analogs to be used as redox systems of flow batteries was studied using the method of cyclic voltammetry.

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

For citation: Kazarinov I. A., Voronkov D. E., Godyaeva M. V., Olishevich V. V., Nikonorov P. G., Talalovskaya N. M., Abramov A. Yu. Electrochemical properties of quinones, anthraquinones and their derivatives – potential redox-systems for flow batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 177–190 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-177-190>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International 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% [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.

Редокс-проточные батареи (redox-flow battery) (RFB) появились в качестве основных кандидатов для накопления энергии в средних и крупных масштабах [2]. По-

сколькx 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 [2].

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 [3].

В последние годы значительно вырос интерес исследователей к редокс-поведению простых и замещенных хинонов и антрахинонов как потенциальных компонентов электрохимических систем для хранения энергии [4–9].

Использование хинонов и антрахинонов в органических проточных редокс-батареях имеет 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, электрод на основе органических редокс-систем допускает более высокие зарядные напряжения, подавляя неблагоприятные реакции расщепления воды. В-третьих, стабильность. Наконец, перестраиваемость: потенциал восстановления и растворимость хинонов могут быть дополнительно оптимизированы путем введения функциональных групп, таких как $-OH$ [5, 7, 8] или $-SO_3$ [10–12].

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

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись следующие органические вещества: гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$), натриевая соль гидроксихинонсульфоновой кислоты, антрахинон, натриевая соль антрахинон-2-сульфоновой кислоты. Все исследуемые вещества были квалификации «ч.д.а.».

При проведении экспериментов использовались различные концентрации органических веществ, которые приготавливались растворением навесок веществ в растворе серной кислоты. Электрохимические измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке в инертной атмосфере аргона (марки А) при постоянном перемешивании электролита.

В качестве рабочих электродов использовались гладкие графитовые электроды, изготовленные из графита марки ГМЗ ТУ 48-20-90-82 (ООО «Графит Сервис»). Площадь электродов составляла 2 см^2 . Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхности электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости, промывании раствором горячей серной кислоты (1 : 1) и дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся там после предыдущего эксперимента.

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 Луггина.

Отсек вспомогательного электрода отделялся от рабочего отсека фильтром Шотта. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение хинонов

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в растворе 1 М H₂SO₄, содержащем 0.1 М гидрохинона при различных скоростях развертки потенциала. Видно, что в области потенциалов от -0.3 до 0.4 В присутствует один двухэлектронный пик анодного тока. Область потенциалов максимума тока и величина этого тока зависят от скорости развертки

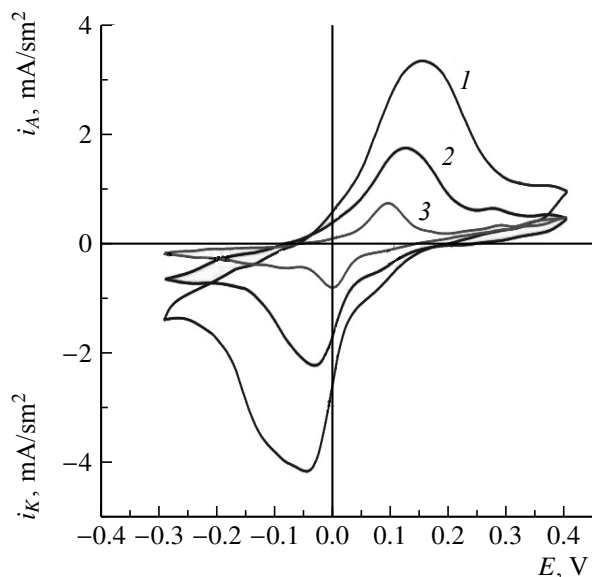
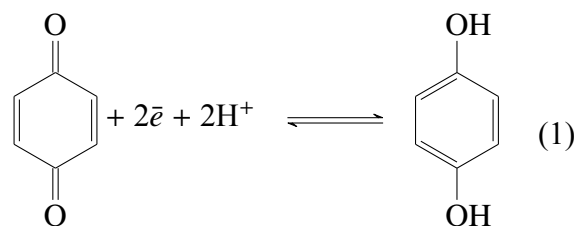


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H₂SO₄ на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала, мВ·с⁻¹: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H₂SO₄ on a graphite electrode at different potential sweep rates, mV·s⁻¹: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

потенциала. Аналогичная картина наблюдается и на обратном ходе развертки потенциала: область потенциалов максимума катодного тока и его величина также зависят от скорости развертки потенциала.

Появление анодного пика связано с процессом окисления гидрохинона на электроде, а появление катодного пика – с его восстановлением по реакции



Ниже представлены зависимости плотности токов максимума процесса восстановления хинона и окисления гидрохинона на графитовом электроде от корня квадратного из скорости развертки потенциала (рис. 2).

