

На правах рукописи



РОМАДИНА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА

**ДИЗАЙН НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022 г.

Работа выполнена в Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех).

Научный руководитель: Ph. D., профессор, **Стивенсон Кейт Джон**

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук Шундрин Леонид Анатольевич, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, заведующий лабораторией

Доктор химических наук Антипов Анатолий Евгеньевич, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, профессор

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва

Защита состоится 7 декабря 2022 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИНХ СО РАН) по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу: <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>.

Автореферат разослан 20 октября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Массовое внедрение альтернативных источников электроэнергии, таких как солнечные и ветряные электростанции, приводит к дисбалансу производства и потребления электроэнергии. Оптимальным решением данной проблемы может стать применение электрохимических накопителей.

Наиболее перспективной технологией для запасания больших количеств электроэнергии на сегодняшний день считаются проточные аккумуляторы. В отличие от других типов аккумуляторов (например, Li-ионных), в данных устройствах запасание энергии вещества находится не в структуре электрода, а в отдельных резервуарах в растворенном виде и прокачивается через электрохимическую ячейку при помощи насосов. Таким образом, основное преимущество проточных батарей состоит в том, что система хранения редокс-активных веществ (резервуары) и устройство, в котором происходит выработка тока (электрохимическая ячейка), разделены в пространстве. Такая конструкция позволяет масштабировать ёмкость аккумулятора путем увеличения объема электролитов, а выходную мощность – путем изменения размера и количества электрохимических ячеек.

На сегодняшний день наиболее известны ванадиевые проточные аккумуляторы, а также другие системы на основе неорганических соединений, например бромид-цинковые или полисульфид-бромидные элементы. Тем не менее, повсеместное внедрение неорганических проточных аккумуляторов затруднено из-за различных факторов, например, нестабильной цены активных материалов (так, цена ванадия за последние 5 лет изменялась в 10 раз), низкой удельной ёмкости, а также других проблем, связанных с их эксплуатацией. Более того, химическая активность и токсичность используемых электролитов, в том числе жидкого брома, концентрированных растворов кислот или других неорганических активных материалов, дополнительно ограничивают применение данной технологии.

В настоящее время активно ведется разработка новых редокс-активных соединений на основе органических молекул. Разработанные методы органического синтеза позволяют создавать различные органические соединения путем комбинации редокс-активных центров, солубилизирующих и стабилизирующих заместителей. Органические редокс-активные материалы могут использоваться как в водных (батареи с фоновым электролитом на основе воды), так и в неводных (батареи с фоновым электролитом на основе органических растворителей) проточных аккумуляторах. Основное

преимущество водных органических аккумуляторов заключается в низкой цене и безопасности таких систем для человека и окружающей среды, а основное преимущество неводных систем – в возможности создания батарей высокого напряжения (до 5 В). Таким образом, на сегодняшний день нет консенсуса в отношении того, какой тип батарей является более перспективным, и оба направления развиваются параллельно.

Стоит отметить, что к редокс-активным материалам для проточных аккумуляторов выдвигается ряд требований: высокая растворимость и высокая электрохимическая стабильность основной и заряженной форм соединения, высокая обратимость и скорость электрохимической реакции. За последние 5 лет было разработано большое количество органических соединений для водных и неводных проточных батарей, однако лишь некоторые удовлетворяют необходимым требованиям для их успешной работы в проточных аккумуляторах. При этом, поиску корреляций структура-свойство для направленной разработки редокс-активных соединений уделяется достаточно мало внимания.

Таким образом, получение новых органических материалов для проточных аккумуляторов, тщательное изучение протекающих в них электрохимических процессов и поиск закономерностей в электрохимическом поведении органических соединений является актуальной задачей.

Цели и задачи диссертационной работы.

Диссертационная работа посвящена разработке и электрохимическому исследованию растворимых катодных (католитов) и анодных (анолитов) материалов для органических проточных аккумуляторов. **Целью** работы является разработка материалов, обладающих следующим набором свойств и характеристик: высокая растворимость соединений в водных или органических растворителях; наличие обратимой реакции восстановления (для анолитов) или окисления (для католитов); высокая электрохимическая стабильность соединений; а также создание на их основе стабильных проточных аккумуляторов и изучение электрохимических параметров устройств.

В задачи диссертационной работы входили:

1. Синтез и характеристика серии соединений на основе триариламина с солюбилизирующими этиленгликолевыми заместителями в качестве катодных материалов для неводных органических проточных аккумуляторов. Исследование электрохимического поведения полученных соединений в растворе. Исследование влияния состава электролита и используемой мембраны на характеристики проточных аккумуляторов.

2. Синтез и характеристика соединений на основе феназина в качестве анодных материалов для неводных и водных органических проточных аккумуляторов. Исследование электрохимического поведения полученных соединений в растворах. Для неводных электролитов – тестирование соединения в проточных аккумуляторах. Для водных электролитов – выявление влияния рН среды на электрохимическое поведение соединения в растворе и тестирование соединения в проточных аккумуляторах с различным рН фонового электролита.

Научная новизна.

1. Впервые представлены (синтезированы, охарактеризованы физико-химическими методами анализа и исследованы в проточных аккумуляторах) соединения на основе триариламинов, которые могут быть использованы как катодиты для проточных и гибридных аккумуляторов. Установлены корреляции между молекулярным строением данных соединений и их электрохимическими потенциалами окисления.

2. Впервые протестированы композитные мембраны на основе полимерной матрицы из поливинилиденфторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ в неводных проточных аккумуляторах.

4. Впервые представлено (синтезировано, охарактеризовано физико-химическими методами анализа и исследовано в проточных аккумуляторах) производное феназина в качестве анолита для неводных проточных аккумуляторов.

5. Впервые показана возможность применения одного и того же соединения в качестве анолита в водных органических проточных аккумуляторах во всем диапазоне рН фонового электролита (в щелочной, нейтральной и кислой средах).

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные катодиты и анолиты представляют собой перспективные редокс-активные соединения для проточных аккумуляторов. Кроме того, по результатам данного исследования даны важные рекомендации по разработке новых хорошо растворимых редокс-активных материалов для водных и неводных проточных аккумуляторов. Дальнейшее исследование соединений на основе триариламинов и феназинов позволит создавать современные устройства хранения энергии на основе органических материалов и приблизить технологию органических проточных аккумуляторов к коммерциализации и широкому применению.

Высокую практическую значимость полученных данных подтверждает то, что применение соединений на основе триариламинов (соединения представлены в Главе 3) в электрохимических источниках тока было запатентовано.

Методология и методы исследования.

Для достижения указанной цели, диссертационная работа была направлена на решение следующих задач, соответствующих основным разделам диссертации:

1. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединений на основе триариламинов как катодитов для неводных органических проточных аккумуляторов. Изучение характеристик проточных аккумуляторов с соединениями на основе триариламинов в качестве катодитов, изучение влияния состава фонового электролита на электрохимическую стабильность проточных аккумуляторов.

2. Сравнение свойств разработанных композитных мембран на основе полимерной матрицы PVdF и керамики LAGTP с коммерческой анионообменной мембраной Neosepta ANA при применении данных мембран в качестве сепараторов для неводных органических аккумуляторов. Сравнение включает в себя изучение сопротивления мембран, скорости кроссовера активных компонентов через мембрану, а также сборку и тестирование непроточных ячеек с различными мембранами.

3. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединения на основе феназина как анолита для неводных органических батарей. Изучение характеристик проточных аккумуляторов с полученным производным феназина в качестве анолита.

