

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

*На правах рукописи*

**РОМАДИНА ЕЛЕНА ИГОРЕВНА**

**ДИЗАЙН НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРОТОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Ph. D., профессор

Стивенсон Кейт Джон

Москва – 2022 г.

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Цели и задачи диссертационной работы.....	6
Научная новизна.....	7
Теоретическая и практическая значимость.....	7
Методология и методы исследования.....	8
Положения, выносимые на защиту.....	9
Степень достоверности.....	9
Публикации и апробация результатов.....	10
Личный вклад автора.....	10
Благодарности.....	11
Структура и объем диссертации.....	11
ГЛАВА 1. Обзор литературы.....	12
1.1. Принцип работы, компоненты и основные характеристики проточных аккумуляторов.....	12
1.2. Классификация проточных аккумуляторов.....	16
1.3. Основные современные технологии проточных аккумуляторов.....	17
1.4. Неорганические проточные аккумуляторы.....	18
1.5. Водные проточные аккумуляторы на основе комплексов металлов.....	21
1.6. Неводные проточные аккумуляторы на основе комплексов металлов.....	22
1.7. Применение органических материалов в проточных аккумуляторах.....	26
1.8. Высокорастворимые органические соединения для неводных проточных аккумуляторов.....	32
1.9. Создание высокорастворимых органических соединений для водных проточных аккумуляторов.....	38
1.10. Заключение к Главе 1.....	53
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть.....	55
2.1. Список использованных исходных материалов.....	55
2.2. Синтез органических редокс-активных соединений.....	55
2.3. Характеризация полученных соединений.....	60
2.4. Электрохимическая характеризация полученных соединений.....	61
2.5. Электрохимическая и структурная характеризация мембран.....	62
2.6. Подготовка мембран.....	62
2.7. Тестирование непроточных ячеек (h-cell).....	63

2.8. Тестирование проточных аккумуляторов .....	64
2.9. Математические методы .....	64
ГЛАВА 3. Синтез и исследование производных триариламинов в качестве растворимых катодных материалов для неводных проточных аккумуляторов .....	68
3.1. Синтез соединений М1-М7 на основе триариламинов .....	68
3.2. Исследование соединений М1-М7 методом циклической вольтамперометрии .....	69
3.3. Определение коэффициентов диффузии для соединений на основе триариламинов .....	71
3.4. Выбор оптимального фонового электролита .....	73
3.5. Исследование соединений М3, М4, М6 и М7 в проточных аккумуляторах .....	74
3.6. Исследование проточных аккумуляторов при различных токах заряда-разряда .....	77
3.7. Применение соединений на основе триариламинов в гибридных аккумуляторах .....	78
3.8. Заключение к Главе 3 .....	79
ГЛАВА 4. Исследование композитных полимер-керамических мембран в неводных проточных аккумуляторах .....	80
4.1. Изготовление и характеристика композитных мембран .....	80
4.3. Исследование циклической стабильности непроточных ячеек с различными мембранами .....	84
4.4. Исследование композитных мембран после их применения в батареях .....	90
4.5. Заключение к Главе 4 .....	91
ГЛАВА 5. Синтез и исследование соединения на основе феназина в неводных проточных аккумуляторах .....	92
5.1. Синтез производного феназина А2 .....	92
5.2. Исследование соединения А2 методом циклической вольтамперометрии .....	93
5.3. Исследование соединения А2 в проточных аккумуляторах .....	94
5.4. Заключение к Главе 5 .....	96
ГЛАВА 6. Синтез и исследование водорастворимого соединения на основе феназина в проточных аккумуляторах .....	97
6.1. Синтез производного феназина А3 .....	97
6.2. Исследование соединения А3 методом циклической вольтамперометрии .....	98
6.3. Диаграммы Пурбе .....	100
6.4. Исследование соединения А3 в аккумуляторах с нейтральным фоновым электролитом .....	102
6.5. Исследование соединения А3 в аккумуляторах с щелочным фоновым электролитом .....	103

6.6. Исследование соединения АЗ в аккумуляторах с кислым фоновым электролитом	105
6.7. Заключение к Главе 6 .....	107
Заключение и выводы .....	109
Список сокращений и условных обозначений .....	112
Список литературы .....	115
Приложение. ....	139
Приложение к Главе 3 .....	139
Приложение к Главе 4 .....	144
Приложение к Главе 5 .....	150
Приложение к Главе 6 .....	151
Список литературы, используемой в Приложении .....	167

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 [1]. Оптимальным решением данной проблемы может стать применение электрохимических накопителей [2,3].

Наиболее перспективной технологией для запасаения больших количеств электроэнергии на сегодняшний день считаются проточные аккумуляторы [4]. В отличие от других типов аккумуляторов (например, Li-ионных), в данных устройствах запасают энергию вещества находятся не в структуре электрода, а в отдельных резервуарах в растворенном виде и прокачиваются 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 [5,6], а также другие системы на основе неорганических соединений, например бромид-цинковые [5–7] или полисульфид-бромидные [8,9] 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 [10]), низкой удельной ёмкости [11,12], а также других проблем, связанных с их эксплуатацией [13]. 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 [14]. Разработанные методы органического синтеза позволяют создавать различные органические соединения путем комбинации редокс-активных центров, сольбилизирующих 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 [15]. 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.

В качестве редокс-активных компонентов в проточных аккумуляторах используют несколько классов соединений. Среди анолитов зачастую используются хиноны [16–41], феназины [42–47] и виологены [48–65]; среди католитов – ферроцен и его производные [48,52,57,59,63,66–70], диалкоксибензолы [71–82], соединения на основе ТЕМРО [58,61,74,83–95], реже соединения на основе циклопропений-катионов [49,96–101] и на основе фенотиазинов [73,102–113].

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 pH среды на электрохимическое поведение соединения в растворе и тестирование соединения в проточных аккумуляторах с различным pH 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 католиты 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 полилвинилиденфторида 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 pH фонового электролита (в щелочной, нейтральной и кислой средах).

### **Теоретическая и практическая значимость**

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные католиты 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 АНА 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 рН.

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 поливинилиденфторида 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 результатов**

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.

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

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.

### **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).

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность всем коллегам, упомянутым выше, за их вклад в данную работу. Также отдельно Автор считает важным упомянуть и поблагодарить: научного руководителя, проректора Сколтеха проф. Кейта Стевенсона за чуткое руководство, поддержку и помощь в реализации идей Автора; к.х.н. сотрудника ИПХФ РАН Александра Аккуратова за продуктивную коллаборацию и ценные советы на всем пути выполнении данной Диссертации; коллектив института ИПХФ РАН, и в частности зав. лаб. П.А. Трошина, за предоставление необходимой приборной базы для выполнения синтетической части представленной работы и ценные советы по проведению органического синтеза. Также Автор выражает благодарность студентам и сотрудникам Сколтеха: Наталье Гвоздик, Николаю Овсянникову и Никите Ахметову за успешную реализацию проекта по исследованию композитных мембран в проточных аккумуляторах и Ивану Володину за проектирование лабораторной ячейки проточного аккумулятора. Автор благодарит коллег, друзей и семью за вдохновение, мотивацию и веру в Автора в любых жизненных ситуациях.

### **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.

## ГЛАВА 1. Обзор литературы

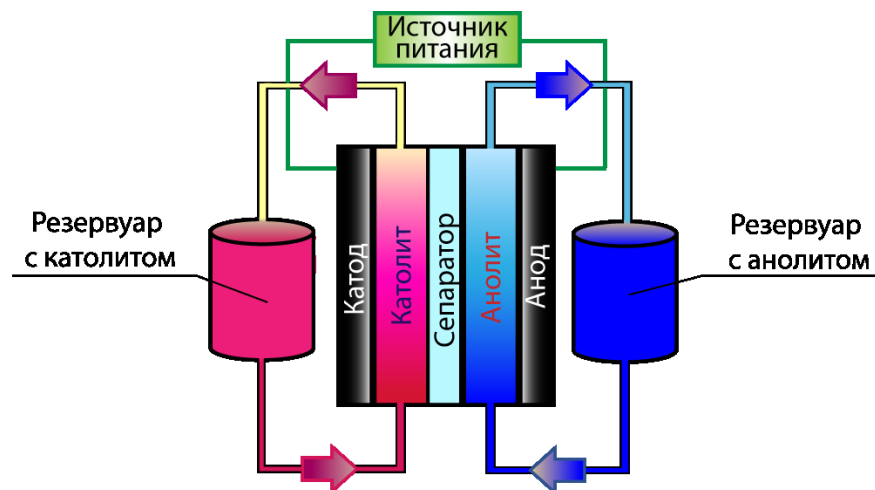
Массовое внедрение альтернативных источников электроэнергии, таких как солнечные и ветряные электростанции, приводит к дисбалансу выработки и потребления электроэнергии и повышению интереса к разработке новых недорогих, стабильных и безопасных устройств для хранения энергии [114]. Несмотря на быстрое развитие различных технологий запасания электроэнергии (например, литий-ионных аккумуляторов), их массовое внедрение в виде больших установок запасания энергии пока затруднено из-за высокой стоимости таких устройств и их небольшого срока эксплуатации [115,116]. Большой обзор используемых технологий запасания электроэнергии и перспективных разработок представлен в публикациях и отчетах [2,117,118]. Согласно представленным данным, проточные аккумуляторы (*англ.* - Redox flow batteries) считаются одной из наиболее перспективных технологий для таких задач, как запасание электроэнергии, генерируемой возобновляемыми источниками энергии, балансировки напряжения в цепях или снижения пиковой мощности.

На настоящий момент проточные аккумуляторы (за исключением ванадиевых систем) пока остаются технологией, исследуемой на лабораторном уровне. Одним из наиболее активно развивающихся направлений является разработка проточных аккумуляторов на основе органических соединений [82,119,120]. Многообразие органических структур позволяет получать редокс-активные вещества с необходимыми физико-химическими характеристиками, растворимостью и окислительно-восстановительными потенциалами. Несмотря на то, что данное направление начало развиваться только около 10 лет назад, уже получены многообещающие результаты, которые представлены в данном обзоре.

### 1.1. Принцип работы, компоненты и основные характеристики проточных аккумуляторов

Проточный аккумулятор – это перезаряжаемый электрохимический источник тока, основное отличие которого от других батарей (например, литий-ионных) заключается в том, что редокс-активные соединения располагаются не на электродах, а растворены в жидких электролитах [121]. Общая схема проточного аккумулятора представлена на рисунке 1. В проточных аккумуляторах электролиты (католит и анолит) хранятся вне электрохимической ячейки в отдельных резервуарах и прокачиваются через электрохимическую ячейку при помощи насосов. Удельная мощность батареи определяется размером и конструкцией электрохимической ячейки (или набором ячеек), а плотность энергии и мощность батареи зависят от используемых составов электролитов.

В следующей главе кратко описаны основные компоненты и параметры проточных аккумуляторов, однако данный обзор не включает инженерные аспекты устройства батарей. Разработка новых материалов электродов, дизайн ячейки и систем хранения электролитов, несомненно, являются важными задачами для улучшения всех параметров батарей и их коммерциализации, однако не являются объектом исследования в данной Диссертационной работе. Тонкости инженерной составляющей подробно представлены в обзоре 2017 года, опубликованном группой Ф. Уолша (F. Walsh) [122].



**Рисунок 1.** Принципиальная схема проточного аккумулятора.

### *1.1.1. Основные компоненты конструкции проточного аккумулятора*

#### Электроды

Термины «катод» и «анод» обозначают электроды, и определяются таким образом, что катод (положительный электрод) предназначен для работы с более положительным потенциалом, чем потенциал «анода» (отрицательного электрода).

#### Мембрана или сепаратор

Сепаратор (или мембрана) располагается между катодной и анодной частями электрохимической ячейки и обеспечивает перенос положительных или отрицательных ионов при заряде или разряде аккумулятора. Сепараторами могут быть: полимерные анион- или катионообменные мембраны (например, мембраны Nafion, Neosepta, Fumasep), ионопроводящие керамические мембраны (например, LISICON или NASICON), материалы на основе цеолитов или других материалов. В простейшем случае может использоваться пористая полимерная мембрана с оптимальным размером пор (например, диализные мембраны или сепараторы Celgard).

Фоновый электролит

В качестве растворителя в проточных аккумуляторах может использоваться вода (водные проточные аккумуляторы), органические растворители (неводные проточные аккумуляторы) или смесь двух или более растворителей.

Для увеличения проводимости растворов в растворитель добавляют соли, кислоты или основания. В случае водных растворов наиболее часто используются  $H_2SO_4$ , KOH, NaOH, NaCl. В случае органических растворителей могут использоваться неорганические соли ( $NaClO_4$ ,  $LiPF_6$  и др.), соли, содержащие неорганический катион и органический анион ( $LiTFSI$ ,  $LiB(CN)_4$  и др.), соли, содержащие органический катион и неорганический анион (TBAF, TBABF<sub>4</sub> и др.) или полностью органические соли.

Редокс-активные соединения

Соединения, претерпевающие окислительно-восстановительную реакцию в процессе заряда и разряда аккумулятора, называют редокс-активными соединениями. Редокс-активные соединения, применяемые в проточных аккумуляторах, подразделяются на два класса – католиты (= растворимые катодные материалы) и анолиты (= растворимые анодные материалы).

Термин «анолит» относится к соединению, находящемуся в анодном пространстве аккумулятора, и которое претерпевает переход к более низкой степени окисления в процессе заряда батареи. Реакцию, протекающую с анолитом в процессе заряда батареи, можно описать следующим уравнением:



Термин «католит» относится к соединению, находящемуся в катодном пространстве аккумулятора, и которое претерпевает переход в более высокое состояние окисления в процессе заряда батареи. Реакцию, протекающую с католитом в процессе заряда батареи, можно описать следующим уравнением:

*1.1.2. Основные параметры проточного аккумулятора*

**Ёмкость** батареи определяется количеством редокс-активных соединений ( $v$ , моль) и количеством передаваемых электронов на одну молекулу ( $n$ ).

$$\text{Ёмкость} = n \times v \times F \text{ (Кл)} = n \times v \times \frac{F}{3600} \text{ (А} \cdot \text{ч)}$$

**Удельная объемная ёмкость аккумулятора (Volumetric energy density) ( $\text{А}\cdot\text{ч л}^{-1}$ )** определяется концентрацией редокс-активных соединений ( $C$ , моль  $\text{л}^{-1}$ ) и количеством передаваемых электронов на одну молекулу ( $n$ ).

$$\text{Ёмкость (v)} = n \times C \times F / 3600$$

**Степень заряда аккумулятора (State of charge, SOC)** электролита определяется концентрацией заряженной формы редокс-активного соединения ( $X_{\text{заряж}}$ ) и концентрацией разряженной формы редокс-активного соединения ( $X_{\text{разряж}}$ ) в соответствии с формулой:

$$\text{SOC} = X_{\text{заряж}} / (X_{\text{заряж}} + X_{\text{разряж}}).$$

Термин «**плотность тока**» (**Current density**) ( $\text{А см}^{-2}$ ) относится к значению зарядно-разрядного тока на геометрическую площадь мембраны, находящейся в электрохимической ячейке.

**Объемная плотность энергии (Energy density) ( $\text{Вт}\cdot\text{ч л}^{-1}$ )** характеризует количество энергии, запасенной в объёме электролитов.

$$\text{Energy Density}_v = \text{Напряжение} \times \text{Ёмкость}_v$$

Термин «**Кулоновская эффективность**» (**Coulombic efficiency**) равносител термину «Эффективность по току» и означает соотношение заряда, отданного батареями в процессе разряда аккумулятора, к заряду, полученному батарей в процессе заряда аккумулятора.

**Эффективность по напряжению (Voltage efficiency)** аккумулятора определяется отношением напряжения батареи на разряде к напряжению при заряде. Эффективность по напряжению определяется при заданных зарядно-разрядных токах и зависит от ряда факторов, в том числе от степени заряда.

Термин «**Эффективность по энергии**» (**Energy efficiency**) относится к отношению энергии ячейки при разряде к энергии на заряде при определенной плотности тока.

В завершение описания основных параметров проточных аккумуляторов, стоит отметить комбинацию "идеальных" параметров, к которым стремятся ученые, разрабатывающие данный тип батарей:

- *Высокое напряжение батареи.* Напряжение ячейки определяет объемную плотность энергии батареи: чем выше напряжение, тем больше запасаемое количество энергии.
- *Возможность применения высоких токов заряда-разряда.* Чем выше возможные плотности тока, тем выше максимальная выдаваемая мощность батареи.

- *Высокие эффективности по току, напряжению и энергии.* Чем выше эффективность батарей, тем меньшими энергетическим потерями она обладает.
- *Долгий срок эксплуатации.* Применение стабильных редокс-активных материалов позволяет продлить срок службы проточного аккумулятора.
- *Практичность и экономичность.* Все материалы, используемые в батарее, должны быть доступны, дешевы, безопасны и экологичны.

Большинство из указанных параметров связаны друг с другом и подразумевают создание безопасных и высокорастворимых редокс-активных соединений.

## 1.2. Классификация проточных аккумуляторов

Для более полного понимания технологий, применяемых в проточных аккумуляторах, в данной главе приведены две основные классификации таких систем: по типу используемого растворителя и по природе редокс-активных соединений.

Проточные аккумуляторы можно классифицировать по типу растворителя, который в них используется. В водных проточных аккумуляторах в качестве фонового электролита используются нейтральные, щелочные или кислые растворы на основе воды. Основным преимуществом применения водных растворов является почти нулевая цена растворителя, безопасность электролитов и отсутствие необходимости использования инертной атмосферы. Основным недостатком является узкое окно стабильности водных электролитов, ограничивающее максимальное напряжение батареи и часто приводящее к выделению газов на электродах.

Применение органических растворителей позволяет расширить окно электрохимической стабильности фонового электролита и создавать батареи с высоким напряжением (до 5 В). Однако циклирование неводных проточных аккумуляторов необходимо проводить в инертной атмосфере с применением дополнительных мер безопасности из-за использования легковоспламеняющихся растворителей.

Также проточные аккумуляторы могут быть классифицированы по типу используемых редокс-активных компонентов на неорганические и органические проточные батареи.

В неорганических проточных аккумуляторах в качестве редокс-активных соединений используются соли переходных металлов (например, ванадия, хрома, марганца, никеля и др.) [123], которые обладают стабильными и обратимыми редокс-реакциями. Однако низкая растворимость солей металлов, высокая цена таких материалов и вопросы экологической безопасности пока не позволяют широко использовать данную технологию.



Применение органических редокс-активных соединений (органические проточные аккумуляторы) может стать альтернативой неорганическим батареям. Органическая химия открывает большие возможности для синтеза стабильных и хорошо растворимых (как в воде, так и в органических растворителях) редокс-активных органических соединений. Однако на сегодняшний день эта технология находится в стадии разработки на лабораторном уровне.

### 1.3. Основные современные технологии проточных аккумуляторов

В настоящее время среди проточных аккумуляторов наиболее известны ванадийсодержащие устройства [5,6]. Также стоит отметить другие развивающиеся технологии, например, проточные аккумуляторы на основе систем Zn-Br<sub>2</sub> [5–7], Fe-Cr [124], Fe-Cd [125], Zn-Fe [126,127], Zn-Ni [128]. В таблице 1 подробно представлены различные типы неорганических проточных аккумуляторов, а также их характеристики.

Согласно прогнозам QY Research Group, к 2025 году мировой рынок проточных аккумуляторов достигнет \$370 млн ([depresearchreports.com](http://depresearchreports.com)), поэтому вслед за научными разработками появляются стартапы и небольшие компании, занимающиеся коммерциализацией данной технологии [135]. Наибольшее количество компаний занимается коммерциализацией ванадиевых проточных аккумуляторов, например Australian vanadium [australianvanadium.com](http://australianvanadium.com) (Австралия), Cell cube [cellcube.com](http://cellcube.com) (Канада), Visblue [visblue.com](http://visblue.com) (Дания), Volterion [volterion.com](http://volterion.com) (Германия), Vrb energy [vrbenergy.com](http://vrbenergy.com) (Китай), Sumitomo Electric Industries [schmid-group.com](http://schmid-group.com) (Япония), UniEnergy Technologies [uetechologies.com](http://uetechologies.com) (США) и др.