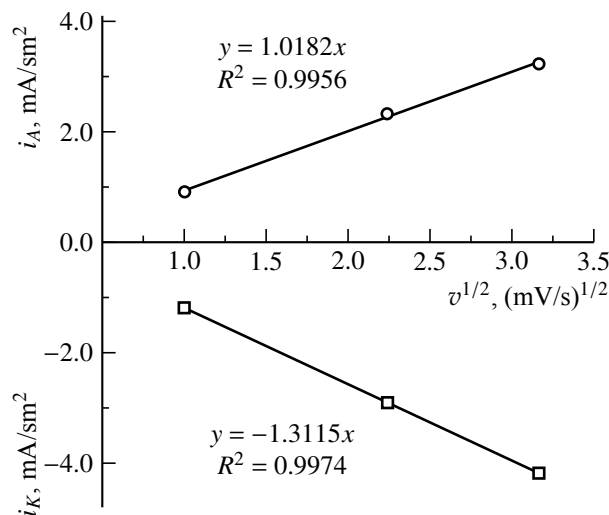


Рис. 2. Зависимость плотности токов максимума анодного окисления и катодного восстановления 0.1 М раствора гидрохинона в 1 М H₂SO₄ на графитовом электроде от корня квадратного из скорости развертки потенциала

Fig. 2. The dependence of the current density of the maximum anodic oxidation and cathodic reduction of a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H₂SO₄ on a graphite electrode on the square root of the potential sweep rate

Величина тока максимума для обратимой системы описывается уравнением Рэндлса – Шевчика:

$$i_p = k \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C^0 \cdot v^{1/2}, \quad (2)$$

где i_{\max} – плотность тока пика, A/m^2 ; k – константа Рэндлса – Шевчика; n – число электронов; D – коэффициент диффузии, m^2/c ; C – концентрация электрохимически активных частиц в объёме раствора, mol/m^3 ; v – скорость развёртки потенциала, V/c .

Как видно из рис. 2, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между плотностью максимума тока и корнем квадратным из скорости развёртки потенциала. В соответствии с уравнением (2) представленные $i, v^{1/2}$ -кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, которые проходят через начало координат, что свидетельствует о диффузионной природе процессов.

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H_2SO_4 при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–5-м циклах. В табл. 1 приведены результаты интегри-

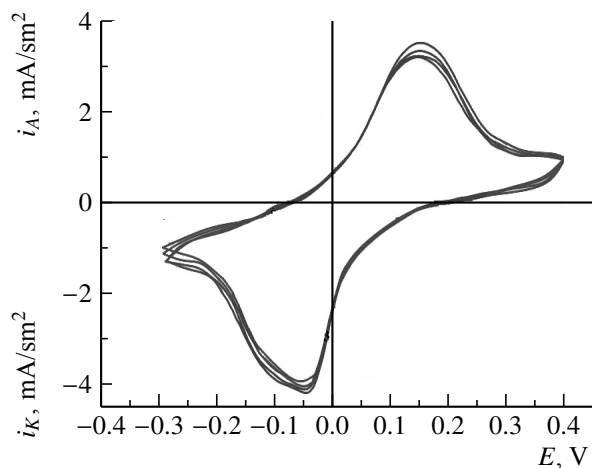


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.1 М растворе гидрохинона в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–5-м циклах

Fig. 3. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.1 M solution of hydroquinone in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at a potential sweep rate of 10 mV/s for 1–5th cycles

рования вольтамперных кривых. Из рис. 3 и данных, приведенных в табл. 1, следует, что в указанных условиях наблюдается высокая электрохимическая обратимость редокс-системы на основе гидрохинона в 1 М растворе H_2SO_4 .

В работах [8, 12, 13] было показано, что сульфирование бензохинонов приводит к существенному изменению электрохимических и химических свойств редокс-систем. При этом редокс-потенциал полученных сульфированных бензохинонов достигал высоких положительных значений, что позволяло использовать их в качестве катодных редокс-систем в проточных батареях. С этой целью нами синтезирована натриевая соль гидросихинонсульфокислоты [14] и проведено изучение её электрохимических свойств.

Таблица 1 / Table 1

Результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления гидрохинона и натриевой соли гидросихинонсульфокислоты на графитовом электроде в 1.0 М H_2SO_4

The results of integration of volt-ampere curves of anodic oxidation and cathodic reduction of hydroquinone and hydroquinone sulfonic acid sodium salt on a graphite electrode in 1.0 M H_2SO_4

Электролит	Анодный процесс Q_A , мКл/см ²	Катодный процесс Q_K , мКл/см ²
1 М раствор гидрохинона в 1.0 М H_2SO_4 ($v = 10$ мВ/с)	74.5	77.1
0.3 М раствор натриевой соли гидросихинонсульфокислоты в 1.0 М H_2SO_4 ($v = 5$ мВ/с)	1250	740

На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.3 М растворе натриевой соли гидросихинонсульфокислоты в 1 М H_2SO_4 при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с на 1–3-м циклах. Следует отметить, что сульфирование гидрохинона привело и к повышению его растворимости в растворах серной кислоты.