4. Синтез и изучение физико-химических (растворимость) и электрохимических (потенциалы окисления/восстановления, электрохимическая стабильность) свойств соединения на основе феназина как анолита для водных органических проточных аккумуляторов. Изучение характеристик непроточных ячеек (h-cell) и проточных аккумуляторов с полученным производным феназина в качестве анолита с фоновыми электролитами, обладающими различным pH.

Для исследования свойств соединений были использованы следующие методы: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), элементный анализ (CHNS), спектроскопия ЯМР, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Для изучения электрохимических характеристик соединений были использованы методы

циклической вольтамперометрии в трехэлектродных ячейках, измерения на вращающемся дисковом электроде. Для изучения сопротивления растворов фоновых электролитов, мембран, непроточных ячеек (h-cell) и проточных аккумуляторов использовался метод импедансной спектроскопии. Для изучения характеристик соединений в аккумуляторах были использованы методы гальваностатического циклирования и смешанного (гальваностатического + потенциостатического) циклирования. Для теоретических расчетов применялось квантово-химическое моделирование (DFT).

Положения, выносимые на защиту.

1. Лабораторные методики синтеза и результаты электрохимических исследований в растворах соединений на основе триариламинов с этиленгликолевыми заместителями, соединения на основе феназина с этиленгликолевыми заместителями, соединения на основе феназина с заместителями, содержащими четвертичные аммонийные основания.
2. Результаты исследования катодитов на основе триариламинов в неводных проточных аккумуляторах. Зависимость ёмкости и стабильности проточных аккумуляторов от состава фонового электролита в неводных проточных аккумуляторах, причины наблюдаемой зависимости. Результаты тестирования непроточных ячеек (h-cell) с композитными мембранами на основе полимерной матрицы из полилвинилиденфторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$.
3. Результаты исследований соединения на основе феназина с этиленгликолевыми заместителями в качестве анолита в неводных проточных аккумуляторах. Результаты исследований соединения на основе феназина с заместителями, содержащими четвертичные аммонийные основания, в качестве анолита в водных проточных аккумуляторах с различными фоновыми электролитами.

Степень достоверности.

Достоверность результатов подтверждается применением широкого спектра физико-химических и электрохимических методов исследования с использованием прецизионного аналитического оборудования, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях. Основные полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и обсуждались на научных конференциях.

Публикации и апробация работы.

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в международных научных журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science, 1 патент и 7 тезисов докладов в сборниках международных и российских конференций.

Личный вклад автора.

Диссертантом была проведена работа по поиску и анализу литературы по теме исследования. Диссертант совместно с руководителем проекта по проточным аккумуляторам в Сколтехе проф. К. Дж. Стевенсоном и к.х.н. П. А. Трошиным (ИПХФ РАН) участвовал в формулировке цели и задач исследования, разработал методики проведения экспериментов. Результаты работы получены лично диссертантом или при его непосредственном участии.

Синтез соединений **M1 - M7**, **A1**, **A2**, измерения ТГА и измерения растворимости соединений проведены лично автором. Электрохимические исследования всех синтезированных соединений, а также сборка гибридных, непроточных и проточных ячеек, их электрохимические испытания и интерпретация данных проведены автором (данные циклической вольтамперометрии и измерений на вращающемся дисковом электроде были получены совместно с магистрантом Сколтеха И. Володиным (соединения **M1 - M7**) и студентом бакалавриата РХТУ им. Менделеева Д. Комаровым (соединение **A2**)).

Композитные мембраны были синтезированы и охарактеризованы магистром Сколтеха Н. Овсянниковым и аспирантом Сколтеха Н. Ахметовым. Синтез соединения **A3**, а также измерение спектров дифференциальной сканирующей калориметрии, были проведены к.х.н. А. В. Аккуратовым (ИПХФ РАН), элементный анализ был проведен ст. инженером Г. В. Гусевой (АЦКП ИПХФ РАН). Спектры ЯМР были измерены к.ф.-м.н., н.с. С. Г. Васильевым (ИПХФ РАН). Квантово-химические расчеты (DFT) были проведены научным сотрудником университета Юта О. Симошка (Dr. Olja Simoska) (США).

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, включающих Обзор литературы, Экспериментальную часть, Результаты исследования и их обсуждение, Заключение и выводов, Списка сокращений и условных обозначений, Списка цитируемой литературы (283 ссылки) и Приложения. Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста и включает 66 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность темы исследования, кратко описана степень её проработанности, сформулированы цели и задачи, поставленные и решенные в данной работе, её научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ литературы, посвященный проточным аккумуляторам. Описаны принцип работы, основные компоненты конструкции и характеристики проточных аккумуляторов. Обозначены основные механизмы заряда-разряда редокс-активных материалов проточных аккумуляторов. Изложена классификация проточных аккумуляторов, описаны основные типы органических редокс-активных материалов и основные стратегии молекулярного дизайна, направленные на улучшение их свойств.

Во второй главе описаны методики синтеза редокс-активных соединений, анализа материалов, квантово-химических расчетов, а также методики проведения вольтамперометрических измерений, сборки и тестирования электрохимических ячеек. Приведены экспериментальные методики, примененные в работе: спектроскопии ЯМР, ВЭЖХ, ТГА, ДСК, циклической вольтамперометрии, гидродинамической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, методов гальваностатического и потенциостатического циклирования электрохимических ячеек.

Третья глава посвящена синтезу и электрохимическому исследованию соединений на основе триариламинов в качестве катодитов для органических проточных аккумуляторов. Были получены соединения **M1-M7**, содержащие в своей структуре олигоэтиленгликолевые и бромидные заместители (рисунок 1). Соединения **M1-M4** являются вязкими жидкостями при комнатной температуре (25°C) и смешиваются с ацетонитрилом (MeCN) в любых пропорциях. Продукты **M5-M7** являются твердыми соединениями, также обладающими высокими растворимостями в MeCN (>2.2 М, Таблица 1).

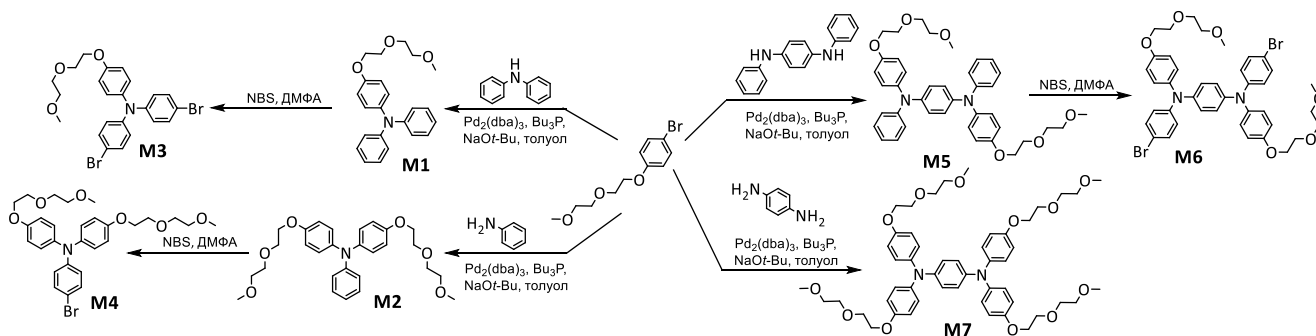


Рисунок 1. Схема синтеза производных триариламинов **M1-M7**.