**Таблица 1.** Основные характеристики неорганических проточных аккумуляторов [123,129,130]

Проточный аккумулятор	Напряжение батареи (В)	Удельная плотность энергии	Плотность тока (мА см <sup>-2</sup> )	Количество заряд-разрядных циклов	Коммерческая технология?	Эффективность по энергии (%)	Ссылка на литературный источник
Ванадиевый	1.2 – 1.6	25–35 Вт·ч/кг	80 -100	25 000 – 35 000	да	75 - 80	[131]
Zn-Br <sub>2</sub>	1.8	65–85 Вт·ч/кг	80	2000	да	75	[7]
Fe-Cr	1.2	-	<500	60	да	80	[132]
Fe-Mn	0.8	40 Вт·ч/л	-	100	нет	67	[133,134]
Fe-Cd	1.2	31 Вт·ч/л	-	100	нет	80	[125]
Zn-Fe	1.5	34 Вт·ч/л	-	150	нет	83	[127]
Zn-Ni	1.7	70–100 Вт·ч/кг	-	500	нет	86	[128]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> /NaBr <sub>3</sub>	1.5	10–50 Вт·ч/кг	-	2000	да	60 - 75	[114]

Однако высокая и одновременно нестабильная цена ванадия и некоторые технические ограничения ванадиевых проточных систем (см. главу 1.4.1) открывают возможности для коммерциализации других технологий, например аккумуляторов на основе систем Zn-Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> или органических молекул. Некоторые компании уже продают небольшие проточные аккумуляторы на основе Zn-Br<sub>2</sub> (Redflow Battery, [redflow.com](http://redflow.com), Австралия) и органических

молекул (Jolt Energy, [jolt-energy.com](http://jolt-energy.com) (США), KemiWatt [kemiwatt.com](http://kemiwatt.com) (Франция), Jena Batteries [jenabatteries.de](http://jenabatteries.de) (Германия)).

Компания Jolt Energy Technologies заявляет, что коммерческие органические проточные аккумуляторы уже обладают в 3-4 раза более высокой объемной плотностью энергии относительно ванадиевых проточных батарей (80-100 Вт·ч кг<sup>-1</sup> для органических систем против 25 Вт·ч кг<sup>-1</sup> для ванадиевых систем), сроком службы 20 лет, высокой стабильностью и экологичностью.

## 1.4. Неорганические проточные аккумуляторы

### 1.4.1. Ванадиевые проточные аккумуляторы

Среди различных проточных аккумуляторов, ванадиевые системы наиболее хорошо исследованы. Комбинация ионов ванадия в разных степенях окисления в качестве католита и анолита (протекающие на катоде и аноде реакции представлены в таблице 2) позволяет подавлять кроссовер в системе. Применяемые в качестве электролитов растворы солей ванадия в концентрированных кислотах являются хорошим проводниками, что позволяет добиваться эффективностей по энергии около 80% при плотностях тока 100 мА см<sup>-2</sup> [136,137].

Основной недостаток ванадиевых систем заключается в низком напряжении батареи (1.4 В), низкой плотности энергии (< 25 Вт·ч л<sup>-1</sup>), высокой цене используемых ионообменных мембран и ограниченного диапазона рабочих температур (10 – 40°C) [138–140]. Более того, нестабильная цена ванадия [10] и его токсичность [141], ограничивают финансовую рентабельность и экологическую безопасность таких систем. Так, цена электролитов на основе ванадия превышает 80 USD\$ за кВт·ч [142]. Финальная стоимость энергии от батареи варьируется в пределах 200 – 750 USD\$ за кВт·ч, что сильно превышает целевой показатель затрат (150 USD\$ за кВт·ч к 2023 году), установленный министерством энергетики США [118].

**Таблица 2.** Электрохимические реакции, протекающие на электродах при заряде ванадиевого проточного аккумулятора.

Реакция на аноде	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	$E^0 = -0.26 \text{ В vs. SHE}$
Реакция на катоде	$VO^{2+} - e^- + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+$	$E^0 = +1.00 \text{ В vs. SHE}$
Суммарная реакция	$V^{3+} + VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons V^{2+} + VO_2^+ + 2H^+$	$E_{\text{батареи}} = 1.26 \text{ В}$

### 1.4.2. Проточные аккумуляторы на основе системы Zn/Br<sub>2</sub>

Наряду с ванадиевыми системами проточные аккумуляторы на основе Zn/Br<sub>2</sub> также являются коммерциализованной технологией [5,143] (протекающие на катоде и аноде реакции представлены в таблице 3). Такие проточные аккумуляторы демонстрируют более высокие

напряжения батареи (1.8 В) и практическую плотность энергии 60 Вт·ч л<sup>-1</sup> (при теоретической плотности энергии 570 Вт·ч л<sup>-1</sup>). Основным достоинством данной системы является низкая цена активных материалов, что позволяет снизить стоимость электролитов до <42 USD\$ за кВт·ч. Основными проблемами являются кроссовер (в системе используются смешанные электролиты для подавления кроссовера), формирование дендритов цинка, несбалансированность кинетики катодной и анодной реакций, формирование полибромид-анионов Br<sup>3-</sup>, Br<sup>5-</sup>. Для решения данных проблем применяются различные подходы, включая модификацию электродов для улучшения кинетики реакции Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub> [144–147], разработку новых ионообменных мембран для подавления кроссовера [148,149] и проектирование новых электрохимических ячеек [150].

**Таблица 3.** Электрохимические реакции, протекающие на электродах при заряде проточного аккумулятора на основе системы Zn/Br<sub>2</sub>.

Реакция на аноде	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn^0$	$E^0 = -0.76 \text{ В vs. SHE}$
Реакция на катоде	$2Br^{-} - 2e^{-} \rightleftharpoons Br_2$	$E^0 = +1.06 \text{ В vs. SHE}$
Суммарная реакция	$Zn^{2+} + 2Br^{-} \rightleftharpoons Zn^0 + Br_2$	$E_{\text{батареи}} = 1.82 \text{ В}$

#### 1.4.3. Проточные аккумуляторы на основе системы Fe/Cr

Проточные аккумуляторы на основе системы Fe/Cr были разработаны в 1970-ых годах в НАСА (National Aeronautics and Space Administration, NASA) как возможное решение для запасаения электроэнергии для полетов в дальний космос [151]. Аккумулятор изготавливается на основе распространенных и дешевых материалов и обладает напряжением 1.18 В (протекающие на катоде и аноде реакции представлены в таблице 4), что делает его одним из наиболее доступных аккумуляторов [132,152]. Основные проблемы данной системы заключаются в медленной скорости реакции Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, требующей катализатора, и кроссовере активных компонентов. Как и в системе на основе Zn/Br<sub>2</sub>, в данном аккумуляторе применяются смешанные электролиты, что понижает практическую ёмкость системы.

**Таблица 4.** Электрохимические реакции, протекающие на электродах при заряде проточного аккумулятора на основе системы Fe/Cr.

Реакция на аноде	$Cr^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}$	$E^0 = -0.41 \text{ В vs. SHE}$
Реакция на катоде	$Fe^{2+} - e^{-} \rightleftharpoons Fe^{3+}$	$E^0 = +0.77 \text{ В vs. SHE}$
Суммарная реакция	$Cr^{3+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cr^{2+} + Fe^{3+}$	$E_{\text{батареи}} = 1.18 \text{ В}$

Большой сравнительный анализ ванадиевых аккумуляторов и аккумуляторов на основе системы Fe/Cr был проведен в работе [124]. Авторы пришли к выводу о высокой электрохимической стабильности и эффективностях обеих систем (потери ёмкости составили 0.3% и 1.2% за цикл, эффективности по энергии 80.3% и 78.4% при 120 мА см<sup>-2</sup> для ванадиевых и Fe/Cr аккумуляторов, соответственно).

#### 1.4.4. Проточные аккумуляторы на основе системы $Fe^{3+}/Fe^0$

Первые проточные аккумуляторы на основе  $Fe^{2+}$  в качестве одновременно католита и анолита были разработаны в 1981 году [153] (протекающие на катоде и аноде реакции представлены в таблице 5), обладают напряжением 1.21 В и теоретической объемной удельной ёмкостью 76 Вт·л<sup>-1</sup>. К сожалению, низкие значения эффективностей по току и недостаточная стабильность не позволяют внедрить данную технологию. Одним из вариантов развития может стать применение комплексов железа [154,155] вместо простых неорганических солей (данное направление рассмотрено в Главе 1.5).

**Таблица 5.** Электрохимические реакции, протекающие на электродах при заряде проточного аккумулятора на основе системы  $Fe^{3+}/Fe^0$ .

Реакция на аноде	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	$E^0 = -0.44 \text{ В vs. SHE}$
Реакция на катоде	$2Fe^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+}$	$E^0 = +0.77 \text{ В vs. SHE}$
Суммарная реакция	$3Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Fe^0$	$E_{\text{батареи}} = 1.21 \text{ В}$

#### 1.4.5. Проточные аккумуляторы на основе системы полисульфид/бромид

В проточном аккумуляторе на основе системы полисульфид/бромид используется полисульфид натрия и NaBr в качестве анолита и католита, соответственно (протекающие на катоде и аноде реакции представлены в таблице 6) [51]. Основное преимущество таких систем в доступности и очень низкой цене редокс-активных материалов, а основной недостаток – проблема перекрестного заряжения электролитов, для решения которой необходима усовершенствованная система управления процессами заряда и разряда батареи.

**Таблица 6.** Электрохимические реакции, протекающие на электродах при заряде проточного аккумулятора на основе системы полисульфид/бромид

Реакция на аноде	$S_n^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_n^{2-}$	$E^0 = -0.26 \text{ В vs. SHE}$
Реакция на катоде	$3Br^- - 2e^- \rightleftharpoons Br_3^-$	$E^0 = +1.09 \text{ В vs. SHE}$
Суммарная реакция	$S_n^{2-} + 3Br^- \rightleftharpoons 2S_n^{2-} + Br_3^-$	$E_{\text{батареи}} = 1.35 \text{ В}$

#### 1.4.6. Гибридные проточные аккумуляторы

Одним из направлений развития проточных аккумуляторов является создание гибридных батарей (Semisolid flow cells или solid-busters), которые объединяют достоинства технологий проточных и литий-ионных аккумуляторов. Создание гибридных аккумуляторов позволяет увеличить номинальную молярную концентрацию редокс-активных веществ за счет того, что они находятся в электролите в твердом состоянии в виде суспензии. Впервые данная технология была продемонстрирована в 2011 году [156] и в настоящее время исследуется как для водных, так и для неводных систем [157]. Перевод редокс-активных веществ в

нерастворимую форму позволяет полностью избежать кроссовера, однако требует специальной конструкции ячейки и решения проблемы повышенной вязкости электролитов.

Также в 2011 году была предложена идея создания водного Li-проточного аккумулятора, в конструкции которого используется литиевый анод и ферроцианид калия в качестве католита [158,159]. Такая конструкция объединяет преимущества Li-ионных батарей (высокое напряжение) и проточных аккумуляторов (легкая масштабируемость) [160,161]. К сожалению, проблема безопасности таких аккумуляторов ограничивает их применение.

### 1.5. Водные проточные аккумуляторы на основе комплексов металлов

Некоторые проблемы неорганических проточных аккумуляторов могут быть решены путем замены ионов металлов на комплексы металлов. Поскольку размер комплекса значительно превышает размер иона, при помощи такой замены можно значительно снизить кроссовер в системе [154,155,162].

Так, в работе [154] было показано, что комплексы железа ( $\text{Fe}(\text{TEA})$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , где TEA = триэтанолламин) демонстрируют значительно меньшую скорость кроссовера по сравнению с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Падение ёмкости проточного аккумулятора на основе комплексов железа ( $\text{Fe}(\text{TEA}) / \text{Fe}(\text{CN})_6$ ) составило 0.1 % за цикл, тогда как для классической системы ( $\text{VO}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ) оно равно 7.5 %.

Использование комплексов металлов позволяет также контролировать растворимость и электрохимические свойства получаемых соединений. Это наглядно продемонстрировано в работе [163], в которой авторы получили и сравнили между собой два комплекса железа: симметричный комплекс  $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DCBPY})_3]$ , (DCBPY = 2,2'-бипиридин-4,4'-дикарбоновая кислота) и несимметричные комплексы  $\text{M}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DCBPY})_2(\text{CN})_2]$  и  $\text{M}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DCBPY})(\text{CN})_4]$ , M = Na, K). Было показано, что нарушение симметрии комплекса приводит к увеличению растворимости соединения в 2 раза (с 0.6 М для симметричного комплекса до 1.22 М для  $\text{M}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DCBPY})_2(\text{CN})_2]$ ). Проточный аккумулятор с  $\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DCBPY})_2\text{CN}_2]$  в качестве католита и 1,1'-бис(3-сульфонатопропил)-4,4'-бипиридином в качестве анолита обеспечивает напряжение 1.2 В и обладает превосходной стабильностью при циклировании (6 000 заряд-разрядных циклов, падение ёмкости 0.00158% за цикл).

Другой гетеролигандный комплекс железа получен в работе [164]. Комплекс (железо-3-[бис(2-гидроксиэтил)амино]-2-гидроксипропансульфонат,  $\text{Fe}[\text{DIPSO}]$ ) был протестирован в качестве католита в паре с  $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ . Проточный аккумулятор продемонстрировал стабильное циклирование в течение 23 дней с падением ёмкости 0.0033% за цикл. В работах [165,166]

авторами продемонстрирована возможность использования комплексов железа и кобальта с лигандами DIPSO и TiPA (триизопропиламин) в качестве анолита и католита, соответственно. Батарея продемонстрировала стабильное поведение в течение 100 циклов (298 часов) с падением ёмкости  $0.018 \text{ Ач л}^{-1}$  за цикл.

Интересный пример использования комплексов металлов приведен в работе [162]: применение простого комплексообразователя EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота) позволило увеличить растворимость и электрохимическую стабильность комплексов хрома и создать водную батарею с напряжением 2.13 В, в которой не наблюдается выделения водорода или значительных потерь ёмкости.

В заключение можно отметить быстрое развитие направления водных проточных аккумуляторов на основе комплексов металлов. Было показано, что путем подбора лигандов возможно улучшать растворимость соединений, регулировать потенциал окисления/восстановления материалов, подавлять кроссовер редокс-активных соединений, тем самым повышать стабильность и эффективность батарей.

## **1.6. Неводные проточные аккумуляторы на основе комплексов металлов**

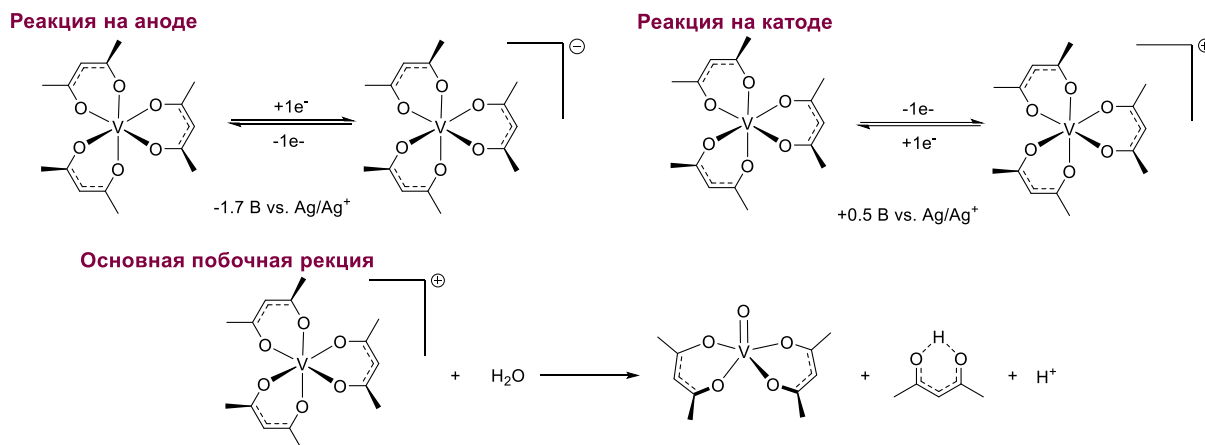
Как упоминалось в главе 1.2., напряжение проточных аккумуляторов, в которых используется вода в качестве растворителя, ограничено значением около 1.6 В. Переход к органическим растворителям позволяет создавать батареи высокого напряжения, а также расширить круг используемых редокс-активных материалов [167].

Комплексы металлов могут использоваться как в водных, так и в неводных системах, однако, в неводных средах, благодаря широкому окну стабильности органических растворителей, многие комплексы могут демонстрировать несколько стабильных степеней окисления за счет окислительно-восстановительных реакций металла и/или лигандов. Также тщательный подбор иона металла и лигандов позволяет регулировать свойства полученного комплекса, такие как растворимость и редокс потенциал.

### *1.6.1. Ацетилацетонатные комплексы ванадия и других металлов*

Одними из наиболее изученных комплексов являются ацетилацетонатные (acac) производные ванадия [168,169]. Как и для неорганических солей, в случае комплексов редокс-пара  $V^{2+}/V^{3+}$  применяется в качестве анолита (потенциал  $-1.15 \text{ В vs. SHE}$ ) и пара  $V^{3+}/V^{4+}$  в качестве католита (потенциал  $1.05 \text{ В vs. SHE}$ ). Структурные формулы соединений и электрохимические реакции, протекающие в комплексах, представлены на рисунке 2. Было показано, что ацетонитрил является наиболее подходящим растворителем для данной системы

[170], однако, для исследованных ячеек наблюдалось быстрое падение ёмкости, связанное с окислением заряженного католита  $V(\text{acac})_3^+$  до  $VO(\text{acac})_2$  [171,172] (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Реакции окисления и восстановления комплексов ванадия и побочная реакция, характерная для комплекса  $V(\text{acac})_3^+$  [171,172].

Большое число стабильных степеней окисления хрома в комплексе  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  позволяет создавать батареи, где данный комплекс используется одновременно в качестве католита и анолита, при этом напряжение батареи составляет 3.4 В. К сожалению, на настоящий момент данная система не продемонстрировала стабильного поведения при циклировании, а эффективности по энергии таких батарей не превышают 21-22% [173,174].

Также был проведен ряд исследований, направленных на модификацию ацетилацетонатных лигандов для увеличения растворимости комплексов – введение полярных заместителей в ацетилацетонатные лиганды позволило увеличить растворимость ванадиевых комплексов с 0.59 М для  $V(\text{acac})_3$  до 1.32 М [175].

Были исследованы ацетилацетонатные комплексы других металлов, в том числе марганца  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3$  (непроточная ячейка, 8 циклов, Кулоновская эффективность 97%, [176]) и рутения  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_3$  [177], однако для ячеек на основе данных соединений не было получено стабильного циклирования.

### 1.6.2. Комплексы с лигандами на основе бипиридина и фенантролина

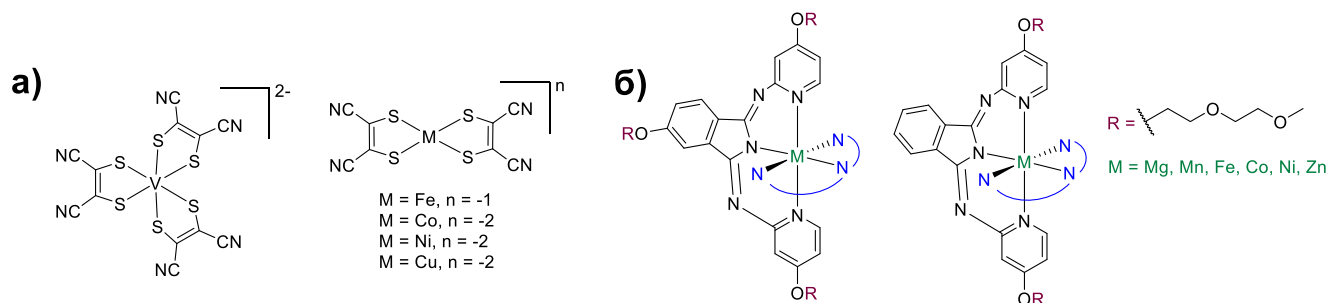
Другим распространенным лигандом является 2,2'-бипиридин (Bpy) и его производные. Так, проточный аккумулятор на основе системы  $\text{Fe}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2 / \text{Ni}(\text{Bpy})_3(\text{BF}_4)_2$  продемонстрировал 5 заряд-разрядных циклов с эффективностью по току и энергии 90% и 81%, соответственно. Однако, быстрый спад ёмкости (порядка 50% за 5 циклов), связываемый с кроссовером активных компонентов, не позволяет говорить о высокой стабильности и перспективности системы [178].