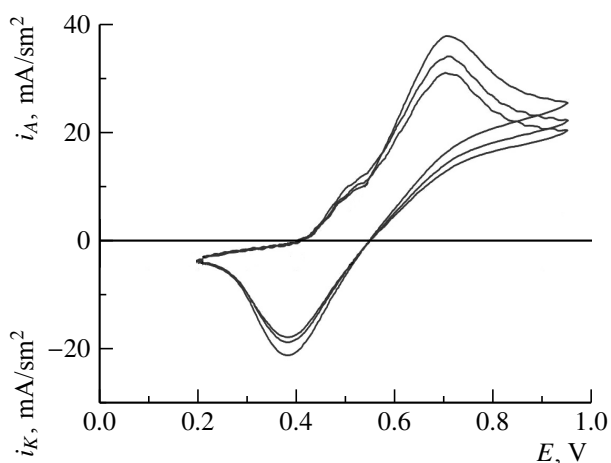


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.3 М растворе натриевой соли гидроксихинонсульфокислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ на 1–3-м циклах

Fig. 4. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.3 M solution of sodium hydroxyquinone sulfonic acid in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at a potential sweep rate of $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ for 1–3rd cycles

Из приведенных на рис. 4 вольтамперограмм видно, что сульфирование хинона привело к существенному сдвигу электродного потенциала анодного окисления в положительную сторону (около 0.5 В) и к значительному увеличению скорости электрохимического процесса (более чем в 10 раз).

В табл. 1 приведены результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления натриевой соли гидроксихинонсульфокислоты на графитовом электроде в 1.0 М растворе H_2SO_4 . Из представленных данных видно, что, несмотря на высокую циклическую обратимость редокс-системы на основе сульфированного гидрохинона, наблюдается существенное превышение кулоновской емкости анодного процесса над кулоновской емкостью катодного процесса. Кроме того, отмечается и существенное различие между потенциалами максимумов токов анодного и катодного процессов: более 0.3 В. Это очень большое различие для высоко обратимых редокс-систем.

Таким образом, изучение электрохимического поведения гидрохинона в растворе серной кислоты на графитовом электроде показало, что исследуемая редокс-система характеризуется высокой обратимостью процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимостью результатов. Естественно, редокс-система на основе чистого гидрохинона может быть использована в проточных батареях на отрицательном электроде.

Сульфирование гидрохинона позволило существенно повысить редокс-потенциал системы (более чем на 0.5 В), увеличить скорость электрохимических реакций и кулоновскую емкость. Кроме того, сульфированный гидрохинон имеет более высокую растворимость в серной кислоте по сравнению с хиноном. Однако рекомендовать полученную редокс-систему в качестве положительного электрода для проточных батарей пока еще рано. Необходимо совершенствование методики синтеза гидроксихинонсульфокислоты с целью повышения кулоновской эффективности.

Электрохимическое поведение антрахинона и его производных

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы, полученные на графитовом электроде в растворе 1 М H_2SO_4 , содержащем 0.001 М антрахинона и натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты при различных скоростях развертки потенциала.

Из рис. 5, а видно, что по своему характеру циклические вольтамперные кривые антрахинона практически не отличаются от аналогичных кривых редокс-систем на основе гидрохинонов.

В анодной области потенциалов имеется анодный пик тока при $E = 0.120 \text{ В}$, а в катодной области – максимум тока при $E = -0.080 \text{ В}$ (при $v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$). Появление анодного пика связано с процессом окисления антрахинона на электроде, а появление катодного пика – с его восстановлением по реакции

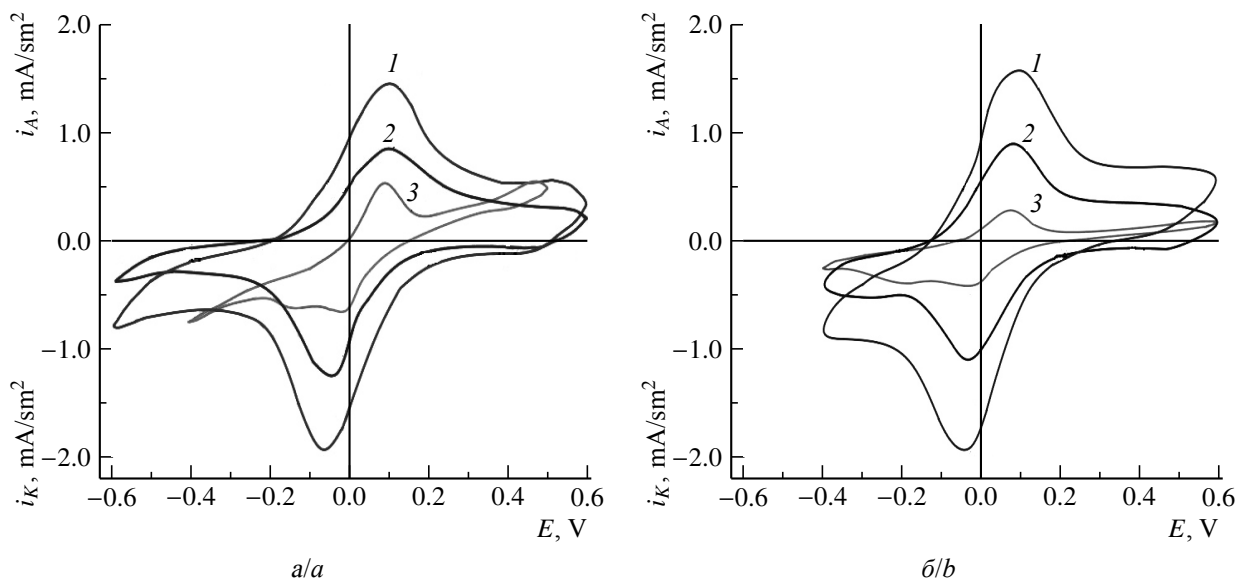
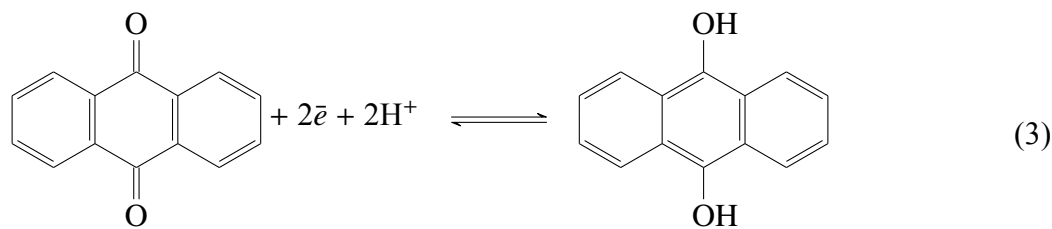