Электрохимические свойства **M1 - M7** были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Соединения обладают одним (**M1-M4**) или двумя (**M5-M7**) реакциями окисления с потенциалами в диапазоне 0.03 - 0.61 В vs. Ag/AgNO₃ (рисунок 2, таблица 1). Тест на стабильность соединений, заключающийся в измерении 100 циклических вольтамперограмм, выявил деградацию соединений **M1** и **M5** в процессе эксперимента, что сигнализирует о быстром побочном процессе полимеризации этих соединений на рабочем электроде. Введение атомов брома приводит к значительному повышению электрохимической стабильности соединений, а также увеличению их потенциалов.

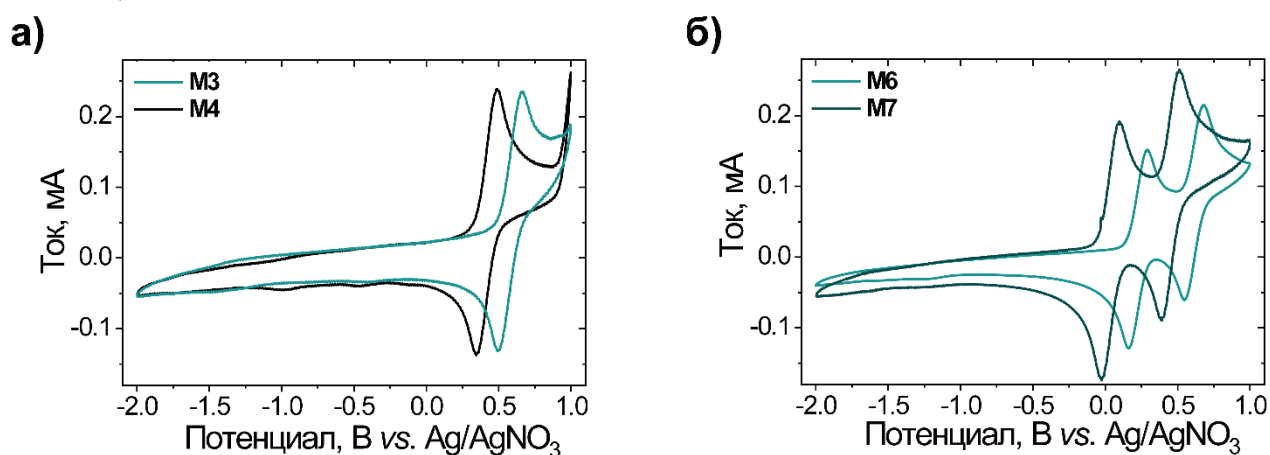


Рисунок 2. ЦВА растворов соединений **M3, M4** (а) и **M6, M7** (б). Состав электролитов: 3 мМ редокс-активного соединения, 0.1 М ТВАВF₄/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с⁻¹.

При помощи измерений на вращающемся дисковом электроде были получены коэффициенты диффузии соединений **M2 - M4, M6** и **M7**. Было показано, что небольшие молекулы **M2, M3** и **M4** диффундируют быстрее по сравнению с более большими молекулами **M6** и **M7** (Таблица 1).

Таблица 1. Растворимость, потенциалы полуволны, стабильность и обратимость электрохимических реакций, коэффициенты диффузии для соединений **M1-M7**.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
E_{1/2} (В)	0.42	0.32	0.57	0.41	0.14 0.57	0.22 0.61	0.03 0.45
Растворимость в MeCN	Смешиваются в любых пропорциях				Растворимость >2.2М		
Стабильность	Нестабильны		Стабильны		Нестабильно	Стабильны	
Коэффициент диффузии ×10⁻⁶ см² с⁻¹	-	7.58	8.65	8.73	-	4.25 6.93	4.82 7.96

Для исследования соединений на основе триариламинов в проточных аккумуляторах в качестве анолита был выбран дибутилвиологен дихлорат (**A1**, потенциал восстановления -0.75 В vs. Ag/AgNO₃). Для выявления

оптимального состава фонового электролита, была исследована серия проточных аккумуляторов на основе системы **M3/A1** с фоновыми электролитами на основе пяти различных солей: тетрабутиламмоний тетрафторбората (ТВABF₄), тетрабутиламмоний гексафторфосфата (ТВAPF₆), NaClO₄, LiCO₄ и LiPF₆ (рисунок 3). Состав фонового электролита сильно влияет на стабильность работы проточного аккумулятора. Использование LiPF₆ приводит к быстрому спаду ёмкости батареи уже на первых циклах, а в то же время, проточные аккумуляторы с фоновыми электролитами на основе ТВABF₄ и NaClO₄ доказали свою высокую стабильность.

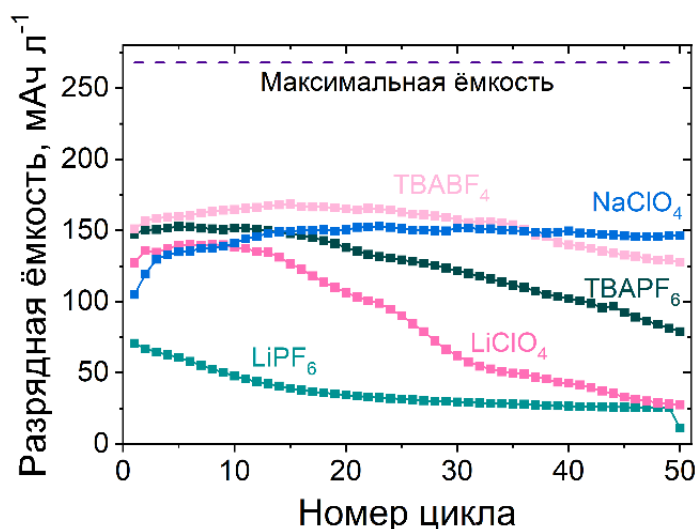


Рисунок 3. Зависимость разрядных ёмкостей проточных аккумуляторов от номера цикла при использовании различных фоновых электролитов. Состав электролитов: смешанные электролиты, 10 мМ редокс-активных соединений **M3** и **A1**, 0.1 М соли/MeCN.

Для оценки электрохимической стабильности соединений **M3**, **M4**, **M6** и **M7** данные соединения были протестированы в проточных аккумуляторах с анолитом **A1** и фоновыми электролитами с солями NaClO₄ и ТВABF₄ (полученные результаты представлены в виде диаграммы на рисунке 4). Для соединений на основе триариламинов **M3** и **M4** были получены более высокие значения ёмкостей, чем для соединений **M6** и **M7**, что может быть объяснено затруднением передачи второго электрона в соединениях **M6** и **M7**. Так, соединение **M3** было выбрано в качестве католита для дальнейших исследований.

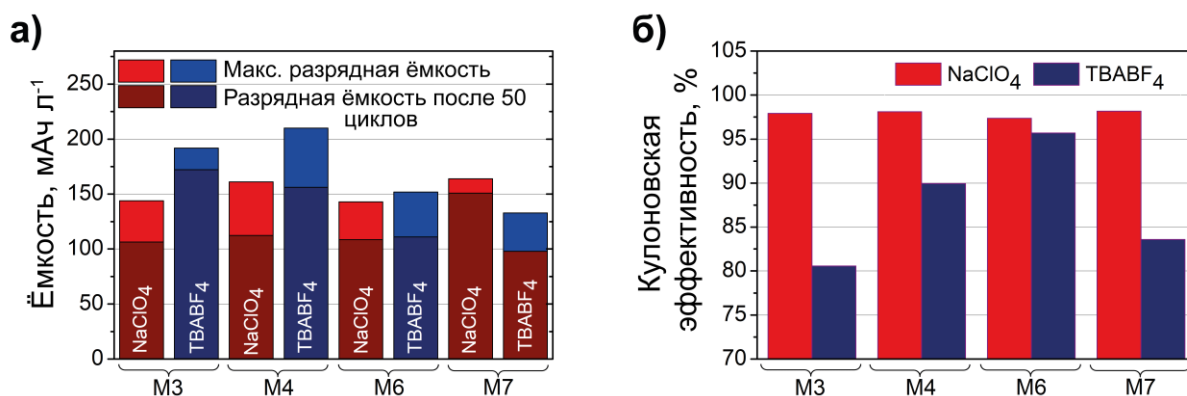


Рисунок 4. Диаграмма зависимости достигнутых максимальных ёмкостей и ёмкостей после 50 заряд-разрядных циклов **(а)** и диаграмма зависимости максимальных достигнутых Кулоновских эффективностей **(б)** для проточных аккумуляторов на основе **М3/А1**, **М4/А1**, **М6/А1**, **М7/А1** и различных фоновых электролитов.