Для регулировки свойств получаемых комплексов возможна модификация бипиридинового лиганда. Например, было показано, что введение в структуру лигандов сложноэфирных заместителей позволят стабилизировать шесть степеней окисления хрома в бипиридиновом комплексе и повысить его растворимость до 1.0 М [179]. Комбинация полученных свойств позволяет применять один и тот же комплекс в качестве анолита и католита, однако авторами было показано только 4 заряд-разрядных цикла и отмечена быстрая деградация ячеек.

Также были исследованы комплексы кобальта и железа с фенантролиновыми [180,181] и поли-пиридиновыми лигандами [182]. В обоих случаях проточные ячейки не обладали высокой стабильностью и было показано только 25 и 14 заряд-разрядных циклов, соответственно.

### 1.6.3. Комплексы металлов с другими лигандами

В 2019 году Росс Хог (Ross W. Hogue) и соавторы синтезировали и протестировали 5 комплексов металлов (V, Fe, Co, Ni, Cu) с малеонитрилдитиолатными (mnt) лигандами (рисунок 3а) [183]. Было показано, что комплексы V, Co, Ni и Cu имеют как минимум 2 обратимых редокс-перехода, а проточные аккумуляторы на основе  $(TEA^+)_2V_{mnt}$  (анодит) и  $(TEA^+)_2Co_{mnt}$  или  $(TEA^+)_2Ni_{mnt}$  (католиты) обладают порядка 40 - 50% от стартовой ёмкости после 100 заряд-разрядных циклов.



**Рисунок 3.** (а) Структурные формулы комплексов различных металлов с малеонитрилдитиолатными лигандами [183]; (б) Структурные формулы комплексов, содержащих тридентатные лиганды BPI [184].

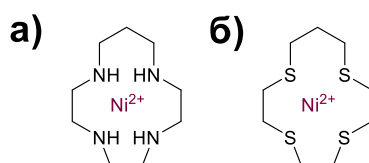
В работе Х. Севова (Christo S. Sevov) и соавторов показана серия комплексов с различными металлами (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) с тридентатными лигандами, содержащими бипиридиновые и фталиимидные фрагменты (BPI= бипиридилимино изоиндолин) (рисунок 3б) [184]. Было показано, что симметричная ячейка на основе комплекса  $Ni(BPI)_2$  демонстрирует стабильную работу в течение 200 циклов с Кулоновской эффективностью 97% и ёмкостью после 200 циклов 95% от начальной.

В работе [185] представлены комплексы никеля (II) с тетрадентатными лигандами (cyclam = 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан; рисунок 4а) для использования в симметричных проточных



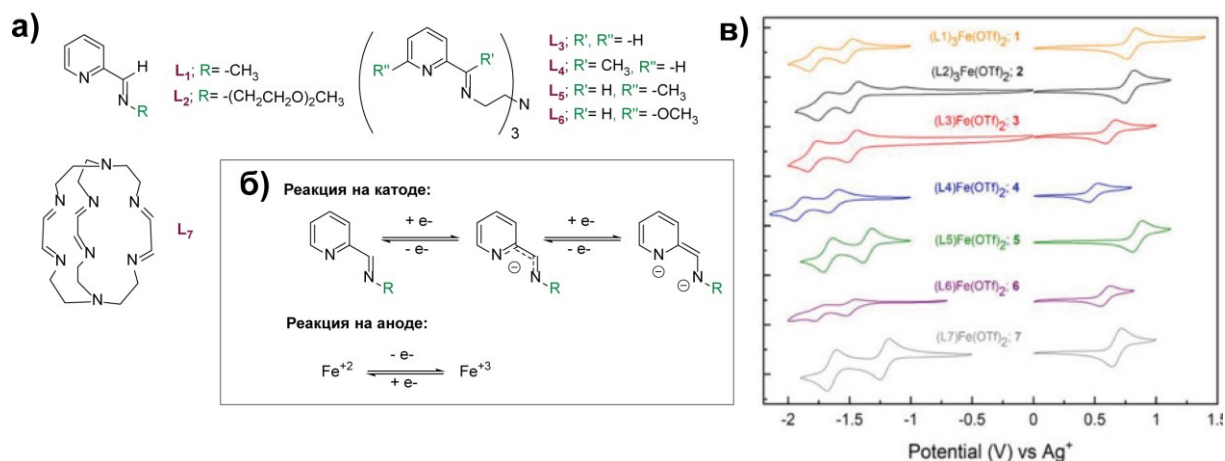
ячейках.  $\text{Ni}(\text{cyclam})^{2+}$  обладает растворимостью 0.4 М в фоновом электролите 1.0 М  $\text{TEABF}_4$  в смеси ЕС/РС (этиленкарбонат / пропиленкарбонат), разницей потенциалов окисления и восстановления 2.55 В и электрохимической стабильностью при работе в проточном аккумуляторе на протяжении 30 циклов.

Схожие данные были получены для комплекса никеля  $\text{Ni}^{2+}$ -1,4,8,11-тетратиоциклотетрадекан (рисунок 4б). Соединение обладает растворимостью 0.62 М в РС, двумя обратимыми редокс реакциями ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+$ ), и было протестировано в непроточной ячейке (coin-type cell) в течение 55 заряд-разрядных циклов [186].



**Рисунок 4.** Хелатные комплексы никеля (II), представленные в работах **(а)** [185] и **(б)** [186].

В работе С. Шарма (S. Sharma) и коллег показан подход к созданию комплексов с редокс-активными лигандами [187]. Для этого была синтезирована серия различных лигандов с двумя (**L1-L2**), семью (**L3-L6**) и восьмью (**L7**) атомами азота, и получены комплексы железа состава  $[(\text{L})_3\text{Fe}]\text{OTf}_2$  где **L** = **L1, L2** и  $[\text{LFe}]\text{OTf}_2$ , где **L** = **L3-L7**, Tf = трифлат (рисунок 5а). Методом циклической вольтамперометрии было показано, что комплексы обладают несколькими степенями окисления, и могут претерпевать окислительно-восстановительные реакции как по центральному атому металлу, так и по лигандам (рисунок 5 б, в). Начальное исследование непроточных ячеек выявило, что комплексы с небольшими лигандами **L1** и **L2** электрохимически более стабильны по сравнению с комплексами с шестидентатными лигандами. Так, комплекс  $[(\text{L1})_3\text{Fe}]\text{OTf}_2$  был выбран для тестирования в проточных ячейках, за 15 заряд-разрядных циклов ёмкость аккумулятора снизилась на 9%, что, согласно исследованию авторов, уступает батареям на основе ацетилацетонатных комплексов ванадия.



**Рисунок 5.** (а) Структурная формула редокс-активных лигандов  $L_1-L_7$ ; (б) электрохимические реакции, протекающие на катоде и на аноде в исследуемых комплексах; (в) Циклические вольтамперограммы комплексов железа с лигандами  $L_1-L_7$  [187].

#### 1.6.4. Заключение

В заключение стоит отметить, что для большого числа комплексов характерно, что центральный атом металла в комплексе имеет несколько стабильных степеней окисления, что позволяет создавать на их основе симметричные проточные аккумуляторы, где католитом и анолитом является одно и то же соединение. Комплексы распространенных элементов, например железа, доступны и дешевы, а модификация лигандов позволяет увеличить их растворимость и влиять на редокс-потенциал. К сожалению, большинство комплексов протестировано не в оптимальных условиях (низкие концентрации редокс-активных соединений, большое влияние кроссовера и побочных факторов на стабильность системы), что затрудняет анализ перспективности данного класса соединений.

### 1.7. Применение органических материалов в проточных аккумуляторах

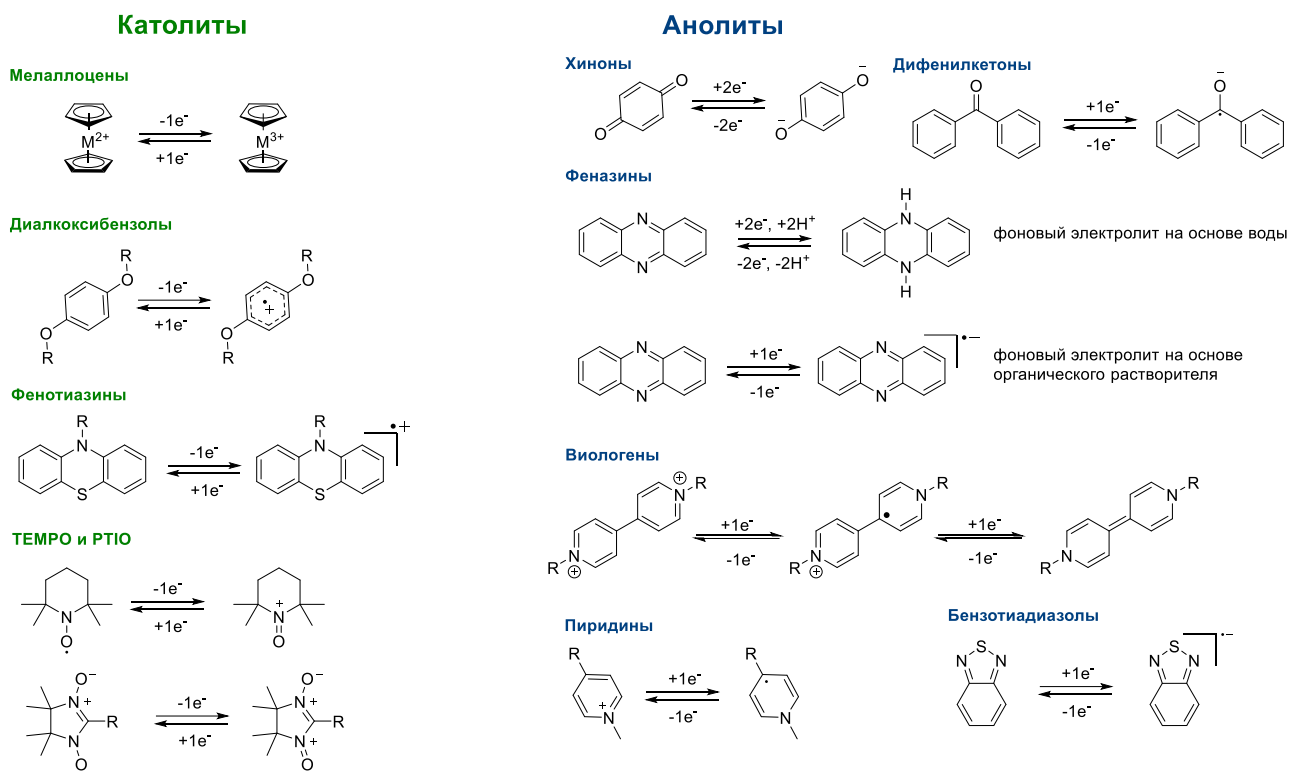
Как упоминалось выше, для существенного улучшения характеристик проточных аккумуляторов необходим поиск новых редокс-активных соединений, сепараторов и фоновых электролитов. Считается, что органические проточные аккумуляторы могут стать прорывной технологией [188]. Разработка и использование экологичных высокорастворимых органических соединений, обладающих быстрыми скоростями редокс-реакций и возможностью передачи 2 и более электронов на молекулу [189] может снизить стоимость и повысить удельную ёмкость батарей [119,190]. В то же время, применение органических растворителей может позволить создавать батареи высокого напряжения до 5 В, тем самым улучшая и объемную плотность энергии аккумуляторов [15].

### *1.8.1. Основные классы соединений, применяемые в проточных аккумуляторах*

Можно выделить несколько классов соединений, которые наиболее часто применяются в проточных аккумуляторах. Среди катодитов стоит отметить: металлоцены (в основном, ферроцен и его производные) [48,52,57,59,63,66–70]; диалкоксибензолы [71–82]; соединения на основе циклопропений-катионов [49,96–101]; соединения на основе фенотиазинов [73,102–113]; стабильные органические радикалы (соединения на основе **ТЕМРО** [58,61,74,83–95] и **РТЮ** [191,192]); гидрохиноны [193–195]. Среди анолитов стоит выделить: хиноны [16–41] и дифенилкетоны [71,72,75,76,196]; феназины [42–47]; виологены [48–65]; производные пиридинов [197–201]; 2,1,3-бензотиадиазолы [202–206]. Также следует отметить фталимиды и [207–209] и 1,3-бис(дицианометил)кроконат [210], которые не столь широко используются, но продемонстрировали стабильные характеристики в проточных аккумуляторах. На рисунке 6 представлены редокс-реакции для каждого класса соединений.

#### Металлоцены

Металлоцены представляют собой комплексы, состоящих из двух циклопентадиенильных анионов и центрального иона металла. В проточных аккумуляторах часто используется ферроцен (**Fc**), который является наиболее доступным металлоценом. Ферроцен обладает высоким потенциалом окисления (0.39 В vs. SHE, используется как катодит), высокой стабильностью в обоих состояниях окисления и обратимыми электрохимическими реакциями [48,52,57,59,63,66–70]. Незамещенный **Fc** обладает низкой растворимостью как в воде, так и в органических растворителях, обычно применяемых в проточных аккумуляторах (например, MeCN), поэтому для его использования необходимо введение одного или нескольких сольбилизирующих заместителей.



**Рисунок 6.** Основные классы соединений, исследуемые в проточных аккумуляторах, и их характерные окислительно-восстановительные реакции [82,119,211].

#### 1,4-Диалкоксибензолы

1,4-Диалкоксибензолы также обладают высоким потенциалом окисления  $\sim 0.85$  V vs. SHE и используются в качестве катодитов [71–82]. При окислении 1,4-диалкоксибензолов образуется нестабильный в воде катион-радикал, поэтому данный класс соединений применяется только в неводных электролитах. Для повышения электрохимической стабильности в структуру 1,4-диалкоксибензола обычно вводят два или более заместителей для затруднения нуклеофильной атаки ароматического атома углерода у кислородного центра. Зачастую, такими заместителями служат *трет*-бутильные группы, расположенные в 2- и 5- позициях бензольного кольца. Также в структуру молекулы часто добавляют олигоэтиленгликолевые фрагменты для увеличения растворимости соединений в органических растворителях. Так, **DBBB** (2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-бис(2-метоксиэтокси)бензол, потенциал окисления  $\sim 1.25$  V vs. SHE, растворимость  $\sim 0.4$  M в PC [78–80,212,213]) является наиболее часто применяемым соединением, относящемся к данному классу.

#### Нейтральные органические радикалы (соединения на основе **TEMPO** и **PTIO**)

Нитрокислородные радикалы, в основном **TEMPO** и его производные, широко исследованы проточных аккумуляторах в качестве катодитов. **TEMPO** обладает большим дипольным моментом, высокой растворимостью в полярных органических растворителях, таких как MeCN, низкой температурой плавления ( $36\text{--}38^\circ\text{C}$ ) и потенциалом окисления  $\sim 0.35$  V vs. SHE. В

водных средах применяются производные **ТЕМРО**, например 4-гидрокси **ТЕМРО** (**ТЕМРОL**) [214]. Другим органическим радикалом, который применяется в проточных аккумуляторах, является **РТЮ** (2-фенил-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид [191]. **РТЮ** может обратимо окисляться и восстанавливаться, образуя **РТЮ<sup>+</sup>** и **РТЮ<sup>-</sup>**, что дает возможность использовать данное соединение в симметричных аккумуляторах [192]. Однако нестабильность анионной формы приводит к быстрой деградации батарей, что не позволяет считать **РТЮ** распространённым и перспективным редокс-активным соединением.

#### Фенотиазины

Фенотиазин – это гетероциклическое соединение, содержащее в цикле атомы серы и азота. Потенциал окисления фенотиазина около 0.6 В vs. SHE [103,106,107,109,111–113]. Обычно в проточных аккумуляторах в качестве катодитов применяются *N*-замещенные (чаще всего алкилированные) фенотиазины как доноры одного электрона на молекулу, но было показано, что при введении дополнительных стабилизирующих групп в неводной среде фенотиазины могут обратимо окисляться отдавая 2 электрона [102]. Растворимость феназина ограничена, поэтому необходимо введение солюбилизующих заместителей (например, олигоэтиленгликолевых заместителей для неводных или  $-\text{SO}_3^-$  групп для водных сред). Проточные аккумуляторы на основе фенотиозинов часто демонстрируют высокую стабильность в водных средах, но для батарей на основе неводных электролитов часто наблюдается быстрое падение ёмкости, что говорит о недостаточно стабильности фенотиозинов в неводных средах.

#### Катионы циклопропена

Катионы циклопропена способны обратимо окисляться при потенциалах  $\sim 1.4$  В vs. SHE с образованием дикатионов в неводных электролитах, что делает их привлекательными катодными материалами. Внедрение электроноакцепторных заместителей позволяет повысить потенциал до 1.85 В vs. SHE [97] и повысить растворимость соединений [96]. Более того, соединения на основе циклопропений-катионов удобны для объединения их в макро- [98] или комби- [215] молекулы (комби-молекулы объединяют в своем составе несколько редокс-активных центров с разными потенциалами окисления/восстановления). Тем не менее, это направление исследований развивается одной группой ученых, и данный класс соединений нельзя отнести к популярным и хорошо изученным катодитам для проточных аккумуляторов.

#### Хиноны и дифенилкетоны

Хиноны считаются наиболее перспективным классом соединений для применения в органических проточных аккумуляторах за счет низкой молекулярной массы, высокой стабильности и обратимости электрохимических реакций. В нейтральных и кислых водных

средах антро- и бензо- хиноны обычно демонстрируют двухэлектронный, двухпротонный перенос, в щелочных средах – двухэлектронный перенос. 1,4-бензохинон обладает обратимой реакцией восстановления при 0.6 В vs. SHE, но низкой растворимостью в нейтральных водных электролитах. Растворимость хинонов напрямую зависят от ароматичности соединения и наличия солюбилизирующих заместителей. Так, в структуру хинонов часто добавляют солюбилизирующие заместители (например,  $-\text{SO}_3^-$ ). Антрахинон-2,6-дисульфоновая кислота (**AQDS**) – одно из наиболее хорошо изученных и стабильных соединений, используемых в качестве анолитов для проточных аккумуляторов (растворимость **AQDS** 1.0 М в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потенциал восстановления -0.4 В vs. SHE [216]).

В неводных проточных аккумуляторах используются соединения на основе дифенилкетонов [71,72,196] и флуоренов [217–219], которые обладают обратимым переносом одного электрона и потенциалами восстановления в диапазоне от -1.75 В до -0.95 В vs. SHE. Для антрахинонов в неводных средах наблюдается последовательный перенос первого и второго электронов, однако данные системы в настоящее время не исследованы достаточно тщательно [220].

#### Феназины

Феназин – это гетероциклическое соединение, содержащее в цикле два атома азота. Феназин способен двухэлектронно восстанавливаться при потенциале около -1.0 В vs. SHE в водной среде. Незамещенный феназин практически не растворим в водных и органических электролитах, однако введение полярных солюбилизирующих заместителей ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NR}_2$ ) позволяет получать высокорастворимые производные феназина. Феназины часто применяются в качестве анолитов в водных проточных аккумуляторах и демонстрируют высокую циклическую стабильность [43,46,47,103]. Известно, что в неводных системах феназин претерпевает последовательное двухэлектронное восстановление при потенциалах -2.0 и -2.5 В vs. SHE [221], однако феназины не были ранее протестированы в неводных проточных аккумуляторах.

#### Виологены

На сегодняшний день виологены ( $N, N'$ -замещенные соли 4, 4'-бипиридина) наряду с хинонами являются наиболее часто используемыми анолитами для проточных аккумуляторов. Виологены способны к ступенчатому двухэлектронному восстановлению, однако в некоторых исследованиях используют только первый потенциал восстановления, предполагая недостаточную стабильность и обратимость второго перехода. В водных системах потенциалы восстановления виологена -0.2 В и -0.7 В vs. SHE, в неводных системах -0.75 В и -0.25 В vs. SHE. Растворимость виологенов сильно зависит от заместителей на азотных центрах и аниона. В водных средах часто применяется диметил-виологен (**Me-V**) [90,222] или виологен с

заместителями, содержащими четвертичные аммонийные основания  $-NR_3^+$  [223], а в качестве противоионов в основном используются галогениды. В неводных средах применяются виологены с этиленгликолевыми [109] или алкильными заместителями [48] и такие анионы, как  $PF_6^-$ ,  $TFSI^-$  и  $BF_4^-$  [224].