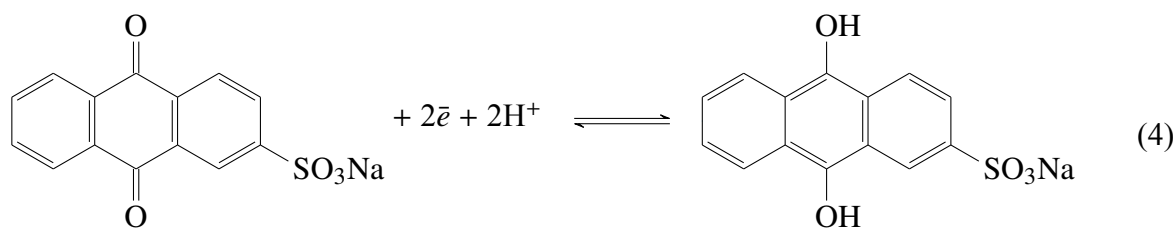
Рис. 5. Циклические вольтамперограммы процессов, протекающих в 0.001 М растворе антрахинона (а) и натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты (б) в 1 М H₂SO₄ на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала, мВ·с⁻¹: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 5. The cyclic voltammograms of the processes occurring in a 0.001 M solution of anthraquinone (a) and sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid (b) in 1 M H₂SO₄ on a graphite electrode at various potential sweep rates, mV·s⁻¹: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Следует также отметить, что по потенциалу процесс окисления антрахинона смещается в отрицательную сторону на 0.100–0.150 В по сравнению с процессом окисления гидрохинона

С целью повышения растворимости антрахинона был проведен синтез натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты [15].

Анодный и катодный максимумы токов на вольтамперограммах в растворе натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты (рис. 5, б) практически находятся в той же области потенциалов, что и для раствора антрахинона. Процессы окисления и восстановления натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты протекают по реакции



С ростом числа циклов редокс-превращений натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты наблюдались хорошая воспроизводимость и обратимость анодных и катодных процессов и при увеличении концентрации сульфированного антрахинона до 0.01 М в 1 М растворе H_2SO_4 (рис. 6).

Из-за малой растворимости антрахинонов не удалось увеличить их концентрацию в растворе электролита. Сульфирование антрахинона привело к повышению растворимости его в растворе серной кислоты.

При введении в раствор 1 М H_2SO_4 0.1 М натриевой соли антрахинонсульфо кислоты (рис. 7) на вольтамперограммах графитового электрода также наблюдается пара пиков. Разность потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE) при скоростях развертки потенциала 5 и 10 $mV \cdot s^{-1}$ составляла 0.16 и 0.19 В соответственно. Это свидетельствует об обратимом характере электрохимических процессов в редокс-системе на основе сульфированного антрахинона, что и подтверждают данные рис. 8, на котором представлены циклические вольтампе-

рограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала 10 $mV \cdot s^{-1}$ на 1–4-м циклах.

Такая же картина наблюдается и при дальнейшем повышении концентрации натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М H_2SO_4 . На рис. 9 и 10 приведены циклические вольтамперограммы, снятые на графитовом электроде в 0.2 М растворе антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М H_2SO_4 . Среднее значение формального потенциала редокс-процесса близко к -0.1 В. Разность потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE) при скоростях развертки потенциала 5 и 10 $mV \cdot s^{-1}$ (см. рис. 10) составляла 0.19 и 0.225 В соответственно.