Четвертая глава посвящена исследованию композитных полимер-керамических мембран в неводных проточных аккумуляторах. Предложена комбинация стабильной полимерной матрицы на основе поливинилиденфторида (PVdF) и ион-проводящей керамики ($\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$, LAGTP) в композитный материал для изготовления мембран.

Для определения ионной проводимости композитных мембран было проведено измерение импеданса непроточных ячеек (coin-type cell) с мембранами, вымоченными фоновым электролите (20 мМ $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$). Ионная проводимость мембраны составила $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$, что является высоким показателем для мембран в неводных электролитах. Объемное сопротивление мембраны составило 10 - 15 Ом см^2 , что значительно ниже сопротивления коммерческой мембраны Neosepta АНА и сопоставимо с сопротивлением мембраны Fumasep FAP-450 (80 и 18 Ом см^2 , соответственно).

Для определения проницаемости мембран использовался метод, основанный на измерении ЦВА. Были проведены эксперименты для определения проницаемости соединений **М3** и **А1** в заряженной и незаряженной формах сквозь анион-обменную мембрану Neosepta АНА и композитную мембрану (Таблица 2). Проницаемость обоих компонентов через мембрану Neosepta АНА оказалась достаточно низкой $0.8 - 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$. Значения проницаемостей для композитной мембраны выше. Так, значение проницаемости для заряженной формы **А2** доходит до $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$. Основной причиной является более высокой проницаемости композитных мембран можно назвать их меньшую толщину (30 - 40 мкм для композитных мембран и 200 мкм для мембраны Neosepta АНА).

Таблица 2. Проницаемости редокс-активных соединений **M3** и **A1** в заряженной и незаряженной формах через композитную мембрану и мембрану Neosepta АНА.

Название мембраны	Neosepta АНА		Композитная мембрана	
	<i>незаряженная</i>	<i>заряженная</i>	<i>незаряженная</i>	<i>заряженная</i>
Проницаемость M3 , $\cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	3.6 ± 0.7	8.3 ± 1.7
Проницаемость A1 , $\cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.3	9.1 ± 1.8	17 ± 3

Для доказательства применимости композитных мембран в неводных проточных аккумуляторах, был проведен ряд экспериментов по циклированию непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **M3/A1** с различными мембранами (рисунок 5).

Вначале были проведены исследования циклической стабильности ячеек со смешанными электролитами. Значения разрядных ёмкостей для ячейки с композитной мембраной оказалось немного ниже, чем для системы с мембраной Neosepta АНА. Значительный спад ёмкости для ячейки с композитной мембраной наблюдается в течение первых 15 циклов, после чего ёмкость стабилизируется на уровне 33 мАч л^{-1} . Для ячейки с мембраной Neosepta АНА наблюдается линейное падение ёмкости 0.2 мАч л^{-1} за цикл. В обоих случаях вклад кроссовера в падение ёмкости является незначительным (рисунок 5д, е)

На следующем этапе было проведено исследование непроточных ячеек с несмешанными электролитами. Для ячейки с композитной мембраной наблюдается быстрое падение ёмкости на первых 15 циклах, однако при дальнейшей работе ёмкость стабилизируется на уровне 37 мАч л^{-1} , что составляет 70% от теоретической ёмкости, и что сопоставимо с результатами, полученными для ячейки со смешанными электролитами. Однако на ЦВА, полученных после циклирования ячеек с композитной мембраной, наблюдается полное смешивание католита и анолита в результате циклирования (рисунок 5д). Ячейка с мембраной Neosepta АНА обладает более стабильными характеристиками в процессе циклирования – падение ёмкости составило всего 0.017 мАч л^{-1} за цикл. В обоих экспериментах были получены высокие значения средних Кулоновских эффективностей: для ячейки с мембраной Neosepta АНА 98.85%, для ячейки с композитной мембраной 97.44%.

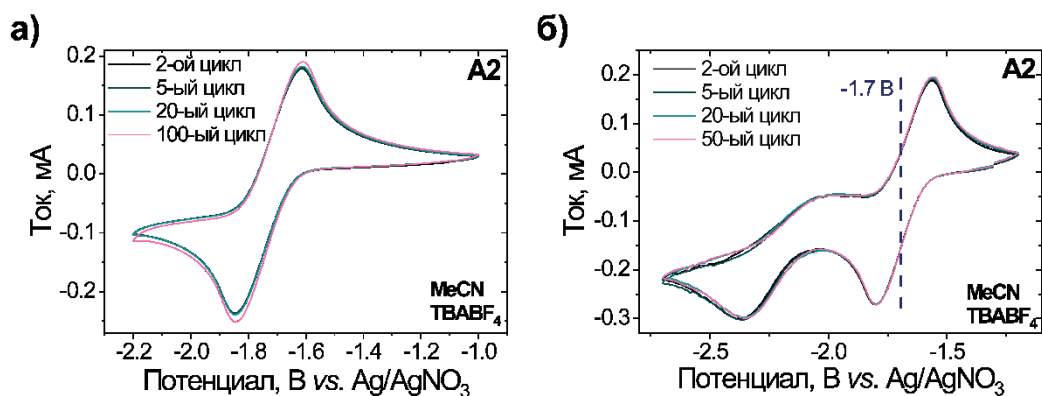


Рисунок 7. ЦВА растворов соединения **A2** в узком (а) и широком (б) диапазонах потенциалов. Состав электролитов: 3 мМ **A2**, 0.1 М $\text{TBABF}_4/\text{MeCN}$, скорость развёртки потенциала 200 мВ с^{-1} .

Проточный аккумулятор на основе редокс-пары **M3/A2** демонстрирует стартовую зарядную ёмкость в 250 мАч л^{-1} , что близко к теоретическому значению в 268 мАч л^{-1} (93%) и стартовую разрядную ёмкость 202 мАч л^{-1} . Значительное уменьшение ёмкости аккумулятора до $\sim 178 \text{ мАч л}^{-1}$ наблюдалось в течение первых 20 циклов (что соответствует 65% от максимальной ёмкости), однако после 20-ого цикла ёмкость батареи стабилизировалась и осталась на данном уровне до конца эксперимента (рисунок 8).