### Пиридины

Было показано, что некоторые соединения на основе пиридинов обладают обратимыми редокс-реакциями в водных (потенциал реакции восстановления около  $-1.0$  В vs. SHE) [199] и неводных (потенциал реакции восстановления около  $-1.8$  В vs. SHE) [197,200] средах. Несмотря на то, что такие соединения легко синтезируются, обладают низкой молекулярной массой и низкими потенциалами восстановления, остается необходимым их более тщательное электрохимическое исследование.

### Бензотиадиазолы

2,1,3-Бензотиадиазол (**BTB**) обладает очень высокой растворимостью в полярных органических растворителях ( $>2$  М в MeCN [205]) и низким потенциалом восстановления ( $-1.05$  В vs. SHE [205]). Однако было показано, что на стабильность заряженной формы бензотиадиазола (**BTB<sup>-</sup>**) сильно влияет состав фонового электролита, также было отмечено, что **BTB<sup>-</sup>** обладает низкой растворимостью [204]. Несмотря на то, что в нескольких работах показана успешная модификация бензотиадиазола различными солюбилизирующими заместителями с целью увеличения электрохимической стабильности соединений, вопрос перспективности использования бензотиадиазола в проточных аккумуляторах остается спорным.

### Радикалы Блаттера

Недавно 1,2,4-бензотриазин-4-ил радикалы (радикалы Блаттера, *англ.* Blatter Radicals) были протестированы в качестве одновременно катодитов и анолитов для водных проточных аккумуляторов (разница потенциалов между реакциями окисления и восстановления около 1 В). Несмотря на первые вдохновляющие результаты, необходима более длительная проверка циклической стабильности аккумуляторов на их основе [225].

### Заключение к обзору основных классов соединений, используемых в проточных аккумуляторах

В заключение к представленному обзору основных классов соединений, используемых в проточных аккумуляторах, стоит отметить небольшое разнообразие основных применяемых структур. Среди анолитов применяются антрахиноны, виологены и феназины как основные классы соединений, которые удовлетворяют большинству критериев для анодных материалов проточных аккумуляторов. Разнообразие используемых катодитов меньше, а также основные

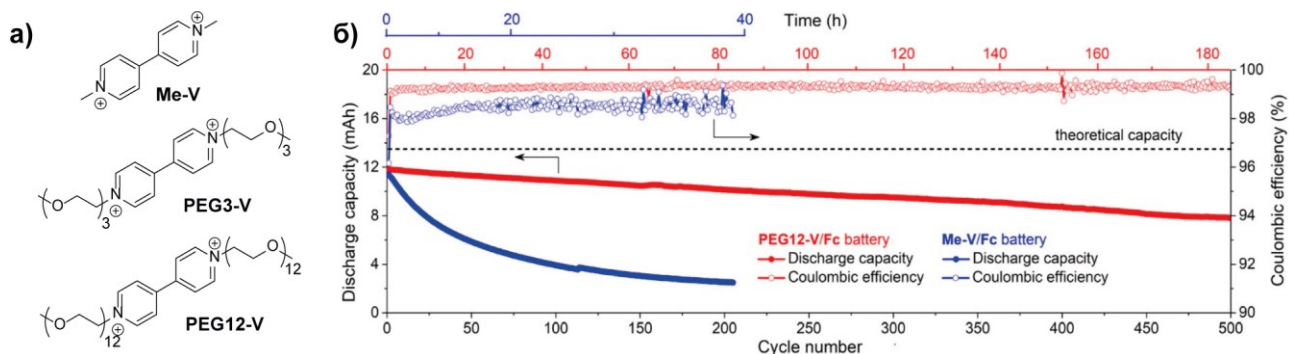
используемые соединения (соединения на основе **ТЕМРО**, диалкоксибензола, фенотиазина) имеют недостаточно высокие потенциалы и, часто, недостаточную электрохимическую стабильность. Таким образом, вопрос создания новых стабильных и высокорастворимых катодных материалов остается актуальной и важной задачей.

## 1.8. Высокорастворимые органические соединения для неводных проточных аккумуляторов

### 1.8.1. Соединения с этиленгликолевыми заместителями

#### Соединения на основе виологена

Эффект от введения этиленгликолевых заместителей различной длины в молекулу виологена наглядно продемонстрирован в работе [48] (рисунок 7). Так, были получены жидкие при комнатной температуре соединения, смешивающиеся с MeCN в любых пропорциях (растворимость **Me-V**<sup>2+</sup> **2TFSI**<sup>-</sup> в MeCN составляет 0.98 M) и демонстрирующие более низкие скорости кроссовера за счет увеличения размера молекул. Например, было показано, что скорость кроссовера соединения **PEG12-V** с заместителями  $-(\text{OCH}_2)_{12}\text{CH}_3$  через нанопористый сепаратор в три раза ниже скорости кроссовера **PEG3-V** и примерно в 10 раз ниже по сравнению с **Me-V**. Проточный аккумулятор на основе системы **PEG12-V/Fc** тестировался в течение 500 заряд-разрядных циклов, показал потерю ёмкости 0.07% за цикл и Кулоновскую эффективность 99.3%, что значительно превосходит аналогичную батарею на основе системы **Me-V/Fc** (рисунок 7б).



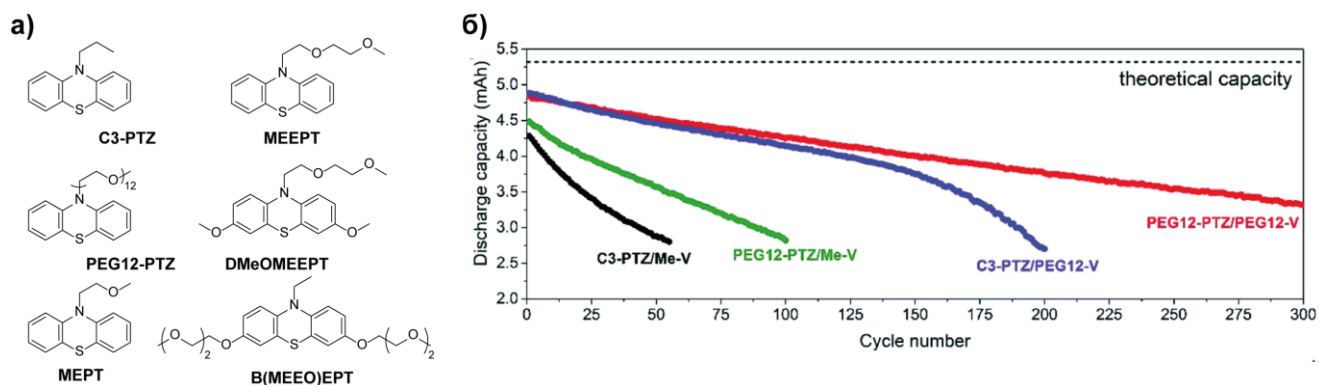
**Рисунок 7.** (а) Структурные формулы соединений **Me-V**, **PEG3-V**, **PEG12-V**; (б) Зависимость ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла и времени работы для батарей на основе систем **PEG12-V/Fc** и **Me-V/Fc** [48].

#### Соединения на основе фенотиазина

Влияние функционализации соединений этиленгликолевыми заместителями на их электрохимические свойства было изучено для соединения на основе фенотиазина **PEG12-PTZ** в сравнении с соединением **C3-PTZ** [109] (рисунок 8а). Во-первых, внедрение



этиленгликолевых заместителей позволило снизить кроссовер **PEG12-PTZ** в 15 раз по сравнению с **C3-PTZ**. Затем авторы сравнили циклическую стабильность четырех проточных аккумуляторов, где в роли катодитов и анолитов выступали соединения на основе фенотиазина и виологена с различными заместителями: (**C3-PTZ/Me-V**), (**C3-PTZ/PEG12-V**), (**PEG12-PTZ/Me-V**), (**PEG12-PTZ/PEG12-V**). Было показано, что батарея на основе **PEG12-PTZ/PEG12-V**, где оба редокс-активных компонента содержали этиленгликолевые заместители, демонстрирует наилучшую циклическую стабильность и Кулоновскую эффективность (рисунок 8б) за счет нивелирования кроссовера в системе.



**Рисунок 8.** (а) Структурные формулы соединений **C3-PTZ**, **PEG12-PTZ** [109] и **MEPT**, **MEEPT**, **DMeOMEPT**, **B(MEEO)EPT** [103,111]; (б) Зависимость ёмкости от номера цикла для батарей на основе систем **PEG12-PTZ/PEG12-V**, **C3-PTZ/PEG12-V**, **PEG12-PTZ/Me-V** и **C3-PTZ/Me** [109].

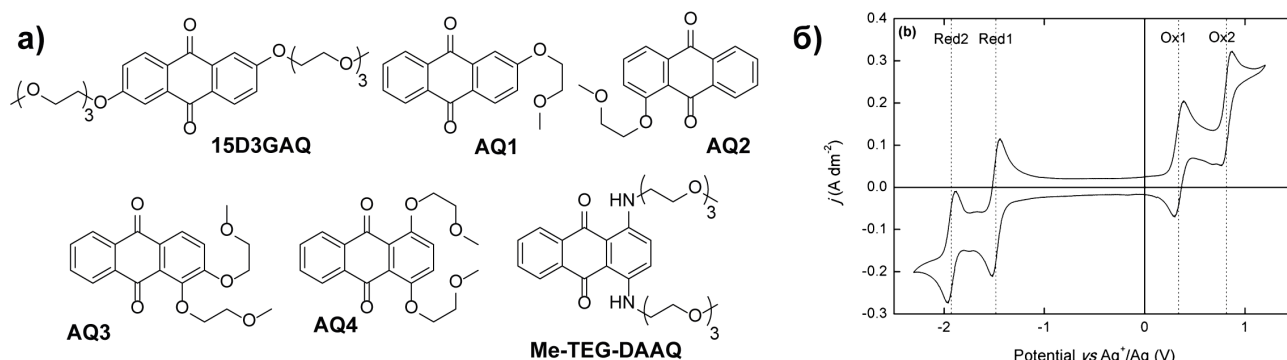
Схожее наблюдение было сделано С. Одомом (S. Odom) и соавторами для другого набора замещенных фенотиозинов (**MEPT**, **MEEPT**, **DMeOMEPT** и **B(MEEO)EPT**) (рисунок 8а) [103,111]. Введение этиленгликолевых заместителей позволило получить высокорастворимые соединения (растворимость **MEPT** >2.0 М, остальные соединения жидкие при комнатной температуре и смешиваются с MeCN в любых пропорциях), однако растворимость заряженных форм этих соединений оказалась ниже (растворимость **MEPT**<sup>+</sup> 0.1 М, **MEEPT**<sup>+</sup> 0.5 М, **DMeOMEPT**<sup>+</sup> 0.55 М и **B(MEEO)EPT**<sup>+</sup> 0.11 М в 0.5 М TEATFSI/MeCN). Так, было показано, что введение дополнительных и удлиненных этиленгликолевых заместителей необходимо для сохранения растворимости заряженных форм соединений. Более того, было показано, что **DMeOMEPT** и **B(MEEO)EPT** обладают стабильным двухэлектронным переносом, в отличие от **MEPT** и **MEEPT**, что говорит о дополнительной стабилизации окисленных форм за счет этиленгликолевых заместителей.

#### *Соединения на основе антрахинона*

Впервые соединение на основе антрахинона (**AQ**) с олигоэтиленгликолевыми заместителями были получены в 2012 году [226]. Целью работы стало увеличение растворимости производных

антрахинонов в полярных органических растворителях, что и было достигнуто (точная растворимость соединения **15D3GAQ**, структурная формула которого представлена на рисунке 9а, в пропиленкарбонате не называется). Непроточная гибридная ячейка с 0.25 М **15D3GAQ** в 1.0 М растворе  $\text{LiPF}_6/\text{PC}$  и литиевым анодом продемонстрировала работу в течение 10 заряд-разрядных циклов со средней эффективностью по энергии 82%.

Другие соединения на основе **AQ** (соединения **AQ1-AQ4**, рисунок 9а) с этиленгликолевыми заместителями были протестированы только в 2018 году [110]. Наиболее высокой растворимостью обладает соединение **AQ4** (0.47 М в MeCN), тогда как для остальных соединений растворимость составила  $<0.05$  М, что объясняется большей полярностью соединения **AQ4** по сравнению с представленными аналогами. Проточная батарея на основе системы **PTZ/AQ4** (**Me3-PTZ** = 3,7,10-триметил-10Н-фенотиазин) продемонстрировала 10 заряд-разрядных циклов с Кулоновской эффективностью 91%, однако, по данным оптической спектроскопии, нестабильность аниона  $\text{AQ4}^{2-}$  является основной причиной падения ёмкости в ячейке.



**Рисунок 9.** (а) Структурные формулы соединений **15D3GAQ** [226]; **AQ1**, **AQ2**, **AQ3**, **AQ4** [110]; **Me-TEG-DAAQ** [40]; (б) ЦВА соединения **Me-TEG-DAAQ** в широком диапазоне потенциалов [40].

Стабильное циклирование производного **AQ** с этиленгликолевыми заместителями было получено К. Биннемансом (K. Binnemans) и соавторами в 2020 году [40]. Авторы обратили внимание на 1,4-диаминоантрахиноны как перспективный класс соединений для создания симметричных батарей. В работе было синтезировано и протестировано соединение **Me-TEG-DAAQ** (рисунок 9а), являющееся жидким при комнатной температуре и смешивающимся с MeCN и DME в любых пропорциях. Также **Me-TEG-DAAQ** обладает 5 стабильными степенями окисления (рисунок 9б). Батарея, в которой использовались только первые редокс переходы (напряжение батареи 2.3 В) обладала практическими ёмкостями, близкими к теоретическим, и 80% от начальной ёмкости после 100 заряд-разрядных циклов. Батарея, в которой использовались все доступные переходы (напряжение батареи 2.7 В) также обладала высокими

ёмкостями на первых циклах, но продемонстрировала быстрое падение ёмкости. Так, введение заместителей в молекулу иногда позволяет не только увеличивать растворимость соединений, но и добавлять дополнительные редокс-активные центры.

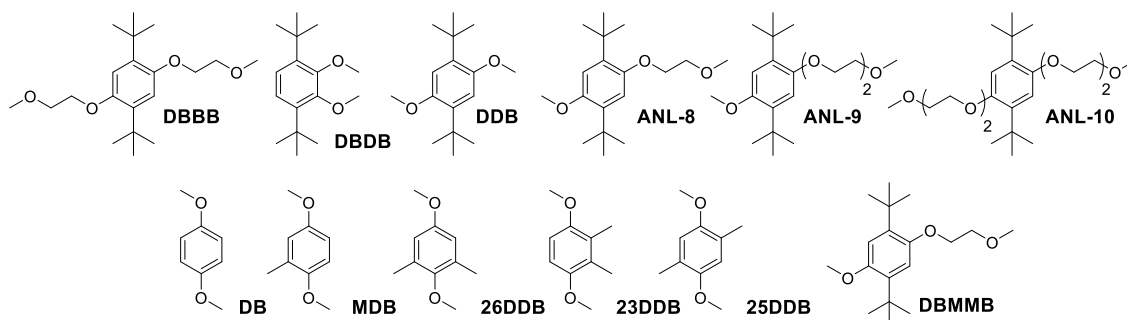
#### *Соединения на основе диалкоксибензолов*

Наиболее известным соединением с этиленгликолевыми заместителями на основе диалкоксибензола является **DBVV** (рисунок 10). Изначально **DBVV** применялся в литий-ионных батареях как соединение, предотвращающее перезаряд аккумулятора [212], однако в 2012 году проф. Ф. Брушетт (F. Brushett) и коллеги применили его в качестве католита для проточных аккумуляторов [227]. Было показано, что **DBVV** обратимо окисляется при потенциале 0.88 В vs. SHE, а непроточная ячейка (coin-type cell) с **DBVV** и литиевым анодом способна заряжаться и разряжаться в течение 30 циклов с эффективностью по энергии 70%.

Тщательное исследование **DBVV** и схожих по структуре соединений было проведено в работах [212,228,229]. Так, было показано, что симметрия молекулы критична для её электрохимической стабильности. Например, соединение **DBDV**, которое обладает ассиметричной структурой, демонстрирует гораздо более низкую электрохимическую стабильность по сравнению с **DBV** (структурные формулы соединений представлены на рисунке 10) [228]. Затем, на примере из 3 соединений с разной длиной этиленгликолевых заместителей (**ANL-8**, **ANL-9**, **ANL-10**; рисунок 10) было показано, что с увеличением длины заместителя увеличивается и растворимость соединений в MeCN (от 0.4 М для **DBVV** до смешиваемости для **ANL-8-10**), а также меняется агрегатное состояние при комнатной температуре (**DBVV** твердое, **ANL-8-10** жидкие) [229]. Данный пример наглядно показывает возможности молекулярного дизайна редокс-активных органических соединений. Все исследованные молекулы вступают в обратимую редокс-реакцию при потенциале около 1.0 В vs. SHE. Соединение **ANL-8** было выбрано для дальнейшего исследования благодаря комбинации таких факторов как низкая молекулярная масса, низкая вязкость и стабильность редокс-реакции. **ANL-8** заряжалось и разряжалось в трехэлектродной ячейке с литиевым анодом 30 раз с энергетической эффективностью 80%.

На следующем этапе той же группой авторов было предложено сравнить пять различных структур с небольшими донорными заместителями (-OMe) вместо длинных этиленгликолевых цепочек (**DB**, **MDV**, **26DDV**, **23DDV**, **25DDV**, рисунок 10) [79]. Несмотря на то, что все предложенные соединения обладали обратимыми редокс-реакциями, их электрохимическая стабильность оказалась ниже, чем у **DBVV**. Тем не менее, авторам удалось показать, что «минималистичные» структуры **23DDV** и **25DDV** могут быть использованы в качестве

катодитов для гибридных аккумуляторов, а ячейки на их основе были протестированы в течение 100 заряд-разрядных циклов и продемонстрировали рекордную ёмкость в  $161 \text{ mA}\cdot\text{ч г}^{-1}$  [230].

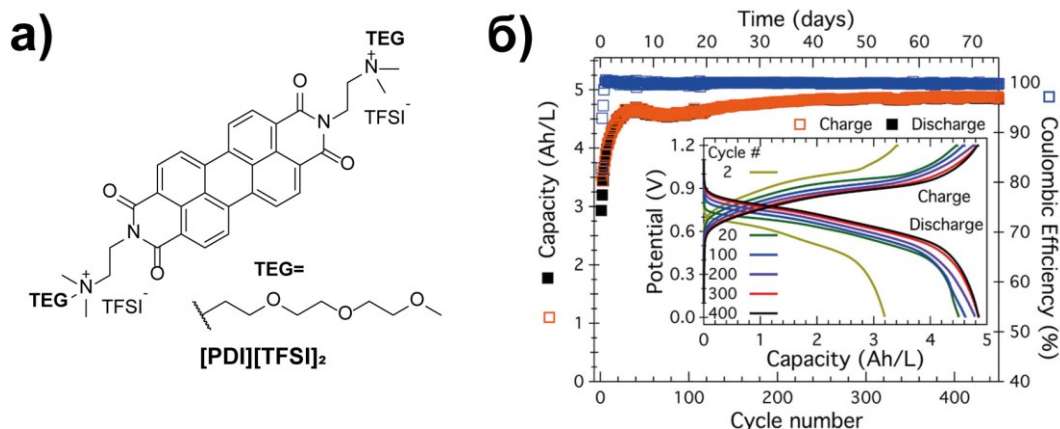


**Рисунок 10.** Структурные формулы соединений: **DBBB** [227]; **DBDB**, **DDB** [228]; **ANL-8**; **ANL-9**; **ANL-10** [229]; **DB**, **MDB**, **26DDB**, **23DDB**, **25DDB** [79,230]; **DBMMB** [204,231,232].