Высокая обратимость редокс-системы на основе растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в 1 М серной кислоте на графитовом электроде подтверждается данными интегрирования приведенных циклических вольтамперных кривых, полученных при различной concentra-

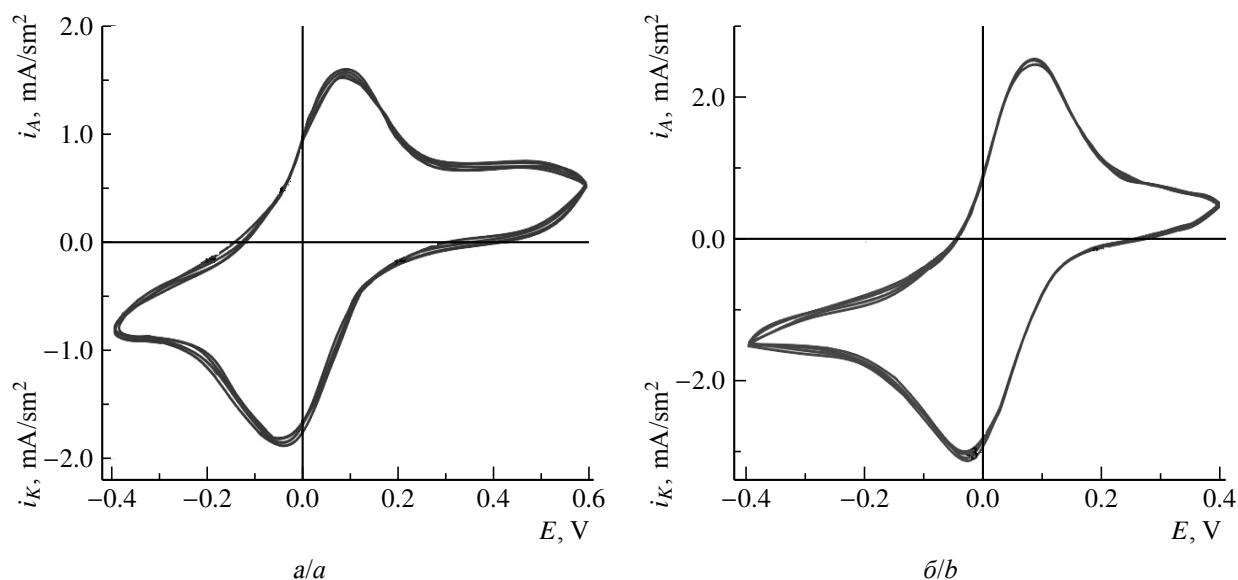


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфоновой кислоты различной концентрации в 1 М растворе H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала 10 $mV \cdot s^{-1}$ на 1–4-м циклах, М: а – 0.001; б – 0.01

Fig. 6. The cyclic voltammograms of solutions of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid of various concentrations in 1 М H_2SO_4 solution on a graphite electrode at a potential sweep rate of 10 $mV \cdot s^{-1}$ for 1–4th cycles, М: а – 0.001; б – 0.01

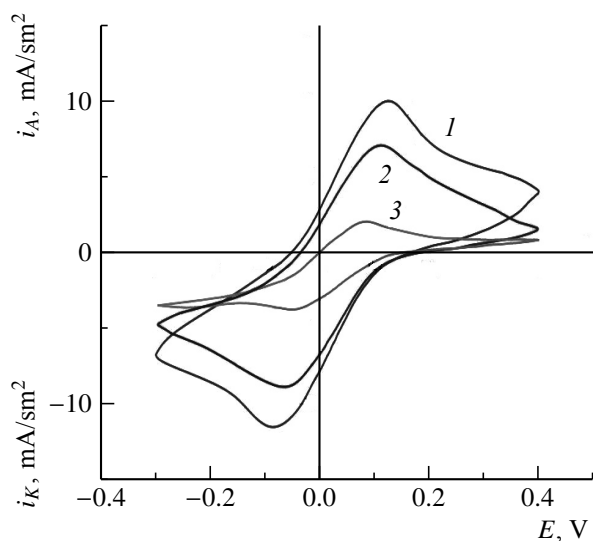


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала, $mV \cdot s^{-1}$: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 7. The cyclic voltammograms of 0.1 M sodium salt solution of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at different potential sweep rates, $mV \cdot s^{-1}$: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

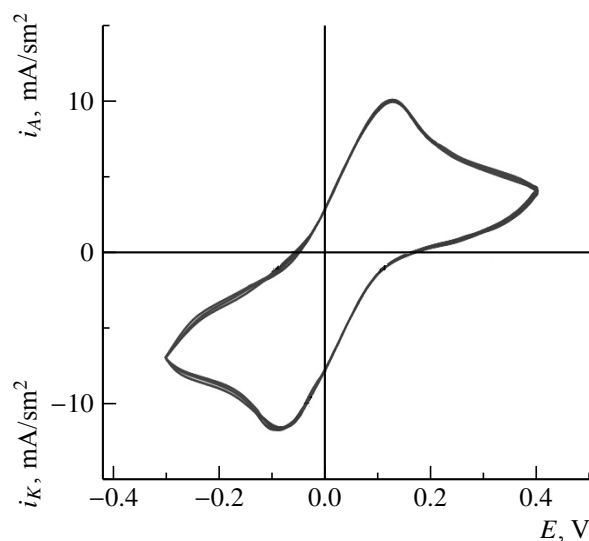


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы 0.1 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала $10 mV \cdot s^{-1}$ на 1–4-м циклах

Fig. 8. The cyclic voltammograms of 0.1 M solution of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at a potential sweep rate of $10 mV \cdot s^{-1}$ for 1–4th cycles