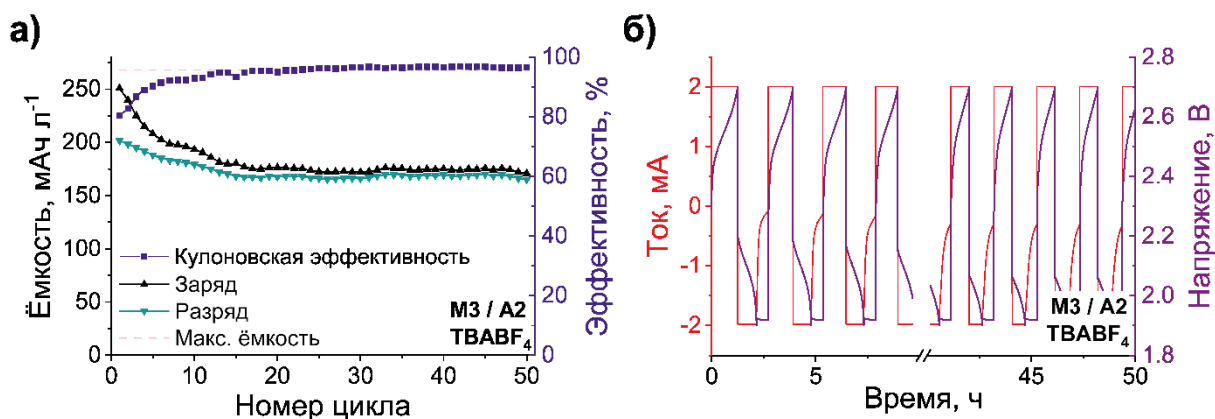


Рисунок 8. Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла (а) и заряд-разрядные характеристики (б) для проточного аккумулятора на основе системы **M3/A1** (а) с мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: смешанные электролиты, **A2** – 10.0 мМ, **M3** – 10.0 мМ, 0.1 М $\text{TBABF}_4/\text{MeCN}$.

Шестая глава посвящена синтезу и исследованию водорастворимого соединения на основе феназина в проточных аккумуляторах. На первом этапе было синтезировано соединение **A3** с заместителями, содержащими в своей структуре четвертичные аммонийные основания (рисунок 9).

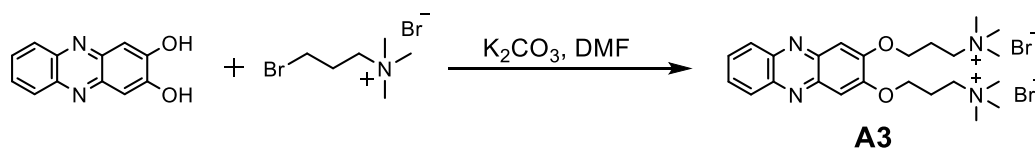


Рисунок 9. Схема синтеза соединения **A3**

Соединение **A3** является твердым с температурой плавления 273°C. В таблице 3 приведены растворимости **A3** в водных электролитах. Наиболее высокой растворимостью **A3** обладает в кислой среде благодаря протонированию азотных центров молекулы (1.3 М, теоретическая объемная ёмкость 70 Ач л⁻¹).

Электрохимические свойства соединения **A3** исследовались методом ЦВА в нейтральной, щелочной и кислой средах (рисунок 10 а, б, в; потенциалы восстановления представлены в Таблице 3).

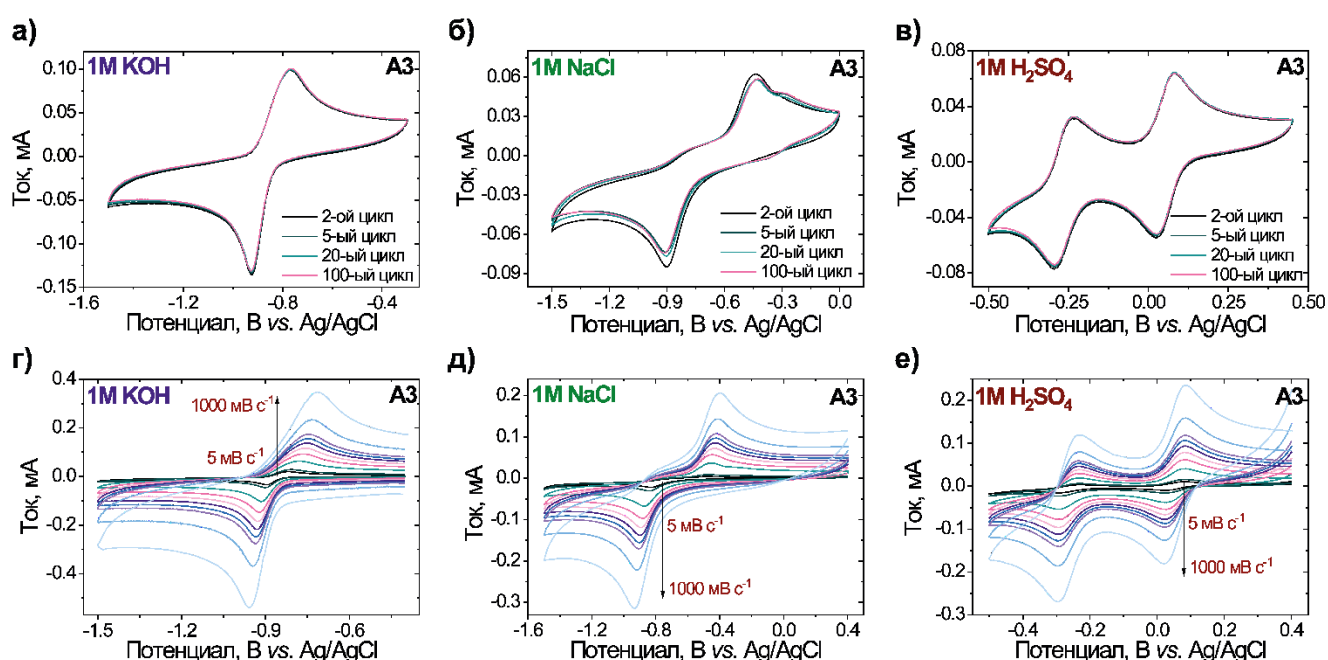


Рисунок 10. ЦВА (а, б, в), ЦВА при разных скоростях развертки (г, д, е) соединения **A3** в растворах электролитов: (а, г) 1.0 М KOH; (б, д) 1.0 М NaCl; (в, е) 1.0 М H₂SO₄.

В щелочной среде для соединения **A3** наблюдается квази-обратимая редокс реакция при потенциале -0.85 В vs. Ag/AgCl и разницей потенциалов между пиками восстановления и окисления в 0.16 В (скорости развертки 100 мВ с⁻¹), возрастающей при увеличении скорости развертки потенциала (рисунок 10 а, г). В нейтральной среде потенциал восстановления **A3** составил -0.67 В vs. Ag/AgCl, однако, расщепление пиков заметно увеличилось до 0.48 В (рисунок 10 б, д). При переходе к кислой среде, наблюдается полное разделение пиков, потенциалы восстановления соединения **A3** в 1.0 М H₂SO₄ составили +0.05 и -0.26 В vs. Ag/AgCl (рисунок 10 в, е). Электрохимические реакции для **A3** в кислой среде обратимы: расстояние между пиками составляет 59 мВ и не увеличивается с увеличением скорости развертки потенциала.

Диффузионные и кинетические параметры для соединения **A3** были определены из данных, полученных на вращающемся дисковом электроде по уравнениям Левича и Коутецкого-Левича, соответственно. Значения полученных коэффициентов диффузии и кинетические константы представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Данные о растворимости в различных электролитах, потенциалы полуволны, стабильность и обратимость электрохимических реакций, коэффициенты диффузии и кинетические параметры для соединения **A3** в различных электролитах.