В настоящее время **DBBB** является универсальным катодитом для неводных проточных аккумуляторов. Так, данное соединение тестировалось в ячейках с производными дикето-пирроло-пиррола [80], флуорена [217], 3-метилбензофенона [196]. Также **DBBB** используется в экспериментах по изучению условий циклирования на стабильность батарей [81] и разработки протоколов для исследования проточных аккумуляторов [78,213]. Ассиметричный аналог **DBBB** **DBMMB** (рисунок 10) также использовался в ряде экспериментов в паре с нитро-соединениями [231], азобензолами [232] и производными бензотиадиазола [204]. К сожалению, в данных работах все внимание отдается изучаемому анолиту, и теряются из вида вопросы стабильности **DBMMB** при циклировании.

### *Другие соединения*

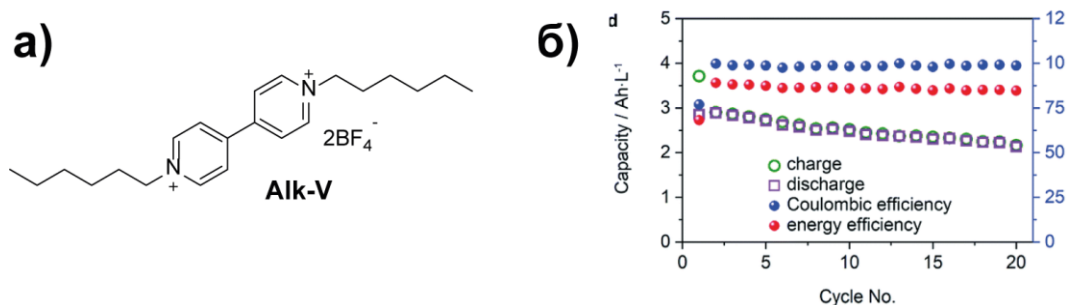
В работе [70] продемонстрирована возможность получения растворимых производных перилендиимидов как катодитов для проточных аккумуляторов путем включения в структуру молекулы заместителей с четвертичными аммонийными основаниями и олигоэтиленгликолевыми фрагментами  $-\text{NMe}_2\text{TEG}$  (рисунок 11а,  $[\text{PDI}][\text{TFSI}]_2$ ). Соединение  $[\text{PDI}][\text{TFSI}]_2$  обладает растворимостью 0.5 М в MeCN, проточный аккумулятор на основе системы  $\text{Fc}/[\text{PDI}][\text{TFSI}]_2$  продемонстрировал стабильную работу в течение 450 циклов с потерей ёмкости 0.006% за цикл и Кулоновской эффективностью 99.955%, что однозначно является одним из лучших результатов, полученных для органических неводных проточных аккумуляторов (рисунок 11б).



**Рисунок 11.** (а) Структурная формула соединения  $[PDI][TFSI]_2$ ; (б) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы  $Fe/[PDI][TFSI]_2$  Вставка: графики зависимости напряжения батареи от ёмкости для выбранных циклов [70].

### 1.8.2. Соединения с алкильными заместителями

Альтернативой этиленгликолевым могут быть алкильные заместители. Например, была показана возможность внедрения алкильных заместителей в молекулу виологена [55] (**Alk-V**, рисунок 12а). Согласно представленным расчётным данным, увеличение длины алкильного заместителя приводит к уменьшению потенциала восстановления соединений, а внедрение электроноакцепторных групп (таких как  $-CH_2(C_6H_5)$ ,  $-CH_2COOCH_3$  или  $-CH_2OCH_3$ ) приводит к повышению потенциала восстановления. Полученное производное виологена **Alk-V** обладает растворимостью 1.3 М в смеси EC/DMC и 1М в фоновом электролите 1.0 М LiTFSI в EC/DMC. Проточный аккумулятор на основе **Alk-V** и комплекса железа ( $Fe(tpy)_3$ ) продемонстрировал 20 заряд-разрядных циклов с падением ёмкости в 20% к окончанию циклирования (рисунок 12б).



**Рисунок 12.** (а) Структурная формула соединения **Alk-V**; (б) Зависимость ёмкости и эффективностей по току, напряжению и энергии от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **Alk-V/Fe(tpy)<sub>3</sub>** [55].

## 1.9. Создание высокорастворимых органических соединений для водных проточных аккумуляторов

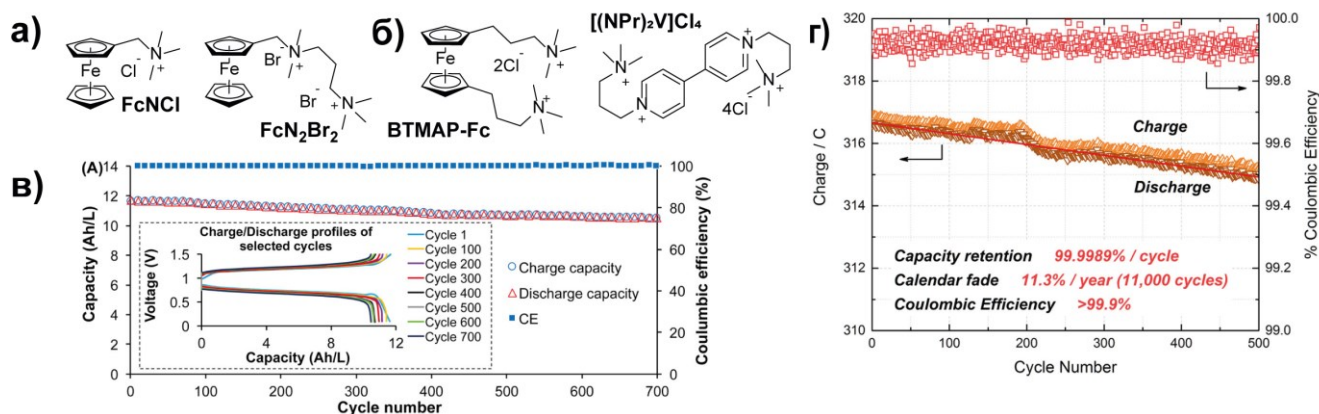
В данной Главе рассмотрены органические соединения, протестированные в водных проточных аккумуляторах. Основные пути модификации соединений для увеличения их растворимости в воде заключаются в введении заместителей с четвертичными аммонийными основаниями ( $-NR_4^+$ ), либо других полярных групп, таких как  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_4^{2-}$ .

### 1.9.1. Соединения с заместителями с четвертичными аммонийными основаниями ( $-NAlk_3^+$ )

#### *Соединения на основе ферроцена*

Ферроцен является одним из наиболее популярных катодитов для проточных аккумуляторов, однако незамещенный ферроцен обладает крайне низкой растворимостью в воде. В работе [68] авторы модифицировали молекулу ферроцена, добавив в структуру заместители с одним ( $FcNCl$ ) и двумя ( $FcN_2Br_2$ ) азотными центрами, что позволило получить соединения с растворимостью 4.0 М и 3.1 М в воде, и 3.0 М и 2.0 М в 2.0 М растворе NaCl, соответственно (структурные формулы соединений показаны на рисунке 13а). Проточные аккумуляторы на основе системы  $FcNCl/Me-V$  обладали высокой циклической стабильностью в течение 700 циклов с падением ёмкости 0.01% за цикл (рисунок 13в). После публикации данной работы  $FcNCl$  стал одним из наиболее часто используемых катодитов для исследования водных проточных аккумуляторов [52,53,64,120].

В работе [59] представлен ферроцена с замещенными циклопентадиенильными лигандами  $VTMAP-Fc$  (рисунок 13б) с растворимостью  $\sim 2$  М в воде. Проточный аккумулятор на основе системы  $VTMAP-Fc / [(NPr)_2V]Cl_4$  обладает крайне высокой стабильностью в течение 500 циклов (падение ёмкости 0.0057% за цикл) при концентрации редокс-активных соединений 1.3 М и напряжении батареи 0.75 В (рисунок 13г). Было показано, что функционализация катодита и анолита позволяет значительно уменьшить кроссовер в системе, таким образом продлив срок службы батареи. По утверждению авторов, ожидается, что представленный проточный аккумулятор при работе в режиме 5 часов заряд – 5 часов разряд сохранит 50% изначальной ёмкости после 5000 циклов или 14 лет работы.



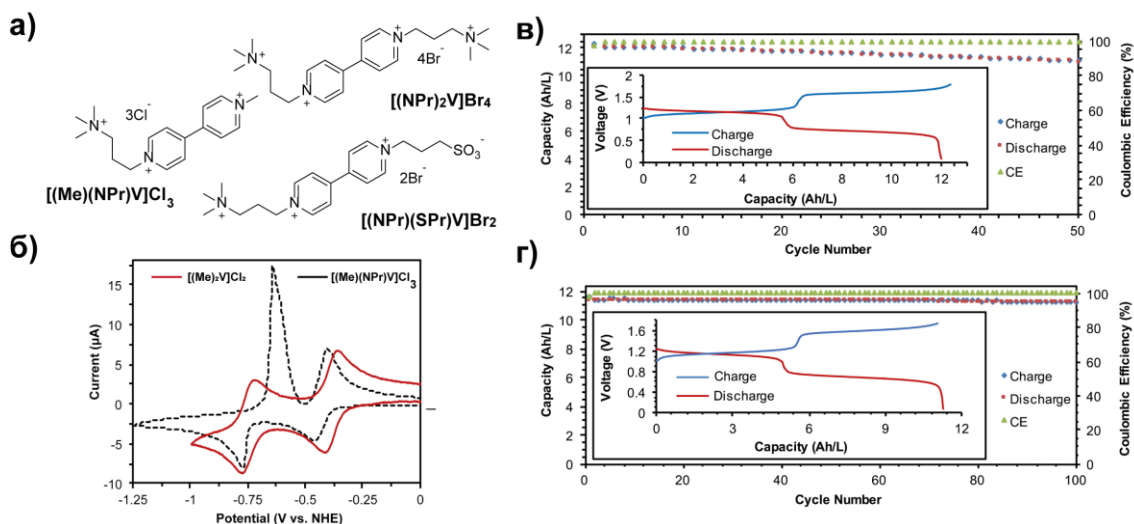
**Рисунок 13.** (а) Структурные формулы соединений **FcNCl** и **FcN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** [68]; (б) Структурные формулы соединений **BTMAP-Vi** и **BTMAP-Fc** [59]; (в) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **FcNCl/Me-V** (Вставка – графики зависимости напряжения батареи от ёмкости для выбранных циклов) [68]; (г) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **BTMAP-Fc/[(NPr)<sub>2</sub>V]Cl<sub>4</sub>** [59].

#### Соединения на основе виологена

Достаточно часто в водных проточных аккумуляторах используется **Me-V** [51,90,109,233]. **Me-V** обладает высокой растворимостью в водных электролитах (2.5 М в чистой воде, 2.0 М в 2.0 М растворе NaCl), высокой стабильностью и первым потенциалом восстановления -0.45 V vs. SHE. Однако восстановленная форма **Me-V** обладает более низкой растворимостью, что приводит к ее осаждению и невозможности использовать второй возможный редокс-переход молекулы виологена. Основываясь на данных наблюдениях, авторы работы [63] провели ряд модификаций виологена для увеличения растворимости всех форм соединений. Авторами было получено 3 соединения с -NAlk<sub>3</sub><sup>+</sup> и -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> солюбилизующими группами: [(Me)(NPr)V]Cl<sub>3</sub>, [(NPr)<sub>2</sub>V]Br<sub>4</sub> и [(NPr)(SPr)V]Br<sub>2</sub> (рисунок 14а). По данным ЦВА, все соединения вступают в две обратимые реакции восстановления (ЦВА MeV и [(Me)(NPr)V]Cl<sub>3</sub> показаны на рисунке 14б). Потенциалы восстановления и растворимости соединений представлены в таблице 7.

**Таблица 7.** Данные по растворимости и потенциалы восстановления соединений [(Me)(NPr)V]Cl<sub>3</sub>, [(NPr)<sub>2</sub>V]Br<sub>4</sub>, [(NPr)(SPr)V]Br<sub>2</sub>.

Соединение	Растворимость в воде (М)	Растворимость в 2.0 М растворе NaCl (М)	Потенциал восстановления (V, vs. NHE)
[(Me)(NPr)V]Cl <sub>3</sub>	1.8	1.4	-0.39; -0.78
[(NPr) <sub>2</sub> V]Br <sub>4</sub>	1.6	1.3	-0.35; -0.72
[(NPr)(SPr)V]Br <sub>2</sub>	1.6	1.3	-0.37; -0.74

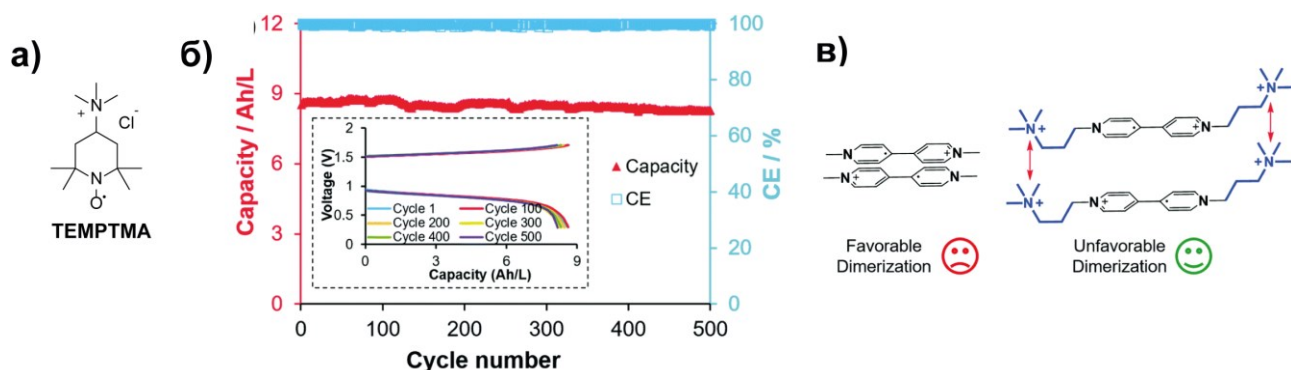


**Рисунок 14.** (а) Структурные формулы соединений  $[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$ ,  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$ ,  $[(\text{NPr})(\text{SPr})\text{V}]\text{Br}_2$ ; (б) ЦВА MeV и  $[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$ ; Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточных аккумуляторов на основе систем  $\text{FcNCl}/[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$  (в) и  $\text{FcNCl}/[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  (г) (Вставки – графики зависимости напряжения батареи от ёмкости) [63].

Для тестирования в проточных аккумуляторах были выбраны  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  и  $[(\text{NPr})(\text{SPr})\text{V}]\text{Br}_2$ . Проточный аккумулятор на основе системы  $\text{FcNCl}/[(\text{Me})(\text{NPr})\text{V}]\text{Cl}_3$  при плотностях тока  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  обладал эффективностями по току и энергии 99% и 63%, соответственно, и падением ёмкости 0.18% за цикл (рисунок 14в). Проточный аккумулятор на  $\text{FcNCl}/[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  продемонстрировал более высокую циклическую стабильность в аналогичных условиях - 0.01% падения ёмкости за цикл, однако чуть более низкую энергетическую эффективность 59%, что связывается с худшей электропроводностью раствора  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  (рисунок 14г).

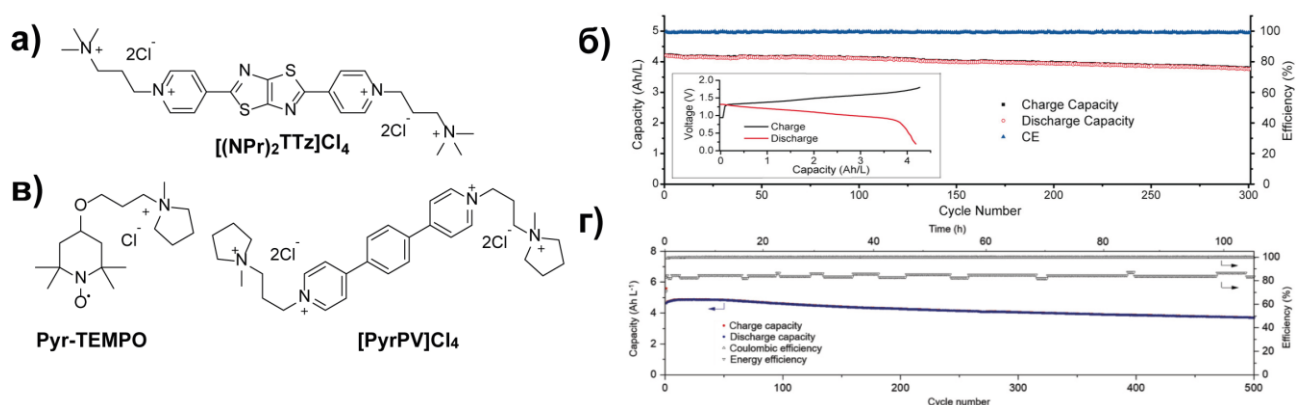
При замене католита с производного ферроцена на соединение на основе **ТЕМРО** (**ТЕМРТМА**, структурная формула представлена на рисунке 15а) удалось увеличить стабильность работы аккумулятора на основе системы  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4/\text{ТЕМРТМА}$  до 500 заряд-разрядных циклов при плотности тока  $60 \text{ mA cm}^{-2}$  и потере ёмкости 0.005% за цикл [234] (рисунок 15б). Авторы отмечают, что такой результат стал возможен благодаря подавлению димеризации молекул виологена (рисунок 15в).





**Рисунок 15.** (а) Структурная формула соединения **ТЕМРТМА**; (б) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы  $[(NPr)_2V]Br_4/ТЕМРТМА$  (Вставка – графики зависимости напряжения батареи от ёмкости); (в) Иллюстрация возможной димеризации **Me-V** и эффекта отталкивания заряженных групп в молекуле  $[(NPr)_2V]Br_4$  [234].

Несколько работ посвящено «удлинению» молекулы виологена для уменьшения разницы потенциалов переноса первого и второго электронов. Так, в работе [56] предложено добавить тиазоло[5,4-d]тиазольный фрагмент в структуру 4,4'-бипиридина для создания единой сопряженной ароматической системы (структурная формула соединения  $[(NPr)_2TTz]Cl_4$  представлена на рисунке 16а).  $[(NPr)_2TTz]Cl_4$  обладает высокой растворимостью в воде (1.3 М в чистой воде и 1.1 М в 2.0 М растворе NaCl) и двумя последовательными реакциями восстановления при потенциалах -0.38 В и -0.50 В vs. SHE. Проточный аккумулятор на основе системы **ТЕМРТМА** /  $[(NPr)_2TTz]Cl_4$  обладает напряжением 1.44 В, стабильной работой в течение 300 циклов с потерей ёмкости 0.03% за цикл и энергетической эффективностью 70% (рисунок 16б).



**Рисунок 16.** Структурные формулы соединений  $[(NPr)_2TTz]Cl_4$  (а) [56], **Pyr-TEMPO** и  $[PyrPV]Cl_4$  [223] (в); Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе **ТЕМРТМА**/ $[(NPr)_2TTz]Cl_4$  (Вставка – графики зависимости напряжения батареи от ёмкости) (б) [56]; Зависимость ёмкости и эффективностей по току и энергии от номера цикла для проточного аккумулятора на основе **Pyr-TEMPO** /  $[PyrPV]Cl_4$  (г) [223].

Другой пример «удлиненного» соединения на основе виологена представлен в работе [223]. Соединение **[PyrPV]Cl<sub>4</sub>** (рисунок 16в) обладает растворимостью 1.13 М в воде и двухэлектронным восстановлением при -0.76 В vs. SHE. Было показано, что проточный аккумулятор на основе системы **Pyr-TEMPO / [PyrPV]Cl<sub>4</sub>** обладает высокой стабильностью в течение 1000 циклов, ≈100% эффективностью по току и 84% эффективностью по напряжению, что является одним из рекордных показателей для неводных проточных аккумуляторов (рисунок 16г).