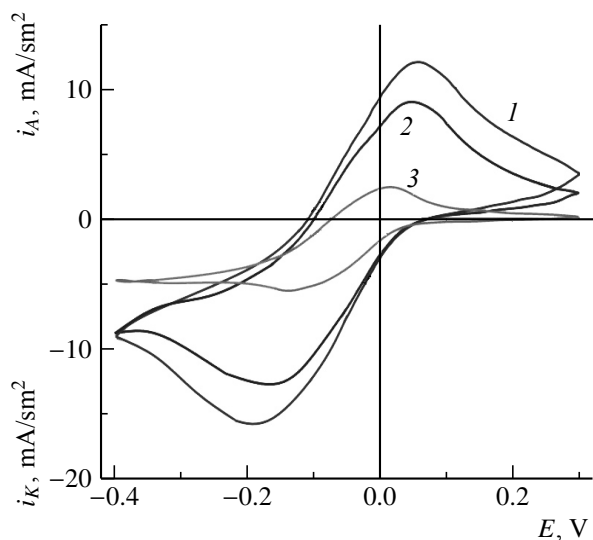


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы 0.2 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при различной скорости развертки потенциала, $mV \cdot s^{-1}$: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

Fig. 9. The cyclic voltammograms of 0.2 M sodium salt solution of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at different potential sweep rates, $mV \cdot s^{-1}$: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

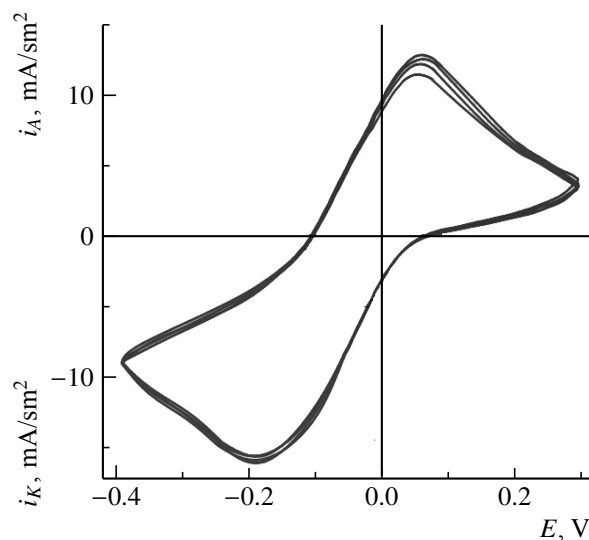


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы 0.2 М раствора натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в 1 М H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала $10 mV \cdot s^{-1}$ на 1–4-м циклах

Fig. 10. The cyclic voltammograms of 0.2 M solution of sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid in 1 M H_2SO_4 on a graphite electrode at a potential sweep rate of $10 mV \cdot s^{-1}$ for 1–4th cycles

ции соли (табл. 2). Следует также отметить, что повышение растворимости натриевой соли сульфированного антрахинона в растворе серной кислоты позволило в десять раз увеличить кулоновскую емкость электродов на основе растворов этой соли в серной кислоте.

Таблица 2 / Table 2

Результаты интегрирования вольтамперных кривых процессов анодного окисления и катодного восстановления растворов натриевой соли гидрохинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде в 1.0 М H₂SO₄ при различной концентрации соли ($v = 5$ мВ/с)

The results of the integration of volt-ampere curves of anodic oxidation and cathodic reduction of solutions of sodium salt of hydroquinone-2-sulfonic acid on a graphite electrode in 1.0 M H₂SO₄ at various salt concentrations ($v = 5$ mV/s)

Электролит	Анодный процесс Q_A , мКл/см ²	Катодный процесс Q_K , мКл/см ²
0.001 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	49	51
0.01 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	64	74
0.1 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	347	370
0.2 М антрахинон-2-сульфо кислота натриевая соль в 1 М серной кислоте	476	484

На рис. 11 представлены зависимости плотности токов максимума анодного окисления и катодного восстановления растворов разной концентрации натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде от квадратного корня из скорости развертки потенциала

Так же, как и при анализе вольтамперных кривых электрохимических процессов, протекающих в растворах на основе гидрохинона, наблюдается прямая пропорциональная зависимость между плотно-