A3	1.0 M KOH	1.0 M NaCl	1.0 M H₂SO₄
Растворимость, M	0.56	0.70	1.30
$E_{1/2}$, V	-0.85	-0.67	+0.05 (передача первого электрона) -0.26 (передача второго электрона)
Стабильность	Стабильно	Стабильно	Стабильно
Коэффициент(ы) диффузии, см ² с ⁻¹	$1.94 \times 10^{-6} \pm 2.9 \times 10^{-9}$	$9.64 \times 10^{-7} \pm 6.1 \times 10^{-9}$	$2.09 \times 10^{-6} \pm 5.16 \times 10^{-10}$ (передача первого электрона) $5.66 \times 10^{-6} \pm 1.35 \times 10^{-9}$ (передача второго электрона)
Кинетические константы, см с ⁻¹	$5.16 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-7}$	$2.59 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	-

Для выбора оптимальной мембраны были протестированы непроточные ячейки (h-cell) на основе системы **TEMPO/L/A3** (**TEMPO** = 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, ЦВА представлена на рисунке 11а) в нейтральной среде с мембранами: Nafion 117, Fumasep FAA-3PK-130 и Neosepta АНА (рисунок 11б). Применение мембраны Nafion 117 приводит к быстрому спаду ёмкости батареи из-за высокой скорости кроссовера активных компонентов сквозь мембрану. Применение анион-обменных мембран Neosepta АНА и Fumasep FAA-3PK-130 позволяет получить более стабильное циклирование ячеек. Несмотря на то, что применение мембраны Fumasep FAA-3PK-130 приводит к чуть лучшим характеристикам, уровень кроссовера в обоих случаях примерно одинаковый (ЦВА катодитов и анолитов до и после циклирования представлены на рисунке 11в). По результатам исследования сопротивления мембран методом импеданса мембрана Neosepta АНА была выбрана для дальнейших исследований, так как мембрана Fumasep FAA-3PK-130 обладает самым высоким сопротивлением среди 3 образцов во всех выбранных условиях.

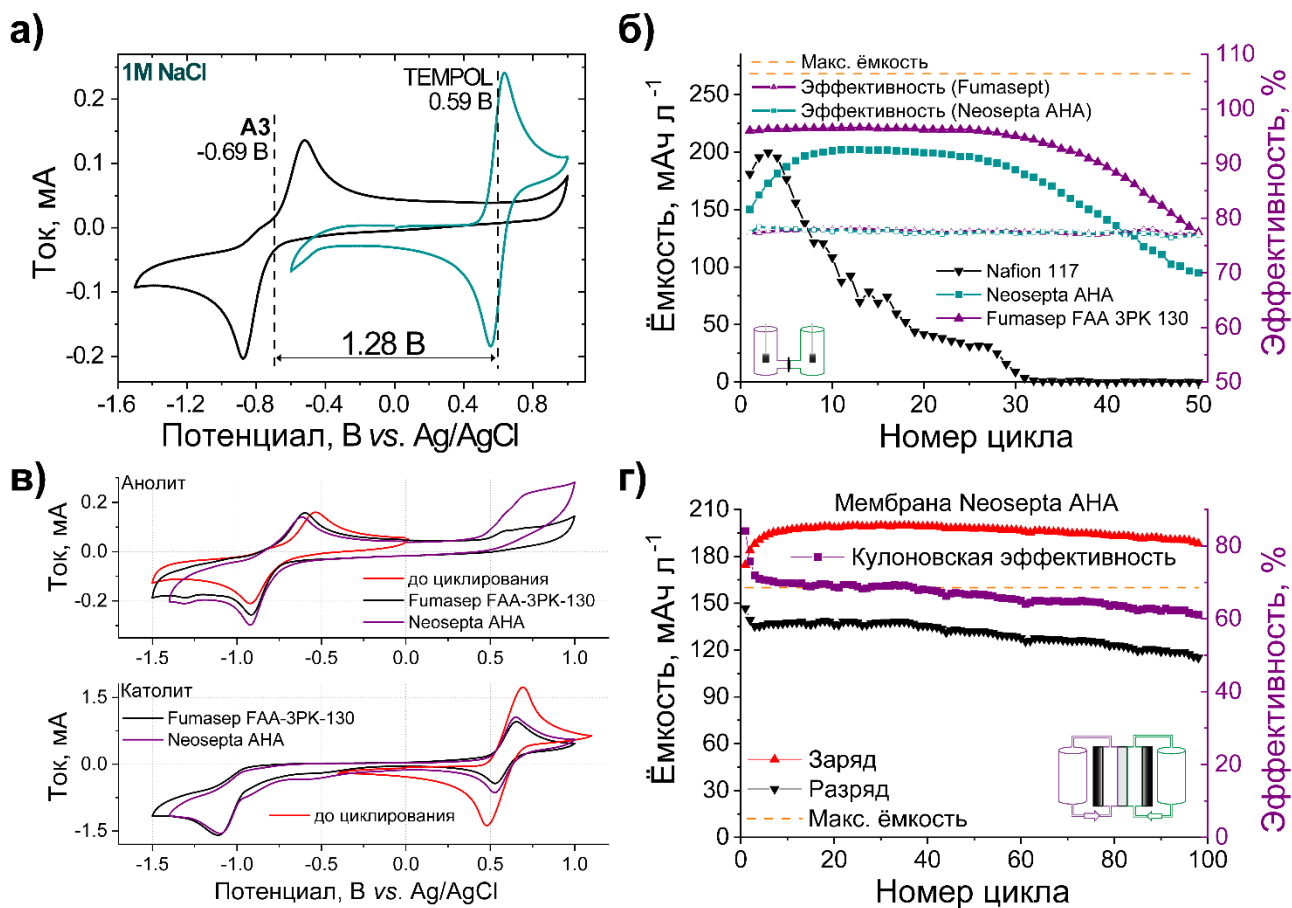


Рисунок 11. (а) ЦВА соединений АЗ и TEMPOL; (б) Зависимости разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточных ячеек на основе системы TEMPOL/АЗ с различными мембранами; (в) ЦВА электролитов до и после циклирования непроточных ячеек с мембранами Fumasep-3PK-130 и Neosepta АНА; (г) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла и заряд-разрядные характеристики проточного аккумулятора на основе системы TEMPOL/АЗ с мембраной Neosepta АНА.

На следующем этапе были протестированы проточные аккумуляторы на основе системы TEMPOL/АЗ с мембраной Neosepta АНА. Проточный аккумулятор продемонстрировал 100 циклов стабильной работы с потерей ёмкости 0.25 мАч л⁻¹ за цикл. Стартовая разрядная ёмкость составила 146.8 мАч л⁻¹ (92% от теоретической ёмкости), разрядная ёмкость после 100 циклов снизилась до 115.0 мАч л⁻¹, что составляет 72% от теоретического значения.

Затем соединение АЗ было протестировано в щелочном электролите в паре с катодом K₄Fe(CN)₆. Непроточные ячейки (h-cell) быстро деградировали при применении как потенциостатического, так и смешанного потенциостатического + гальваностатического циклирования. Тем не менее, ЦВА электролитов после циклирования выявили минимальную деградацию соединения АЗ, что говорит о стабильности анолита при его работе в аккумуляторах в данных условиях. Вероятно, быстрая деградация батарей на

основе $K_4Fe(CN)_6/A3$ связана с низкой стабильностью $K_4Fe(CN)_6$ в щелочной среде.