#### *Соединения на основе TEMPO*

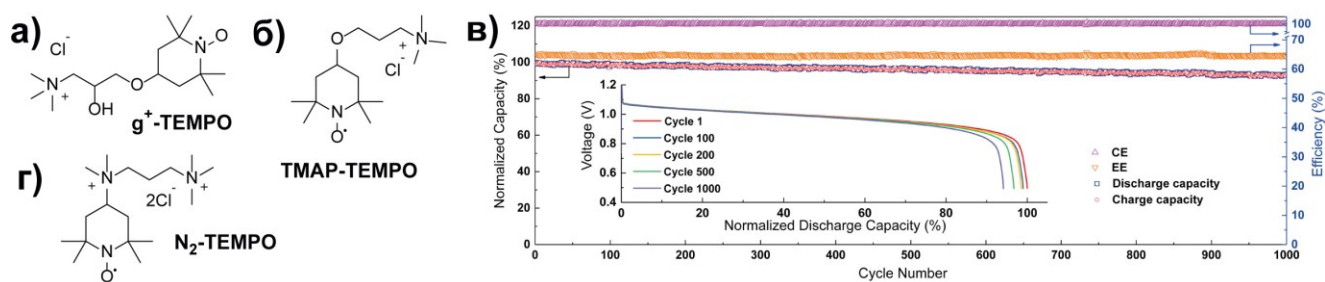
Впервые модификация **TEMPO** заместителями, содержащими четвертичные аммонийные основания, была представлена группой проф. У. Шуберта (prof. Ulrich S. Schubert) [235]. Авторы отметили недостаточную растворимость **TEMPO** в водных электролитах (0.5 М в 1.5 М растворе NaCl), что ограничивало ёмкость батарей 13 Ач л<sup>-1</sup> [63]. В качестве подходящего заместителя была выбрана триметиламмоний хлоридная группа (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>), обладающая высокой гидрофильностью и электроноакцепторным эффектом (Структурная формула **TEMPTMA** представлена на рисунке 15а). Проточный аккумулятор на основе системы **TEMPTMA / Me-V** продемонстрировал высокую стабильность в течение 100 циклов при работе в диапазоне потенциалов от 0.6 до 1.6 В [235].

Другой способ модификации **TEMPO** был показан в работе [83]. Авторы предложили одностадийный синтез по получению соединения **g<sup>+</sup>-TEMPO** (Синтез и структура соединения представлены на рисунке 17а). **g<sup>+</sup>-TEMPO** вступает в обратимую реакцию окисления при потенциале 1.1 В vs. SHE, и было протестировано в сравнении с **TEMPO** в гибридных аккумуляторах с цинковым анодом в течение 140 циклов. Оба соединения показали схожие характеристики в аккумуляторах, однако скорость деградации батареи с **g<sup>+</sup>-TEMPO** оказалась ниже (0.046% за цикл, против 0.3%). На заключительном этапе исследования была показана высокая стабильность обоих соединений на основе **TEMPO** методом ЦВА катодитов после циклирования батарей.

Другое водорастворимое производное **TEMPO** было представлено в 2019 году в работе [61]. **TMAP-TEMPO** (структурная формула представлена на рисунке 17б) обладает растворимостью в воде 4.62 М и обратимой реакцией окисления при потенциале 0.81 В vs. SHE. Проточный аккумулятор на основе системы **TMAP-TEMPO / [(NPr)<sub>2</sub>V]Cl<sub>4</sub>** с концентрацией редокс-активных соединений 0.1 М обладал крайне высокой стабильностью при токах заряда-разряда 40 мА см<sup>-2</sup> в течение 1000 циклов. Потеря ёмкости при циклировании составила 0.007% за цикл, а Кулоновская эффективность >99.73% (циклирование представлено на рисунке 17в).

Основываясь на полученных данных для проточного аккумулятора с низкой концентрацией редокс-активных соединений, авторы протестировали ту же систему высокой ёмкости. Так, аккумулятор с концентрацией **ТМАР-ТЕМРО** и  $[(NPr)_2V]Cl_4$  1.5 М при токах заряда-разряда  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  в течение 250 циклов обладал Кулоновской эффективностью 95% и потерей ёмкости 0.015% за цикл [61].

Другое производное **ТЕМРО** было представлено группой Лео Лю (T. Leo Liu) в 2022 году [236]. Соединение **N<sub>2</sub>-ТЕМРО** функционализировано радикалом с двумя аммонийными группами (структурная формула соединения представлена на рисунке 17г), что позволило увеличить потенциал восстановления соединения до 1.0 В vs. SHE (при том, что потенциал восстановления **ТЕМРО** 0.8 В vs. SHE) и растворимость в воде до 3.0 М. Более того, было показано, что **N<sub>2</sub>-ТЕМРО** обладает крайне низкой проницаемостью через анионообменную мембрану Selemion AMV ( $1.49 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  для **N<sub>2</sub>-ТЕМРО**, что в 46 раз ниже по сравнению с проницаемостью **ТЕМРТМА**  $5.01 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). По данным оптической спектроскопии **N<sub>2</sub>-ТЕМРО** обладает высокой стабильностью как при комнатной, так и при повышенной (80°C) температуре, что связывается авторами с отталкиванием заряженных заместителей в молекулах. Проточный аккумулятор на основе системы **N<sub>2</sub>-ТЕМРО** /  $[(NPr)_2V]Cl_4$  с концентрацией редокс-активных соединений 0.5 М не продемонстрировал какого-либо падения ёмкости в течение 400 циклов при токах заряда-разряда  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ . Аналогичный аккумулятор с концентрацией редокс-активных соединений 1.0 М обладал ёмкостью в 90% от стартовой после 400 циклов при плотности тока заряда-разряда  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ .



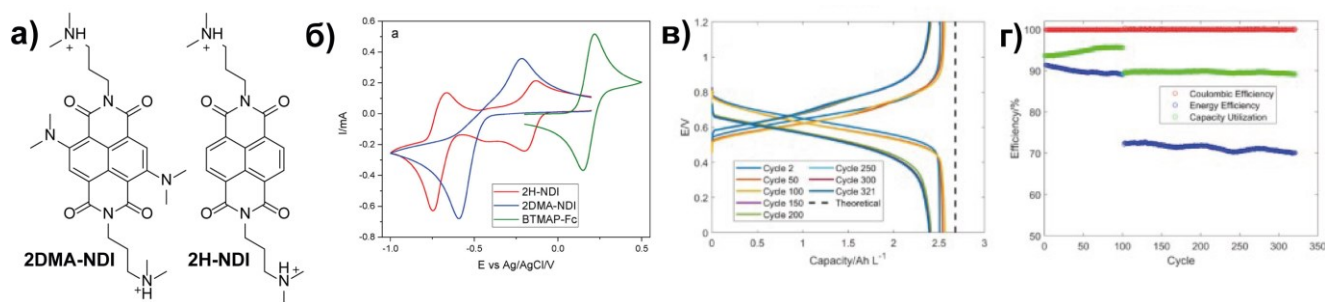
**Рисунок 17.** Структурные формулы соединений (а) **g<sup>+</sup>-ТЕМРО** [83], (б) **ТМАР-ТЕМРО** [61], (г) **N<sub>2</sub>-ТЕМРО** [236]; (в) Зависимость ёмкости, Кулоновской эффективности и эффективности по энергии от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **ТМАР-ТЕМРО** /  $[(NPr)_2V]Cl_4$  (Вставка – графики зависимости напряжения батареи от нормированной разрядной ёмкости) [61].

#### Соединения на основе нафталиндиимидов

Интересным классом редокс-активных соединений являются растворимые молекулы на основе нафталиндиимидов [237]. Как и 4,4'-бипиридин, нафталиндиимид может быть модифицирован по атомам азота. Несмотря на то, что водорастворимые производные

нафталиндиимидов известны давно, первые соединения на основе нафталиндиимидов (**2DMA-NDI** и **2H-NDI**, рисунок 18а) в проточных аккумуляторах были протестированы только в 2019 году [238]. Согласно полученным данным ЦВА, **2H-NDI** обладает двумя редокс-переходами: первым при  $-0.08$  В vs. SHE, соответствующим реакции  $2\text{H-NDI} + e^- \rightleftharpoons 2\text{H-NDI}^{\bullet-}$ ; и вторым при  $-0.42$  В vs. SHE, соответствующим реакции  $2\text{H-NDI}^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons 2\text{H-NDI}^{2-}$  (ЦВА соединений представлены на рисунке 18б). Несмотря на то, что **2DMA-NDI** обладает одним потенциалом восстановления, он также соответствует передаче 2 электронов.

Проточный аккумулятор наибольшей ёмкости был протестирован для системы **2H-NDI / BTMAP-Fc** с концентрацией редокс активных соединений  $0.5$  М при одноэлектронном и двухэлектронном восстановлении. При использовании двухэлектронного перехода, аккумулятор демонстрировал быстрое падение ёмкости с 80% до 40% от теоретической за 60 циклов. Однако при использовании только одноэлектронного восстановления **2H-NDI**, батарея демонстрировала стабильную работу с разрядной ёмкостью 80% от теоретической (рисунок 18в). Стабильное циклирование аккумулятора было также получено с использованием системы **BTMAP-Fc / 2DMA-NDI** при концентрации редокс-активных соединений  $50$  мМ, Кулоновская эффективность составила 99.97(2) % и 100.00(5) % при токах заряда-разряда  $10$  и  $30$   $\text{mA cm}^{-2}$ , соответственно. Зависимости напряжения батареи от ёмкости и эффективностей от номера цикла при различных скоростях заряда представлены на рисунке 18г.



**Рисунок 18.** (а) Структурные формулы соединений **2DMA-NDI** и **2H-NDI** [61]; (б) ЦВА соединений **2DMA-NDI**, **2H-NDI** и **BTMAP-Fc**; (в) Зависимости напряжения батареи на основе системы **BTMAP-Fc / 2DMA-NDI** от ёмкости для выборочных номеров циклов; (г) Зависимость ёмкости, Кулоновской эффективности и эффективности по энергии от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **2DMA-NDI / 2H-NDI** при токе заряда-разряда  $10$   $\text{mA cm}^{-2}$  (до 100 цикла) и  $30$   $\text{mA cm}^{-2}$  (после 100 цикла) [238].

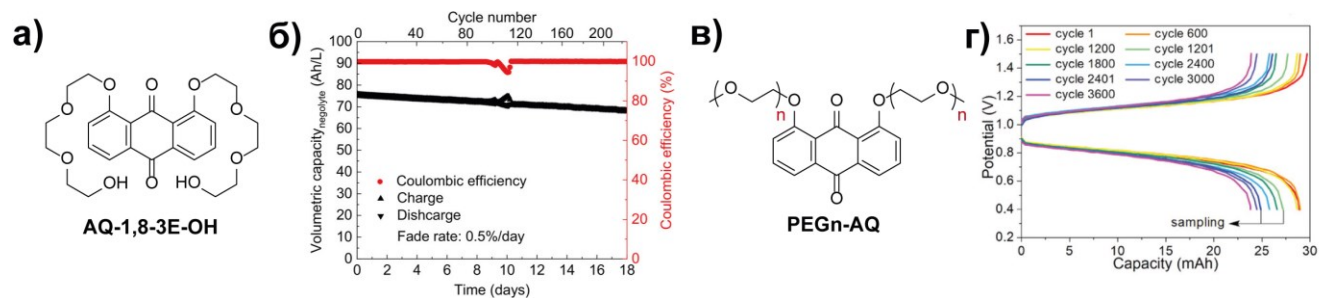
### 1.9.2. Соединения с олигоэтиленгликолевыми заместителями

В предыдущей главе было рассмотрено несколько вариантов введения заместителей, содержащих ионные фрагменты. Однако введение таких заместителей может приводить к сильной зависимости растворимости соединения от pH среды. В 2019 году проф. М. Азиз (prof.

Michael J. Aziz) и соавторы предложили использовать олигоэтиленгликолевые заместители для повышения растворимости соединений в воде [30]. Соединение на основе антрахинона (**AQ-1,8-3E-OH**, структурная формула соединения представлена на рисунке 19а) способно смешиваться с MeCN в любых пропорциях и вступает в ступенчатую двухэлектронную реакцию восстановления при потенциалах  $-0.43$  В vs. SHE в нейтральной среде и  $-0.52$  В vs. SHE при pH 14. Проточный аккумулятор на основе системы  $K_4[Fe(CN)_6] / \text{AQ-1,8-3E-OH}$  с концентрацией активных компонентов 1.5 М в нейтральной среде обладает высокой стабильностью в течение 220 циклов (18 дней) с Кулоновской эффективностью 99.90%. Таким образом, практическая емкость аккумулятора составила  $80.4$  Ач л<sup>-1</sup>, что является одним из рекордных значений в настоящее время для органических проточных аккумуляторов (рисунок 19б).

Несмотря на полученные выдающиеся результаты, стоит отметить, что из 6 антрахинонов с олигоэтиленгликолевыми заместителями (1,2-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,6-, 2,7- изомеры) только для 3 соединений характерны обратимые редокс-реакции. Высокой растворимостью ( $>1$  М) обладают также всего 2 соединения из 6. Таким образом, данный подход к получению водорастворимых соединений пока сложно назвать универсальным.

Также ряд антрахинонов с олигоэтиленгликолевыми заместителями был получен в работе [239]. Авторы описали три соединения (**PEG3-AQ**, **PEG12-AQ** и **PEG45-AQ**, общая формула соединений представлена на рисунке 19в) с различной длиной этиленгликолевых заместителей. Было показано, что соединение **PEG3-AQ** обладает низкой растворимостью в воде. **PEG12-AQ** и **PEG45-AQ** смешиваются с водой в любых пропорциях, однако высокая вязкость раствора **PEG45-AQ** ограничивает его применимость. **PEG12-AQ** при смешивании с водой образует мицеллы размером 44.1 нм, что позволяет подавлять кроссовер соединения через мембрану. Проточный аккумулятор на основе системы  $K_4[Fe(CN)_6] / \text{PEG12-AQ}$  обладает высокой стабильностью в течение 3600 заряд-разрядных циклов (28 дней), потерей ёмкости 0.002% за цикл и Кулоновской эффективностью  $>99.9$  % (рисунок 19г).



**Рисунок 19.** Структурные формулы соединений **AQ-1,8-3E-OH** [30] (а) и **PEG12-AQ** [239] (в); (б) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы  $K_4[Fe(CN)_6] / \text{AQ-1,8-3E-OH}$  [30]; (г) Зависимости

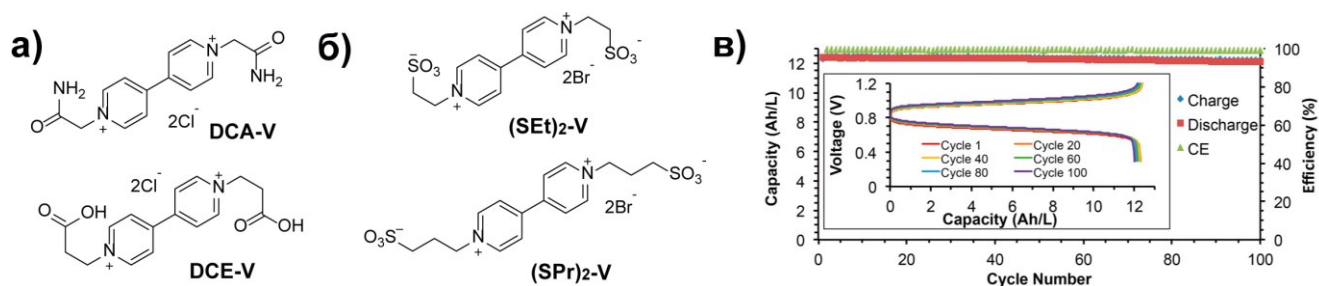
напряжения батареи на основе системы  $K_4[Fe(CN)_6]$  / **PEG12-AQ** от ёмкости для выборочных номеров циклов [239].

### 1.9.3. Соединения с заместителями, содержащими алкильный фрагмент и полярную группу

#### *Соединения на основе виологенов*

Физическо-химические и электрохимические свойства соединений на основе виологенов могут быть настроены путем варьирования заместителей на атомах азота. В работе группы проф. У. Шуберта (prof. U. Schubert) [235] представлено сравнение **Me-V**, **DCA-V** и **DCE-V** (структурные формулы соединений представлены на рисунке 20а). Соединения **DCA-V** и **DCE-V** обладают более высокими потенциалами (-0.26 В и -0.33 В, соответственно, по сравнению с -0.43 В vs. SHE для **Me-V**) и низкими растворимостями по сравнению с **Me-V**. Таким образом, соединения уступали **Me-V**, поэтому не были протестированы в проточных аккумуляторах.

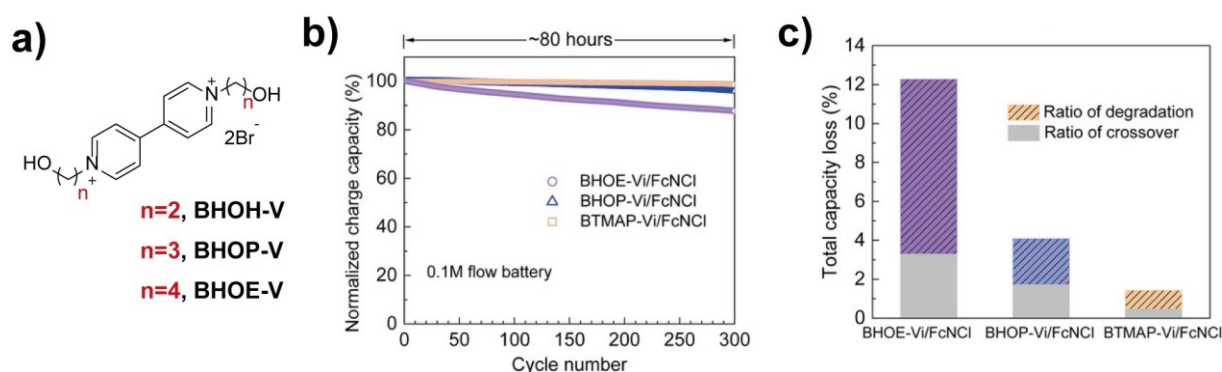
Другие водорастворимые производные виологена были представлены группой проф. Т. Лео Лю (prof. T. Leo Liu) в 2018 году [64]. Авторами было представлено 2 соединения, содержащие сульфогруппы (**SPr**)<sub>2</sub>-V и (**SEt**)<sub>2</sub>-V (структурные формулы представлены на рисунке 20б). К сожалению, соединение (**SEt**)<sub>2</sub>-V было получено с очень низким выходом (~15%), что затрудняет его тестирование, поэтому только (**SPr**)<sub>2</sub>-V был выбран для дальнейшего исследования. (**SPr**)<sub>2</sub>-V обладает обратимым одноэлектронным восстановлением при потенциале -0.43 В vs. SHE, что лишь немного выше потенциала **Me-V** (-0.45 В vs. SHE). Проточный аккумулятор на основе системы KI / (**SEt**)<sub>2</sub>-V с концентрацией редокс-активных соединений 0.5 М способен работать в диапазоне заряд-разрядных токов от 40 до 100 мА см<sup>-2</sup>, а циклирование батареи в течение 100 циклов при 60 мА см<sup>-2</sup> показало высокую стабильность (потеря ёмкости 0.01% за цикл) и эффективность (энергетическая эффективность 67%) системы (рисунок 20в).



**Рисунок 20.** Структуры соединений **DCA-V**, **DCE-V** [235] (а) и (**SPr**)<sub>2</sub>-V и (**SEt**)<sub>2</sub>-V [64]; (в) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы KI / (**SEt**)<sub>2</sub>-V (Вставка - зависимости напряжения батареи от ёмкости для выборочных номеров циклов) [64].

В продолжение данной работы в 2019 году та же группа авторов использовала **(SPr)<sub>2</sub>-V** в системе  $\text{NH}_4\text{Br} / \text{(SPr)}_2\text{-V}$  [50]. Проточный аккумулятор с концентрацией редокс-активных веществ 1.5 М обладал напряжением 1.5 В, высокой стабильностью в течение 100 циклов и энергетической эффективностью 78%. Уже в 2020 году **(SPr)<sub>2</sub>-V** использовался в качестве хорошо изученного анолита для проверки стабильности новых растворимых катодных материалов. Так, он был использован при тестировании замещенных анионов циклопропана [101]. Проточный аккумулятор обладал высокой стабильностью в течение 50 циклов (потеря ёмкости 0.046% за цикл) и высокой Кулоновской эффективностью 99.61%.