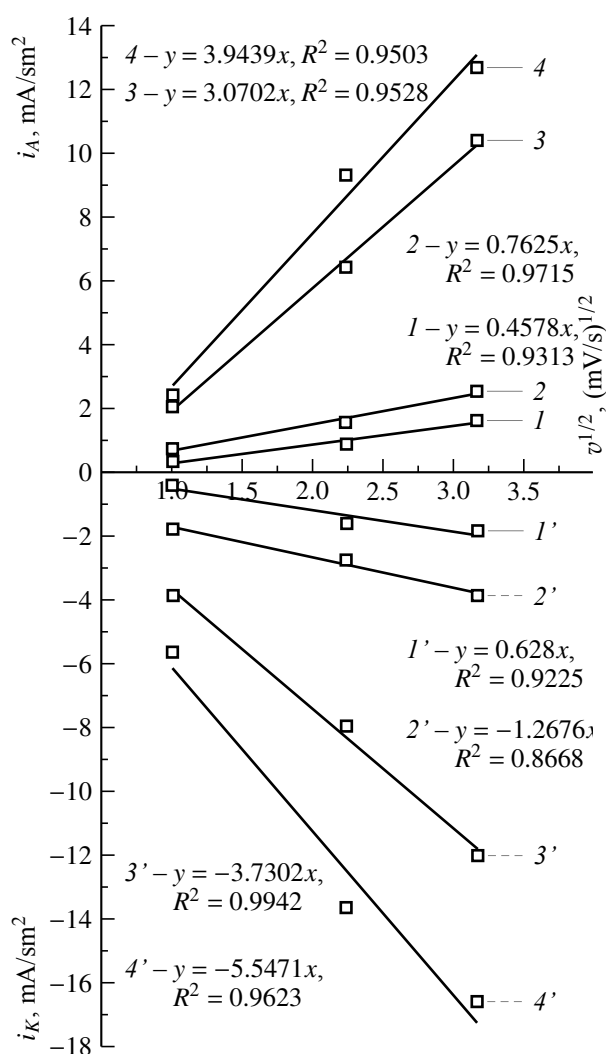


Рис. 11. Зависимость плотности токов максимума анодного окисления (I, 2, 3, 4) и катодного восстановления (I', 2', 3', 4') растворов натриевой соли антрахинонсульфо кислоты на графитовом электроде в 1 М H₂SO₄ от квадратного корня из скорости развертки потенциала при различной концентрации соли, М: 0.001 (I, I'), 0.01 (2, 2'), 0.1 (3, 3') и 0.2 (4, 4')

Fig. 11. The dependence of the current density of the maximum anodic oxidation (I, 2, 3, 4) and cathodic reduction (I', 2', 3', 4') of the sodium salt solutions of anthraquinone sulfonic acid on a graphite electrode in 1 M H₂SO₄ on the square root of the sweep rate potential at various salt concentrations, M: 0.001 (I, I'), 0.01 (2, 2'), 0.1 (3, 3') and 0.2 (4, 4')

стью максимума предельного диффузионного тока и корнем квадратным из скорости развертки потенциала. В этом случае $i_{max}, v^{1/2}$ -кривые легко аппроксимируются прямыми линиями, стремящимися в нача-

ло координат, что свидетельствует о диффузионной природе процессов окисления и восстановления растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты.

Из графических данных видно, что значения токов максимумов процессов анодного окисления и катодного восстановления растворов натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты (i_{\max}) увеличиваются с увеличением концентрации соли в 1 М растворе H_2SO_4 (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Значения тока максимума, полученные при электрохимическом окислении натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты на графитовом электроде при различной её исходной концентрации ($v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$)

The maximum current values obtained during the electrochemical oxidation of the sodium salt of anthraquinone-2-sulfonic acid on a graphite electrode at different initial concentrations ($v = 10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$)

Концентрация натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты, моль/л	i_{\max} , $\text{мА}/\text{см}^2$
0.01	2.1
0.10	10.1
0.20	12.1

На рис. 12 зависимость величины тока максимума процесса анодного окисления от концентрации раствора антрахинон-сульфо кислоты натриевой соли представлена в координатах $i_{\max}-\ln C$.

Зависимость величины полученного максимального тока от концентрации натриевой соли антрахинона может быть аппроксимирована уравнением

$$i_{\max} = 17.63 + 3.36 \cdot \ln C.$$

Таким образом, методом циклической вольтамперометрии проведено изучение электрохимического поведения антрахинона и его аналога – натриевой соли антрахинон-2-сульфо кислоты в растворе серной кислоты на графитовом электроде, что дало информацию об обратимости процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимости результатов в процессе циклирования. Установлены диффузион-

ная природа электрохимических процессов и область потенциалов их протекания. Последнее указывает на то, что антрахиноны и сульфированные производные антра-

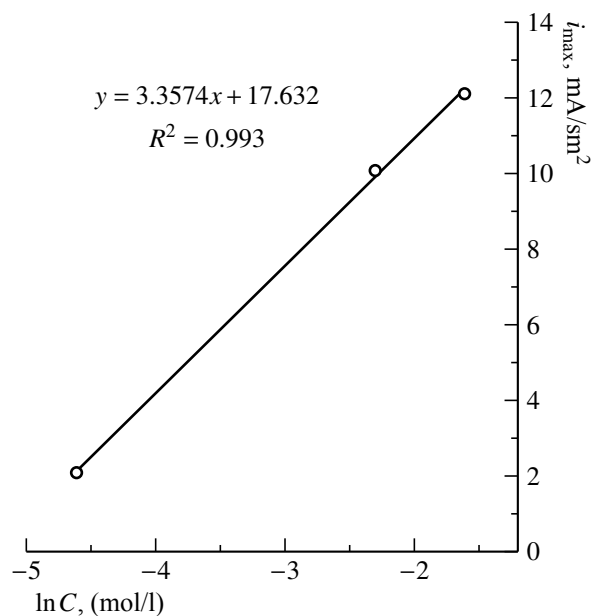


Рис. 12. Зависимость величины максимума тока процесса анодного окисления натриевой соли антрахинонсульфо кислоты от концентрации соли в 1 М растворе H_2SO_4 на графитовом электроде при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 12. The dependence of the maximum current of the anodic oxidation process of the sodium salt of anthraquinone sulfonic acid on the salt concentration in a 1 M H_2SO_4 solution on a graphite electrode at a potential sweep rate of $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$

хинона могут использоваться в качестве редокс-систем в проточных батареях на отрицательном электроде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведения хинонов, антрахинонов и их сульфированных производных с целью дальнейшего их использования в качестве редокс-систем для проточных батарей.