На заключительном этапе соединение **A3** было протестировано в электролите на основе 1.0 М H_2SO_4 в паре с широко известным катодитом $VOSO_4$. В начале была исследована стабильность непроточных ячеек на основе $VOSO_4/A3$ при циклировании в гальваностатическом режиме (Рисунок 12а). Стартовые разрядные ёмкости в исследуемой батарее оказались существенно ниже теоретических, а также наблюдалось быстрое падение ёмкости батареи после 25 циклов. При циклировании аналогичной ячейки в смешанном гальваностатическом + потенциостатическом режимах (Рисунок 12б) удалось достичь стабильного циклирования батареи со стартовой разрядной ёмкостью 73%, разрядной ёмкостью после 50 циклов 67% и Кулоновской эффективностью до 92%.

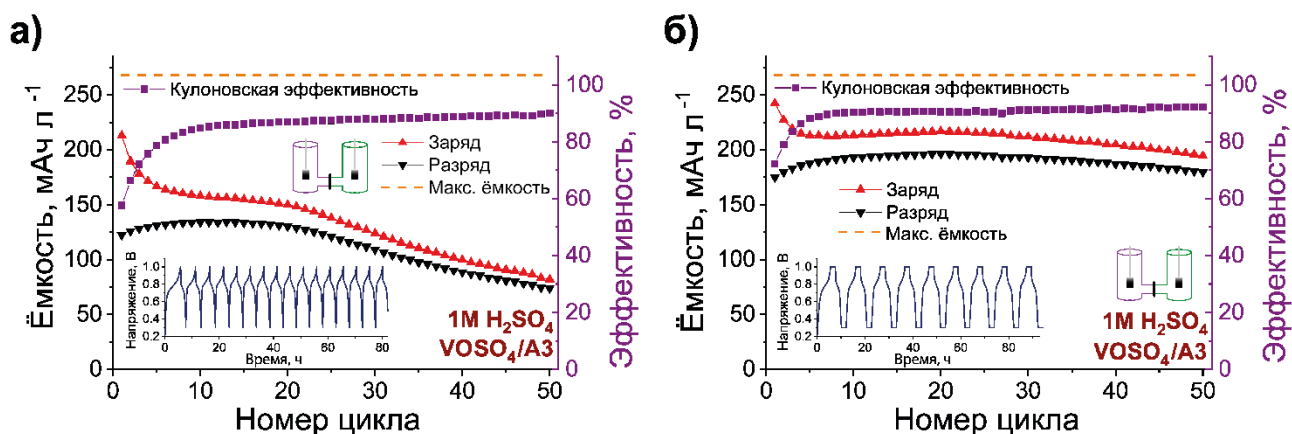


Рисунок 12. Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточных ячеек h-cell на основе системы $VOSO_4/A3$ с мембраной Neosepta АНА при циклировании в (а) потенциостатическом режиме и (б) смешанном потенциостатическом + гальваностатическом режиме. Вставки: зависимости напряжения батарей от времени для первых циклов. Состав электролитов: несмешанные электролиты, анолит **A3** – 5.0 мМ в 1.0 М H_2SO_4 , катодит 15 мМ $VOSO_4$ в 1.0 М H_2SO_4 .

Успешное циклирование непроточных ячеек позволило перейти к проточным аккумуляторам на основе пары $VOSO_4/A3$. Проточный аккумулятор с концентрацией **A3** 20 мМ циклировался в течение 325 циклов (48 дней) с Кулоновской эффективностью около 70% и разрядной ёмкостью после 325 циклов 35% от теоретической (рисунок 13). Несмотря на использование избытка катодита, падение ёмкости аккумулятора связывается с кроссовером $VOSO_4$ через мембрану. Замена катодита на 174-ом цикле позволила стабилизировать работу батареи и полностью прекратить падение ёмкости на 300-325 циклах. Проведенные исследования доказывают перспективность применения соединения **A3** в качестве замены солям ванадия в кислых средах.

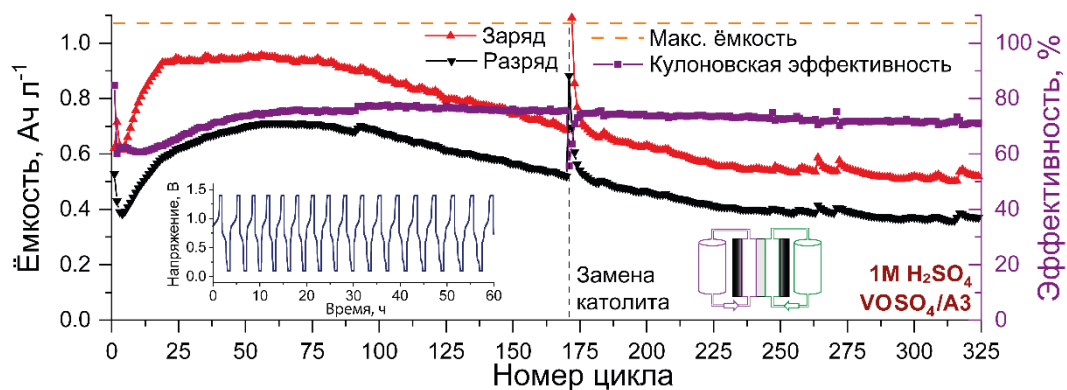


Рисунок 13. Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы $\text{VOSO}_4/\text{A3}$ с мембраной Neosepta АНА при циклировании в смешанном потенциостатическом + гальваностатическом режиме. Вставка: зависимость напряжения батарей от времени для первых циклов. Состав электролитов: несмешанные электролиты, анолит A3 – 20.0 мМ в 1.0 М H_2SO_4 , католит 60 мМ VOSO_4 в 1.0 М H_2SO_4 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках данной диссертации синтезировано и охарактеризовано различными методами физико-химического анализа девять редокс-активных соединений на основе триариламина и феназина. Все соединения были охарактеризованы методами циклической и гидродинамической вольтамперометрии. Полученные соединения были исследованы в качестве катодитов и анолитов в статических (h-cells, coin-type cell) и/или гибридных и проточных аккумуляторах для изучения их электрохимических характеристик.

Впервые разработаны соединения на основе триариламина в качестве катодитов для органических неводных проточных аккумуляторов. Направленный молекулярный дизайн позволил синтезировать высокорастворимые соединения (с растворимостью от 2.2 М до полной смешиваемости с MeCN), обладающие обратимыми и стабильными реакциями окисления (соединения **M3**, **M4**, **M6** и **M7**, потенциалы восстановления 0.03 – 0.6 В vs. Ag/AgNO_3) за счет замещения всех *para*-положений фенильных колец этиленгликолевыми заместителями и атомами брома. Показано, что ячейки, электролиты которых не содержат ионов Li^+ или PF_6^- , обладают более высокой стабильностью. Исследованы неводные проточные аккумуляторы на основе систем **M3/A1**, **M4/A1**, **M6/A1** и **M7/A1** с фоновыми электролитами с солями NaClO_4 и TBAF_4 . Показано, что соединения с двумя азотными центрами (**M6** и **M7**) не обладают высокими практическими ёмкостями, что может быть объяснено затруднением в протекании двухэлектронного редокс-процесса. Так, установлено, что соединение **M3** является наиболее перспективным катодитом для дальнейших исследований благодаря его способности смешиваться с

ацетонитрилом в любых пропорциях, высокому потенциалу окисления (0.57 В vs. Ag/AgNO₃), способности достигать высоких значений практической ёмкости и высокой стабильности при работе в неводных проточных аккумуляторах.