Замена полярной группы  $-\text{SO}_3^-$  в заместителе на  $-\text{OH}$  (с получением соединения **ВНОЕ-V**, рисунок 21а) позволяет повысить растворимость соединения до 2 М [240]; понизить потенциал редокс-реакции до  $-0.19$  В и  $-0.8$  V vs. SHE для первой и второй ступени восстановления, соответственно, и стабилизировать обе восстановленные формы. Проточный аккумулятор на основе системы  $\text{KBr} / \text{ВНОЕ-V}$  с концентрацией редокс-активных соединений 0.1 М продемонстрировал стабильную работу в течение 200 циклов при токах заряда-разряда 40 мА  $\text{см}^{-2}$  без заметного снижения ёмкости.



**Рисунок 21.** Структурные формулы соединений **ВНОЕ-V**, **ВНОР-V** и **ВНОН-V** [65,240]; **(б)** Зависимость нормированной ёмкости от номера цикла для проточных аккумуляторов на основе систем  $\text{FcNCl} / \text{ВНОЕ-V}$ ,  $\text{FcNCl} / \text{ВНОР-V}$  и  $\text{FcNCl} / \text{ВНОН-V}$ , где  $\text{ВТМАР-V} = [(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  [65]; **(в)** Диаграмма зависимости потери ёмкости батареи от используемой системы и потерь ёмкости из-за кроссовера [65].

В 2020 году группа проф. Т. Ху (prof. T. Xu) представила три виологена с гидроксильными заместителями и разной длиной алкильного радикала для сравнения их электрохимических свойств (структурные формулы соединений **ВНОЕ-V**, **ВНОР-V** и **ВНОН-V**, рисунок 21а) [65]. Растворимость **ВНОЕ-V**, **ВНОР-V** и **ВНОН-V** в воде составила 1.87 М, 2.69 М и 1.82 М, соответственно, что сопоставимо с растворимостью  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  (2.0 М в воде). Все соединения также обладают более низкими потенциалами восстановления (по 1 ступени) 0.41 В,  $-0.43$  В и  $-0.45$  В vs. SHE, соответственно, по сравнению с  $[(\text{NPr})_2\text{V}]\text{Br}_4$  ( $-0.369$  В). Циклирование соединений в проточных аккумуляторах с концентрацией редокс-активных

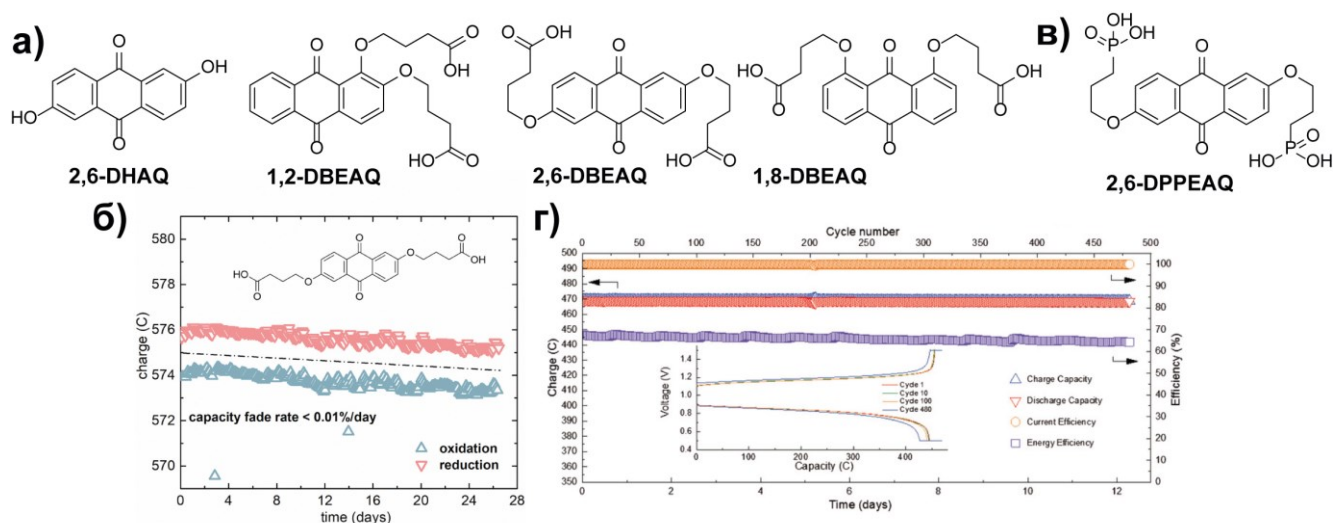
соединений 0.1 М выявило быструю деградацию системы **FcNCI/ВНОЕ-V** со скоростью 0.155% потери ёмкости в час (ёмкость после 300 циклов заряда-разряда составила 87.73% от стартовой). Системы **FcNCI/ВНОР-V** и **FcNCI/[(NPr)<sub>2</sub>V]Br<sub>4</sub>** обладали более высокой стабильностью (потеря ёмкости составила 0.046% и 0.018% за час, соответственно) (рисунок 21б). Согласно полученным данным, основная причина деградации ёмкости – кроссовер анолитов (рисунок 21в). Из полученных данных авторы делают вывод о то, что **[(NPr)<sub>2</sub>V]Br<sub>4</sub>** все же превосходит по характеристикам виологены с гидроксильными заместителями.

#### *Соединения на основе хинонов*

Первый раз модификация антрахинонов путем присоединения к ним алкильного заместителя с полярной группой была представлена в работе [33]. Был получен ряд изомеров **DBEAQ** (структурные формулы соединений представлена на рисунке 22а), и было показано, что полученные соединения обладают более высокими растворимостями по сравнению с исходным **2,6-DHAQ**: растворимость **2,6-DHAQ** в щелочной среде (рН = 12) составляет 0.6 М, а растворимость полученных замещенных антрахинонов от 0.75 М до 1.1 М. Все замещенные соединения обладают схожими потенциалами двухэлектронного восстановления в диапазоне от -0.51 до -0.54 В vs. SHE. Симметричная ячейка (в катодной и анодной части находится одно и то же соединение со степенью заряда 50%) с концентрацией **2,6-DBEAQ** 0.65 М показала высокую стабильность с потерей ёмкости <0.01% за день в течение 26 дней (>250 циклов). Аналогичная ячейка с **2,6-DHAQ** проявила более быструю деградацию со скоростью потери ёмкости 5% в день. Авторы связывают большую стабильность **2,6-DBEAQ** с более высоким потенциалом восстановления данного соединения и большей термодинамической стабильностью его заряженной формы. Проточный аккумулятор на основе системы **2,6-DBEAQ / K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]** также показал высокую перспективность данного соединения: аккумулятор работал в течение 230 циклов (5 дней) при плотности тока 100 мА см<sup>-2</sup> с концентрацией **2,6-DBEAQ** 0.5 М (рН =12) и обладал крайне низкой скоростью падения ёмкости 0.001% за цикл (рисунок 22б).

Группой проф. М. Азиза (prof. M. Aziz) было предложено производное антрахинона с фосфоновыми группами **2,6-DPPEAQ** [29] как анолит для проточных аккумуляторов с нейтральной средой фонового электролита (рисунок 22в). **2,6-DPPEAQ** обладает растворимостью 0.75 М при рН 9 и обладает потенциалом восстановления -0.47 В vs. SHE при рН 9 и -0.49 В vs. SHE при рН 12. Проточный аккумулятор на основе **2,6-DPPEAQ/ K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]** при рН 9 сохраняет 97% от теоретической ёмкости на протяжении 480 циклов (12.3 дня, заряд-разрядный ток 100 мА см<sup>-2</sup>), падение ёмкости составляет 0.00036% за цикл, Кулоновская эффективность >99.9% (рисунок 22г).





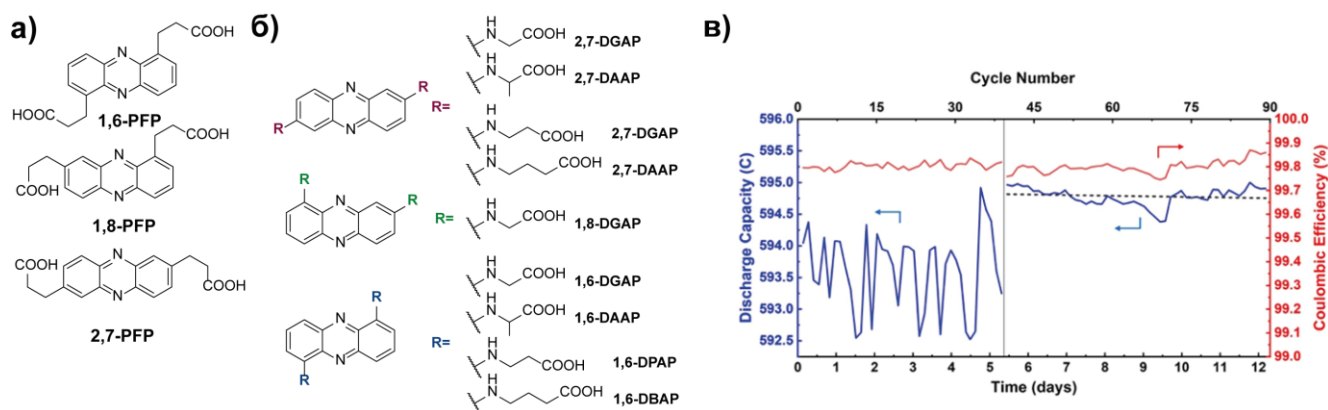
**Рисунок 22.** Структурные формулы соединений **2,6-DHAQ**, **1,2-BDEAQ**, **2,6-BDEAQ**, **1,8-BDEAQ** [33] (**а**) и **2,6-DPPEAQ** [29] (**в**); (**б**) Зависимость ёмкости от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **2,6-DBEAQ** /  $K_4[Fe(CN)_6]$  [33]; (**г**) Зависимость ёмкости, эффективности по току и энергии от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **DPPEAQ** /  $K_4[Fe(CN)_6]$  (Вставка - зависимости напряжения батареи от ёмкости для выборочных номеров циклов) [29].

#### *Соединения на основе феназина*

Серия из трех производных феназина с заместителями, содержащими карбоксильную группу и алкильный фрагмент, была представлена в работе [43] (структурные формулы соединений **1,6-PFP**, **1,8-PFP**, **2,7-PFP** представлены на рисунке 23а). Соединение **1,8-PFP** обладает наибольшей растворимостью 1.5 М при рН 14, что соответствует концентрации электронов 3.0 М или теоретической ёмкости электролита 80.9 Ач л<sup>-1</sup>. Проточные аккумуляторы на основе  $K_4Fe(CN)_6$  / **1,8-PFP** с концентрацией анолита 1.0 М обладали напряжением 1.15 В и были исследованы при комнатной (25°C) и повышенной (45°C) температурах. Аккумуляторы работали в течение 40 и 53 дней при 25°C и 45°C, соответственно, для обеих систем не наблюдалось падения ёмкости, а Кулоновская эффективность превышала 99.7%.

Та же группа авторов в 2021 году представила серию из 9 производных феназинов с амино- и карбоксильными- группами [46] (рисунок 23б). Аминогруппа является электронодонорной, что позволяет понизить потенциал восстановления производных феназинов, таким образом увеличив напряжение батарей. Также, амино- и карбокси- группы являются гидрофильными, что позволяет увеличить растворимость соединений. Так, авторами было представлено 3 группы соединений: 2,7- (**2,7-DGAP**, **2,7-DAAP**, **2,7-DPAP** и **2,7-DBAP**), 1,6- (**1,6-DGAP**, **1,6-DAAP**, **1,6-DPAP** и **1,6-DBAP**) и 1,8- (**1,8-DGAP**) замещенные феназины. Большинство соединений обладали высокой растворимостью в воде в диапазоне 0.88-1.0 М (кроме

соединений **1,6-DGAP** и **1,6-DBAP**). Все соединения обладали обратимым двухэлектронным восстановлением при потенциалах около 0.5 В vs. SHE. Все соединения, обладающие высокой растворимостью, были протестированы в проточных ячейках с катодом  $K_4[Fe(CN)_6]$  при pH = 12. Наилучшую стабильность проявили ячейки на основе **1,6-DAAP** и **1,6-DPAP**, а наименьшую - 2,7- замещенные соединения. Для **1,6-DAAP** и **1,8-DPAP** высокая электрохимическая стабильность была так же подтверждена методом ЯМР. Проточный аккумулятор на основе системы **1,6-DPAP** /  $K_4[Fe(CN)_6]$  с высокой концентрацией анолита (0.5 М) при pH = 8 обладает напряжением 1.15 В и крайне малой потерей ёмкости при циклировании (0.000002% за цикл, 0.0015% за день или 0.5% за год), что является рекордным показателем по стабильности органического проточного аккумулятора на сегодняшний день (рисунок 23в).

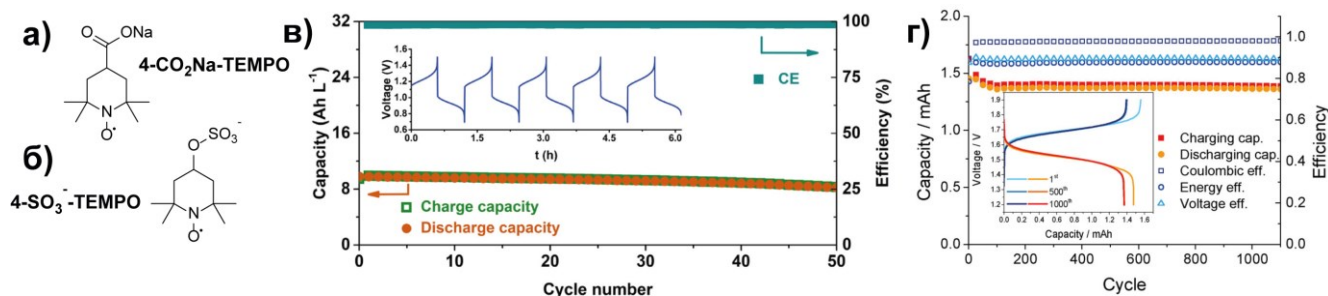


**Рисунок 23.** Структурные формулы соединений **1,6-PFP**, **1,8-PFP**, **2,7-PFP** [43] (а) и **2,7-DGAP**, **2,7-DAAP**, **2,7-DPAP**, **2,7-DBAP**, **1,6-DGAP**, **1,6-DAAP**, **1,6-DPAP**, **1,6-DBAP** и **1,8-DGAP** [46] (б); (в) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **1,6-DPAP** /  $K_4[Fe(CN)_6]$  [46].

*Соединения, содержащие в качестве заместителя карбоксильную или сульфо- группу*

*Соединения на основе ТЕМПО*

В 2021 году было представлено редокс-активное водорастворимое производное ТЕМПО (**4-CO<sub>2</sub>Na-ТЕМПО**) для проточных аккумуляторов с нейтральной средой фонового электролита [89] (структурная формула соединения представлена на рисунке 24а). **4-CO<sub>2</sub>Na-ТЕМПО** обладает растворимостью в воде 2.5 М и 1.5 М в 1.5 М растворе NaOH (что в 3 раза превосходит растворимость ТЕМПО) и потенциалом окисления 0.80 В vs. SHE. Проточный аккумулятор на основе системы **4-CO<sub>2</sub>Na-ТЕМПО** / (SPr)<sub>2</sub>V обладает напряжением 1.19 В. При концентрации католита 0.4 М и заряд-разрядном токе 30 мА см<sup>-2</sup> батарея обладала ёмкостью 90% от теоретической и потерей ёмкости 0.2% за цикл (рисунок 24в).

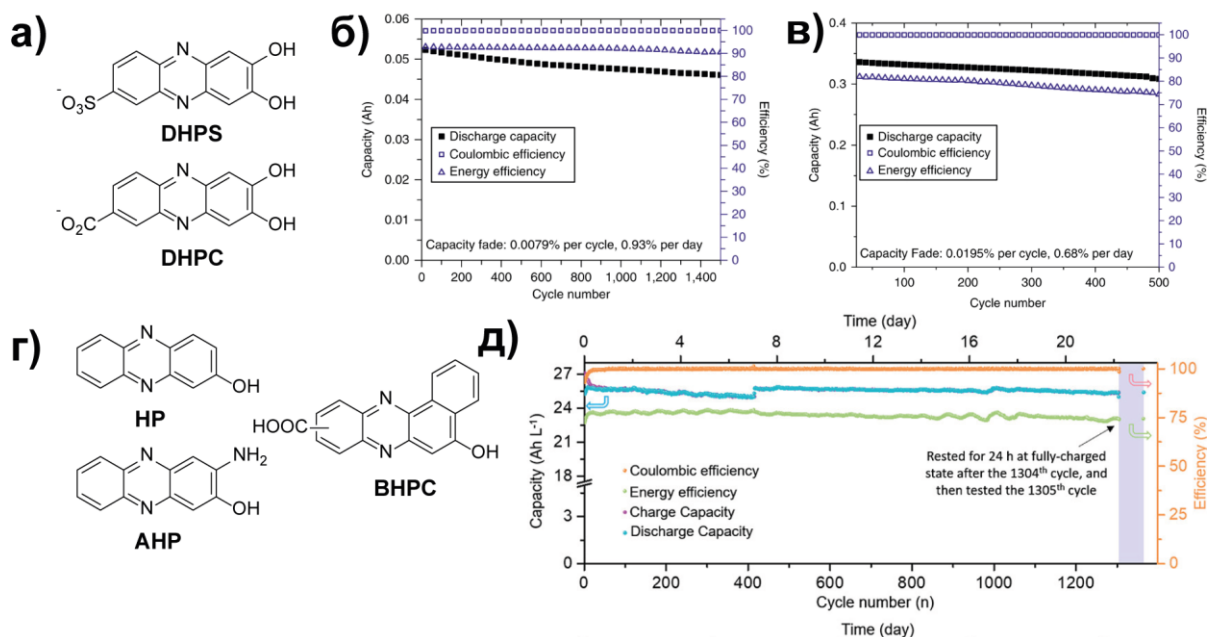


**Рисунок 24.** Структурные формулы соединений **4-CO<sub>2</sub>Na-TEMPO** [89] (а) и **4-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-TEMPO** [95] (б); (в) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **4-CO<sub>2</sub>Na-TEMPO / (SPr)<sub>2</sub>V** (Вставка – зависимость напряжения батареи от времени для первых 5 циклов) [89]; (г) Зависимость ёмкости и эффективностей по току, напряжению и энергии от номера цикла для гибридного аккумулятора на основе системы **4-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-TEMPO / Zn** (Вставка – зависимость напряжения батареи от ёмкости для выбранных циклов) [95].

Также была проведена модификация **TEMPO** путем внедрения сульфогруппы с получением соединения **4-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-TEMPO** (рисунок 24б) [95]. **4-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-TEMPO** обладает обратимой реакцией окисления при потенциале 0.81 V vs. SHE, что приводит к напряжению гибридного цинк-органического аккумулятора в 1.69 В. Проточный гибридный аккумулятор с концентрацией католита 35 mM работал при токах заряда-разряда 40 mA cm<sup>-2</sup> в течение 1100 циклов и обладал Кулоновской эффективностью 98.1% и 93.6% от стартовой ёмкости после 1100 зарядно-разрядных циклов (рисунок 24г).

#### *Соединения на основе феназина*

В 2018 году проф. В. Ванг (prof. Wei Wang) и соавторы провели тщательное исследование соединений на основе феназинов с различными заместителями, сопоставляя энергию сольватации и потенциалы восстановления соединений [45]. Согласно полученным данным, 2 соединения были выбраны для дальнейших исследований: 7,8-дигидроксифеназин-2-сульфоновая кислота (**DHPS**) и 7,8-дигидроксифеназин-2-карбоновая кислота (**DHPC**) (структурные формулы соединений представлены на рисунке 25а). **DHPC** и **DHPS** обладают растворимостью 0.95 M и 1.45 M в 1.0 M растворе NaOH и потенциалами двухэлектронного восстановления -0.86 и -0.88 V vs. SHE, соответственно. Проточный аккумулятор с низкой концентрацией редокс-активных соединений (0.1 M **DHPS**) обладал высокой стабильностью (потеря ёмкости 0.0079% за цикл или 12% за 1500 циклов) и Кулоновской эффективностью 99.89% при плотности тока заряда-разряда 50 mA cm<sup>-2</sup> (рисунок 25б). Проточный аккумулятор с концентрацией **DHPS** 1.4 M стабильно работал в течение 500 циклов (14.3 дня) с потерей ёмкости 0.02% за цикл при заряд-разрядной ёмкости 100 mA cm<sup>-2</sup> (рисунок 25в).