2. Изучение электрохимического поведения гидрохинона в растворе серной кислоты на графитовом электроде методом циклической вольтамперометрии показало, что исследуемая редокс-система характе-

ризуется высокой обратимостью процессов электронного переноса и хорошей воспроизводимостью результатов и может быть использована в проточных батареях на отрицательном электроде.

3. Сульфирование гидрохинона позволило существенно повысить редокс-потенциал системы (более чем на 0.5 В), увеличить его растворимость в серной кислоте, скорость электрохимических реакций и кулоновскую емкость. Дальнейшее совершенствование этой редокс-системы позволит использовать её в проточных батареях в качестве положительного электрода.

4. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение антрахинона и его аналога – натриевой соли антрахинон-2-сульфокислоты в растворе серной кислоты на графитовом электроде. Установлены области потенциалов окислительно-восстановительных процессов, показана высокая обратимость процессов электронного переноса и хорошая воспроизводимостью результатов в процессе циклирования.

5. Показано, что сульфирование антрахинона практически не оказало влияния на величину редокс-потенциала системы,

а повышение растворимости натриевой соли сульфированного антрахинона в растворе серной кислоты позволило в десять раз увеличить кулоновскую емкость электродов на основе растворов этой соли в серной кислоте. Полученные результаты указывает на то, что антрахиноны и сульфированные производные антрахинона могут использоваться в качестве редокс-систем в проточных батареях на отрицательном электроде.

6. Установлена прямолинейная зависимость токов максимума вольтамперных кривых от квадратного корня из скорости развертки потенциала в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевича, что свидетельствует о диффузионном контроле электрохимических реакций в изученных органических редокс-системах на основе хинонов и антрахинонов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy // *Science*. 2017. Vol. 355. P. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>
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. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 8690–8698. <https://www.doi.org/10.1039/C2EE22274D>
3. 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://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>
4. Huskinson B., Marshak M. P., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery // *Nature*. 2014. Vol. 505. P. 195–198. <https://www.doi.org/10.1038/nature12909>
5. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide // *Free Radic Biol Med*. 2010. Vol. 49, № 6. P. 919–962. <https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>
6. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.0021601jes>
7. 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. <https://www.doi.org/10.1126/science.aab3033>
8. 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. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201702056>

9. 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. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00599>

10. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.1001409jes>

11. 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. <https://www.doi.org/10.1039/C4SC03030C>

12. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.1371607jes>

13. 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. <https://www.doi.org/10.1109/WNWEC.2009.5335870>

14. Способ получения 2,5-диоксибензолсульфоната калия : пат. 1436456 С Рос. Федерация ; заявл. 04.12.1986 ; опубл. 15.11.1994. 3 с.

15. Способ переработки отходов контактного антрахинона : пат. 2072353 С1 Рос. Федерация ; заявл. 03.09.1991 ; опубл. 27.01.1997. 6 с.

REFERENCES

1. Obama B. The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 2017, vol. 355, pp. 126–129. <https://www.doi.org/10.1126/science.aam6284>

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. <https://www.doi.org/10.1039/C2EE22274D>

3. 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://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-2-59-85>

4. Huskinson B., Marshak M. P., Suh C., Er S., Gerhardt M. R., Galvin C. J., Chen X., Aspuru-Guzik A., Gordon R. G., Aziz M. J. A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 2014, vol. 505, pp. 195–198. <https://www.doi.org/10.1038/nature12909>

5. Song Y., Buettner G. R. Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide. *Free Radic Biol Med*, 2010, vol. 49, no. 6, pp. 919–962. <https://www.doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009>

6. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.0021601jes>

7. 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. <https://www.doi.org/10.1126/science.aab3033>

8. 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. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201702056>

9. 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. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00599>

10. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.1001409jes>

11. 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. <https://www.doi.org/10.1039/C4SC03030C>

12. 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. <https://www.doi.org/10.1149/2.1371607jes>

13. 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. <https://www.doi.org/10.1109/WNWEC.2009.5335870>

14. Sharovarnikova L. A., Voronin V. G., Kapinosova L. P., Nazarchuk E. P. *Sposob polucheniya 2,5-dioksibenzolsul'fonana kaliya* [Method for Producing Potassium 2,5-dioxybenzenesulfonate]. Patent RF no. 1436456 C, 1994 (in Russian).

15. Borodovitsin V. V., Nikolaeva T. F., Shevchenko L. N., Kondratova G. B., Kolodyazhnyi V. I., Chumak V. T. *Sposob pererabotki othodov kontaktного antrahinona* [Method for Processing Waste Contact Anthraquinone]. Patent RF no. 2072353 C1, 1997 (in Russian).

Поступила в редакцию 09.11.2021 / После рецензирования 23.11.2021 / Принята 10.12.2021
Received 09.11.2021 / Revised 23.11.2021 / Accepted 10.12.2021