Проведено сравнение новой композитной мембраны на основе PVdF и LAGTP и коммерческой мембраны Neosepta АНА как сепараторов для неводных проточных аккумуляторов. Изготовленная композитная мембрана обладает более высокой ионной проводимостью $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$ См см⁻¹ и низким сопротивлением (10-15 Ом см² для композитной мембраны; 80 Ом см² для мембраны Neosepta АНА), но более высокими скоростями кроссовера органических редокс активных компонентов (в диапазоне от $3.6 \cdot 10^{-6}$ см² мин⁻¹ до $1.6 \cdot 10^{-5}$ см² мин⁻¹ для **M3** и **A1**). Было проведено сравнение характеристик непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **M3/A1** с различными мембранами и смешанными и несмешанными электролитами. В случае использования смешанных электролитов непроточная ячейка с композитной мембраной обладала схожими зарядно-разрядными характеристиками, но более низким сопротивлением, по сравнению с аналогичной ячейкой с мембраной Neosepta АНА (Кулоновская эффективность >97%, разрядная ёмкость после 50 циклов составляла 70% от теоретического значения). При применении несмешанных электролитов ячейка с коммерческой мембраной обладала лучшими характеристиками. Быстрый спад ёмкости батареи с композитной мембраной и несмешанными электролитами обусловлен быстрым кроссовером обоих редокс-активных компонентов.

Впервые показана возможность и перспективность применения соединения на основе феназина в качестве анолита для неводных проточных аккумуляторов. Синтезированное и исследованное соединение **A2** обладает обратимой и стабильной реакцией одноэлектронного восстановления, потенциалом восстановления -1.72 В vs. Ag/AgNO₃, быстрой диффузией и отличной растворимостью в ацетонитриле (>2.5 М). Неводный проточный аккумулятор на основе системы **M3/A2** обладает напряжением 2.3 В, высокими ёмкостями в течение 50 циклов работы и Кулоновской эффективностью >95%.

Получено и охарактеризовано новое водорастворимое производное феназина **A3**, содержащее солюбилизирующие заместители с четвертичными аммонийными группами. Показано, что **A3** является уникальным соединением, обладающим обратимой реакцией восстановления в широком диапазоне рН с потенциалами: -0.85 В (1.0 М КОН), -0.67 В (1.0 М NaCl), -0.26 В и 0.05 В (1.0 М H₂SO₄). Соединение **A3** было исследовано в непроточных (h-cell) и проточных аккумуляторах с **TEMPO** в нейтральной среде, K₄[Fe(CN)₆] в щелочной среде, и VOSO₄ в кислой среде. Было показано, что проточный

аккумулятор на основе системы **TEMPO**L/A3 обладает стабильной работой в течение 100 зарядно-разрядных циклов с падением ёмкости $0.25 \text{ mA}\cdot\text{ч л}^{-1}$ за цикл и практической ёмкостью 72% от теоретической после 100 циклов работы. Проточный аккумулятор на основе $\text{VO}_2/\text{A3}$ с кислой средой фонового электролита циклировался в течение 325 зарядно-разрядных циклов с падением ёмкости $1.29 \text{ mA}\cdot\text{ч л}^{-1}$ за цикл.

Полученные результаты показывают, что изученные соединения на основе триариламинов и феназина являются перспективными материалами для органических проточных аккумуляторов. Установлены закономерности и принципы для молекулярного дизайна новых материалов для органических проточных аккумуляторов высокой ёмкости. Дальнейшее исследование данных классов соединений, в совокупности с необходимыми инженерными усовершенствованиями конструкции проточных аккумуляторов, позволит создавать новые поколения современных накопителей энергии и приблизить технологию органических проточных аккумуляторов к коммерциализации и повсеместному внедрению.

Из диссертационной работы можно сделать следующие основные **выводы**:

1. Впервые представлены соединения на основе триариламинов, которые могут быть использованы как катоды для проточных и гибридных аккумуляторов. Направленный молекулярный дизайн соединений позволил получить высокорастворимые соединения, обладающие стабильными и обратимыми реакциями окисления (для соединений с заместителями во всех *para*-положениях фенильных колец), и продемонстрировавшие высокую перспективность их применения в качестве катодов для неводных проточных аккумуляторов. Проточный аккумулятор на основе системы **M3/A1** обладает Кулоновской эффективностью 90% и 65% от теоретической ёмкости после 50 циклов работы.

2. Разработанные композитные мембраны на основе полимерной матрицы из поливинилиден фторида и керамики $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ исследованы как альтернатива коммерческим мембранам для неорганических проточных аккумуляторов. Непроточные ячейки (h-cell) на основе системы **M3/A1** обладают меньшим сопротивлением, по сравнению с аналогичными ячейками с мембраной Neosepta ANA, Кулоновской эффективностью >97% и ёмкостью 70% от теоретической после 50 циклов работы.

3. Впервые синтезировано и исследовано высокорастворимое соединение на основе феназина **A2** как анолит для неводных органических аккумуляторов (потенциал восстановления **A2** $-1.72 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$). Неводный проточный

аккумулятор на основе системы **M3/A2** обладает напряжением 2.3 В, высокими ёмкостями в течение 50 циклов работы и Кулоновской эффективностью >95%.

4. Показано, что водорастворимое производное феназина **A3** обладает двухэлектронной обратимой реакцией восстановления в нейтральной, кислой и щелочной средах. Проточные аккумуляторы, в которых использовалось соединение **A3** в качестве анолита, обладают стабильной работой в течении >100 заряд-разрядных циклов в нейтральной и кислой среде с падением ёмкости 0.25 мАч л⁻¹ (0.09%) и 1.29 мАч л⁻¹ (0.12%) за цикл, соответственно.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в научных журналах:

1. Ovsyannikov N. A., Romadina E. I., Akhmetov N. O., Pogosova M. A., Akkuratov A. V., Gvozdik N. A., Stevenson K. J. All-Organic Non-Aqueous Redox Flow Batteries with Advanced Composite Polymer-Ceramic Li-Conductive Membrane // J. Energy Storage – 2022. – V. 46. – P.103810.
2. Romadina E. I., Komarov D. S., Stevenson K. J., Troshin P. A. New phenazine based anolyte material for high voltage organic redox flow batteries // Chem. Commun. – 2021. – V. 57. – P. 2986–2989.
3. Romadina E. I., Volodin I. A., Stevenson K. J., Troshin P. A. New highly soluble triarylamine-based materials as promising catholytes for redox flow batteries // J. Mater. Chem. A. – 2021. – V. 9. – P. 8303–8307

Патенты:

Патент № 2752762 Российская Федерация, С07С 211/54 (2006.01), H01M 6/16 (2006.01), H01M 10/0566 (2010.01). Высокорстворимый катодит на основе трифениламина и электрохимический источник тока на его основе : № 2020135045 : заявл. 26.10.2020 : опубл. 02.08.2021 / Ромадина Е.И., Стивенсон К., Трошин П.А.; заявитель Сколковский институт науки и технологий. – 4 с.

Материалы докладов научных конференций:

1. The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, 4 – 6 августа 2022 года, Нур-Султан, Казахстан.
2. Школа молодых ученых «Электроактивные материалы и химические источники тока», 30 мая – 5 июня 2022 года, Москва, Россия.

3. 2022 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), 30 мая – 3 июня 2022 года, *онлайн-конференция*.
4. 241st ECS Meeting, 29 мая – 2 июня 2022 года, *онлайн-конференция*.
5. XII Международная конференция молодых ученых «Mendeleev-2021», 6 – 10 сентября 2021 года, Санкт-Петербург, Россия.
6. XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 20 – 24 сентября 2021 года, Уфа, Россия.
7. International Fall School on Organic Electronics – 2020, 14 – 17 сентября 2020 года, *онлайн конференция*.