**Рисунок 25.** (а) Структурные формулы соединений **DHPS** и **DHPC** [45]; (б) Зависимость ёмкости, эффективности по току и энергии от номера цикла для проточных аккумуляторов на основе системы  $K_4[Fe(CN)_6]$  / **DHPS** с концентрацией **DHPS** 0.1 М (б) и 1.4 М (в) [45]; (г) Структурные формулы соединений **HP**, **АНР**, **ВНРС** [47]; (д) Зависимость ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы  $K_4Fe(CN)_6$  / **ВНРС** с концентрацией **ВНРС** 0.5 М (г) [47].

Схожие соединения на основе феназина были представлены в работе [47]: 2-гидроксифеназин (**HP**, -0.67 V vs. SHE, растворимость в воде 1.8 М), 2-амино-3-гидроксифеназин (**АНР**, -0.78 V vs. SHE, растворимость в воде 0.43 М) и бензо[а]гидроксифеназин-7/8-карбоновая кислота (**ВНРС**, -0.78 V vs. SHE, растворимость в воде 1.55 М) (рисунок 25г). Все соединения были протестированы в проточных аккумуляторах с катодом  $K_4Fe(CN)_6$  в течение 100 циклов. Проточный аккумулятор на основе системы  $K_4Fe(CN)_6$  / **HP** обладал напряжением 1.16 В и высокими стартовыми ёмкостями (3.65 Ач·л<sup>-1</sup> и 3.25 Ач·л<sup>-1</sup> при плотностях тока 50 и 100 мА см<sup>-2</sup>, соответственно), однако наблюдалось быстрое падение ёмкости до 1.23 Ач·л<sup>-1</sup> за 100 циклов работы. На основе данных оптической спектроскопии и масс-спектрометрии авторами был сделан вывод о наличии побочного процесса димеризации **HP**. Проточный аккумулятор на основе системы  $K_4Fe(CN)_6$  / **АНР** обладал более высоким напряжением 1.27 В, стартовыми значениями ёмкостей 4.39 и 4.35 Ач·л<sup>-1</sup> при 50 и 100 мА см<sup>-2</sup>, соответственно, потерей ёмкости <1% за 100 циклов работы и Кулоновской эффективностью >99%. Однако наилучшими параметрами обладал аккумулятор на основе  $K_4Fe(CN)_6$  / **ВНРС**: напряжение 1.28 В, стартовое значение ёмкости 5.12 и 4.98 Ач·л<sup>-1</sup> при плотностях тока 50 и 100 мА см<sup>-2</sup>, соответственно, потеря ёмкости <1% за 100 циклов и энергетическая эффективность 77%. Более того, анолиты **АНР** и **ВНРС** не обладали склонностью к димеризации. Таким образом, по причине низкой растворимости **АНР** и низкой

электрохимической стабильности **НР**, соединение **ВНРС** было выбрано для дальнейшего исследования. Проточный аккумулятор на основе системы  $K_4Fe(CN)_6$  /**ВНРС** с концентрацией **ВНРС** 0.5 М показал высокую стабильность на протяжении 1300 циклов: аккумулятор обладал ёмкостью в >96% от теоретической, потерей ёмкости около 2% за 1300 циклов (0.0015% за цикл) и энергетической эффективностью около 80% при токах заряда-разряда 100 мА см<sup>-2</sup> (рисунок 25д).

### 1.10. Заключение к Главе 1

На сегодняшний день проточные аккумуляторы считаются одной из наиболее перспективных технологий для запасаения электроэнергии в больших масштабах. Ванадиевые проточные аккумуляторы являются лидирующей технологией на рынке, однако их повсеместное внедрение затруднено из-за нестабильности цены ванадия и некоторых конструкционных особенностей. Другие проточные аккумуляторы на основе неорганических редокс-активных соединений, таких как железо, хром, цинк, бром или сера, известны многие годы, но не нашли широкого практического применения, поэтому сложно предсказывать их бурное развитие в ближайшем будущем.

Так, фокус внимания исследователей может сместиться на изучение неводных проточных аккумуляторов на основе комплексов переходных металлов (Fe, Cr, Mn, Ru, Co, Ni и др.). Модификация органических лигандов позволяет получать высокорастворимые комплексы, а широкое окно стабильности органических растворителей - использовать множество степеней окисления центрального атома металла. Таким образом, возможно создавать батареи высокого напряжения, используя один и тот же комплекс металла в качестве католита и анолита. Изучение комплексов металлов в проточных аккумуляторах является достаточно новым направлением – наиболее выдающиеся результаты были получены в течение последних 5 лет, что дает надежду на дальнейшее развитие и, возможно, коммерциализацию данной технологии.

Полностью уйти от применения солей металлов в батареях позволяет технология органических проточных аккумуляторов. Органические соединения, модифицированные различными солюбилизирующими группами, могут применяться в аккумуляторах как с водными, так и с неводными электролитами. Представленный литературный обзор описывает все основные группы органических соединений, протестированные в проточных аккумуляторах. Тем не менее, следует отметить небольшое разнообразие применяемых структур среди католиов (ферроцены, диалкоксибензолы, соединения на основе **ТЕМРО**) и анолитов (феназины, виологены, хиноны), а также небольшое разнообразие применяемых солюбилизирующих групп. Органические проточные аккумуляторы являются активно

развивающейся технологией с большими перспективами для коммерциализации, однако дальнейшие исследования новых классов органических редокс-активных соединений и солубилизирующих групп может привести к значительному прорыву в данном направлении.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Список использованных исходных материалов

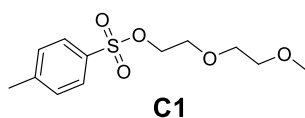
Все растворители и приобретались в Sigma-Aldrich или Acros Organics и использовались без дополнительной очистки либо очищались в соответствии со стандартными процедурами. Для проведения электрохимических экспериментов ацетонитрил дополнительно выдерживался над молекулярными ситами 4Å в аргоновом перчаточном боксе до содержания воды 20 м.д.

При изготовлении композитных мембран использовался PVdF с молекулярной массой  $M_w = 534\,000$  г моль<sup>-1</sup>. Коммерчески доступные мембраны заказывались в Fuel Cell Store (fuelcellstore.com) или Astom corporation (www.astom-corp.jp).

### 2.2. Синтез органических редокс-активных соединений

#### 2.2.1. Синтез промежуточных продуктов

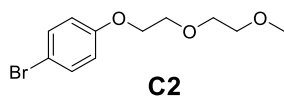
##### Синтез {2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]этил}-4-метилбензол-сульфоната (C1) [241,242]



КОН (21.0 г, 0.375 моль) растворяли в смеси ТГФ (60 мл) и дистиллированной воды (80 мл). 2-(2-метоксиэтокси)этан-1-ол (30.0 г, 0.25 моль) растворяли в 60 мл ТГФ и добавляли по каплям к раствору гидроксида калия. Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 2 ч, затем к ней прикапывали раствор тозилхлорида (47.66 г, 0.25 моль) в 60 мл ТГФ. После 3 часов перемешивания к смеси добавляли хлористый метилен, органическую часть отделяли, промывали насыщенным водным раствором NaCl, высушивали над MgSO<sub>4</sub> и упаривали в вакууме. Продукт **C1** получали с выходом 56.2 г (82%).

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.74 (д, 2H), 7.29 (д, 2H) 4.12 (т, 2H), 3.64 (т, 2H), 3.52 (м, 2H), 3.43 (м, 2H), 2.29 (с, 3H).

##### Синтез 1-бром-4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)бензола (C2) [243]

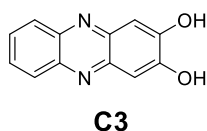


4-бромфенол (5.60 г, 32.0 ммоль), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.00 г, 64.0 ммоль) и **C1** (10.0 г, 36 ммоль) растворяли в 30 мл ДМФА, реакционную смесь перемешивали при 80°C в атмосфере аргона в течение 4 часов. Протекание реакции контролировали методом ВЭЖХ. Далее растворитель отгоняли в вакууме, продукт экстрагировали хлористым метиленом, органическую фазу отделяли, промывали водой, высушивали над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Чистый продукт **C2** получали с выходом 7.90 г, 92%.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.31 (д, 2H), 6.75 (д, 2H) 4.05 (т, 2H), 3.80 (т, 2H), 3.66 (м, 2H), 3.52 (м, 2H), 3.34 (с, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 157.94, 132.23, 116.47, 71.96, 70.80, 69.69, 67.67, 59.10.

#### Синтез феназин-2,3-диола [244]

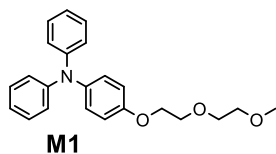


Смесь *o*-диаминобензола (2.00 г, 18.49 ммоль, 1 экв.) и 2,5-дигидрокси-*p*-бензохинона (2.85 г, 20.34 ммоль, 1.1 экв.) в 10 мл дистиллированной воды перемешивали при кипячении в течение 1 часа. Полученный темно-красный осадок отфильтровывали, промывали 20 мл дистиллированной воды и высушивали на воздухе. Феназин-2,3-диол получали с 55% выходом (2.18 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{DMSO-d}^6$ ,  $\delta$ , м.д.): 10.94 (уш. с., 2H), 8.03 (уш. с., 2H), 7.71 (уш. с., 2H), 7.27 (уш. с., 2H).

#### 2.2.2. Синтез катодных материалов на основе триариламинов

##### Синтез 4-(2-(2-метоксиэтоксид)этоксид)-*N,N*-дифениланилина (M1)

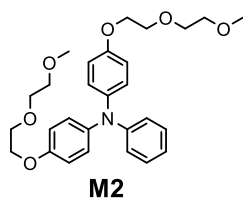


Дифениламин (0.61 г, 3.63 ммоль), **C2** (0.99 г, 3.60 ммоль), бис(добензилиденацетон)палладий(0) (100 мг, 0.17 ммоль), *трет*-бутилат натрия (0.69 г, 7.20 ммоль), трибутилфосфин (14 мг, 0.7 ммоль) и 60 мл толуола помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником. Реакционную смесь продували аргоном 15 минут, затем кипятили в течение 5 часов. Протекание реакции контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Далее реакционную смесь охлаждали, промывали 30 мл ледяной дистиллированной воды, продукт экстрагировали толуолом, органическую фракцию отделяли, высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Чистый продукт получали после препаративной жидкостной хроматографии в виде темно-желтой жидкости с выходом 85% (0.188 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.25 (м, 2H), 7.19 (м, 4H), 7.05 (м, 4H), 6.92 (д, 2H), 6.84 (д, 2H), 4.11 (т, 2H), 3.85 (т, 2H), 3.71 (м, 2H), 3.57 (м, 2H), 3.38 (с, 3H). (ЯМР спектр соответствует литературным данным [245])

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 155.35, 148.18, 140.98, 129.09, 127.20, 122.95, 121.88, 115.54, 72.02, 70.79, 69.85, 67.70, 59.13.

##### Синтез 4-(2-(2-метоксиэтоксид)этоксид)-*N*-(4-(2-(2-метоксиэтоксид)этоксид)фенил)-*N*-фениланилина (M2)



Соединение **M2** получали аналогично соединению **M1**. Были использованы следующие реагенты: анилин (2.0 г, 21,5 ммоль), **C2** (11.83 г, 43.0 ммоль), бис(добензилиденацетон)палладий(0) (100 мг, 0.17 ммоль),

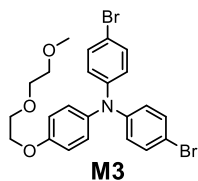


*трет*бутилат натрия (8.26 г, 86.0 ммоль), трибутилфосфин (14 мг, 0.7 ммоль) и 100 мл толуола. Соединение **M2** было получено с выходом 86% (8.68 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.23 (м, 1H), 7.15 (м, 2H), 6.99 (д, 4H), 6.91 (м, 2H), 6.80 (д, 4H), 4.09 (т, 4H), 3.83 (м, 4H), 3.70 (м, 4H), 3.56 (м, 4H), 3.37 (с, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 154.86, 148.73, 141.36, 128.93, 126.27, 121.13, 120.68, 115.44, 70.01, 70.77, 69.85, 67.74, 59.12.

Синтез 4-бром-N-(4-бромфенил)-N-(4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)фенил)анилина (**M3**)



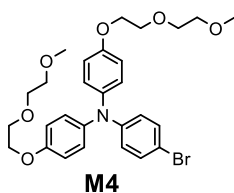
**M3**

**M1** (1.12 г, 3.05 ммоль) растворяли в 20 мл ДМФА. К полученному раствору добавляли *N*-бромсукцинимид (NBS) (1.11 г; 6.25 ммоль) небольшими порциями в течение 30 минут, после чего реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор промывали насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , продукт экстрагировали толуолом, органический экстракт высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Чистый продукт получали с выходом 1.46 г (78%).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.20 (д, 2H), 6.97 (д, 4H), 6.80 (д, 4H), 6.75 (д, 2H), 4.09 (т, 2H), 3.82 (т, 2H), 3.69 (м, 2H), 3.55 (м, 2H), 3.37 (с, 3H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 155.94, 146.61, 139.91, 132.18, 127.32, 124.34, 115.78, 114.58, 72.01, 70.80, 69.78, 67.74, 59.13.

Синтез 4-бром-N,N-бис(4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)фенил)анилина (**M4**)



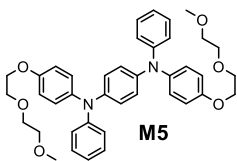
**M4**

Соединение **M4** получали аналогично соединению **M3**. Для синтеза использовали соединение **M2** (0.27 г, 0.57 ммоль), ДМФА (30 мл) и NBS (97 мг, 0.54 ммоль). Чистый продукт получали с выходом 90% (0.28 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.25 (д, 2H), 7.02 (д, 4H), 6.85 (д, 4H), 6.80 (д, 2H), 4.14 (т, 4H), 3.88 (т, 4H), 3.75 (м, 4H), 3.61 (м, 4H), 3.42 (с, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 155.23, 147.90, 140.74, 131.79, 126.46, 122.16, 115.55, 112.47, 72.00, 70.78, 69.82, 67.71, 59.12.

Синтез  $N^1, N^4$ -бис(4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)фенил)- $N^1, N^4$ -дифенилбензол-1,4-диамина (**M5**)



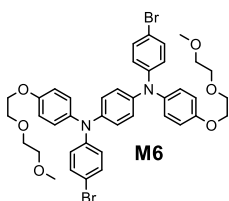
**M5**

Соединение **M5** получали аналогично соединению **M1**. Были использованы следующие реагенты:  $N^1, N^4$ -дифенилбензол-1,4-диамин (0.50 г, 1.92 ммоль), 1-бromo-4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)бензол (1.05 г, 3.84 ммоль), бис(дифенил)ацетонпалладий(0) (100 мг, 0.17 ммоль), *трет*-бутилат натрия (0.74 г, 7.68 ммоль), трибутилфосфин (14 мг, 0.7 ммоль) и 100 мл толуола. Соединение **M5** было получено с выходом 81% (1.01 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.23 (м, 2H), 7.17 (м, 4H), 7.04 (д, 4H), 6.98 (м, 4H), 6.89 (с, 4H), 6.82 (д, 4H), 4.10 (т, 4H), 3.83 (т, 4H), 3.70 (м, 4H), 3.55 (м, 4H), 3.37 (с, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 155.15, 148.39, 142.69, 141.03, 129.02, 126.83, 124.51, 122.03, 121.25, 115.54, 72.00, 70.78, 69.85, 67.70, 59.13.

Синтез  $N^1, N^4$ -бис(4-бромфенил)- $N^1, N^4$ -бис(4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)фенил)бензол-1,4-диамина (M6)

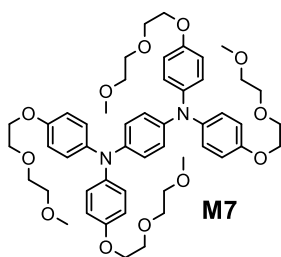


Соединение **M6** получали аналогично соединению **M3**. Были использованы следующие реагенты: соединение **M5** (0.22 г, 0.34 ммоль), ДМФА (30 мл), NBS (116 мг, 0.32 ммоль). Соединение **M6** было получено с выходом 94% (0.26 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.24 (д, 8H), 7.01 (д, 8H), 6.88 (с, 4H), 6.85-6.82 (м, 16H), 4.10 (т, 4H), 3.83 (т, 4H), 3.70 (м, 4H), 3.56 (м, 4H), 3.37 (с, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 156.07, 147.75, 142.54, 139.80, 132.39, 127.92, 125.27, 122.87, 116.26, 112.66, 71.79, 70.20, 69.41, 67.84, 58.58.

Синтез  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -тетраakis(4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)фенил)бензол-1,4-диамина (M7)



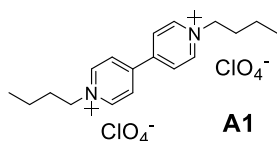
Соединение **M7** получали аналогично соединению **M1**. Были использованы следующие реагенты: 1,4-диаминобензол (0.33 г, 3.05 ммоль), **C2** (3.35 г, 12.2 ммоль), бис(добензилиденацетон)палладий(0) (100 мг, 0.17 ммоль), *трет*-бутилат натрия (2.34 г, 24.4 ммоль), трибутилфосфин (14 мг, 0.7 ммоль) и 100 мл толуола. Чистый продукт получили с выходом 77% (2.08 г).

$^1\text{H}$  NMR (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.96 (д, 8H), 6.79 (с, 4H), 6.78 (д, 8H), 4.08 (т, 8H), 3.82 (т, 8H), 3.69 (м, 8H), 3.55 (м, 8H), 3.37 (с, 12H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 156.07, 140.51, 139.82, 132.38, 129.74, 116.25, 71.80, 70.21, 69.43, 67.82, 58.58.

2.2.3. Синтез анодного материала на основе виологена

Синтез 1,1'-дибутил-4,4'-бипиридин диперхлората (A1)

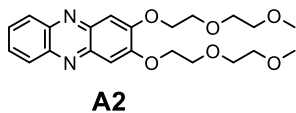


1,1'-дибутил-4,4'-бипиридин дибромид был синтезирован по ранее опубликованной методике [246]. Замена аниона была проведена путем добавления к водному раствору 1,1'-дибутил-4,4'-бипиридин дибромидом эквивалентного количества раствора  $\text{AgClO}_4$ . Осадок  $\text{AgBr}$  отделяли фильтрованием, полученный раствор упаривали в вакууме, **A1** экстрагировали из полученного сухого остатка ацетонитрилом.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.38 (д, 4H), 8.78 (д, 4H), 4.69 (т, 4H), 1.96 (квинтет, 4H), 1.33 (секстет, 4H), 0.93 (т, 6H).

#### 2.2.4. Синтез анодных материалов на основе феназина

##### Синтез 2,3-бис(2-(2-метоксиэтокси)этокси)феназина (A2)



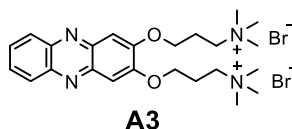
Синтез соединения **A2** проводили по аналогии с методикой [247].

Смесь феназин-2,3-диола (1.00 г, 4.71 ммоль, 1.0 экв.), **C1** (2.97 мг, 10.87 ммоль, 2.3 экв.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.25 мг, 23.55 ммоль, 5.0 экв.) и 30 мл безводного ДМФА перемешивали при  $80^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 15 часов. Затем растворитель отгоняли в вакууме, продукт экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , органическую фазу промывали ледяной дистиллированной водой, после чего органический слой отделяли, высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и полученный раствор упаривали в вакууме. Чистый продукт получали после препаративной жидкостной хроматографии с выходом 87% (1.68 г).

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.09 (м, 2H), 7.69 (м, 2H), 7.31 (м, 2H), 4.33 (т, 4H), 3.96 (т, 4H), 3.75 (т, 4H), 3.54 (т, 4H), 3.35 (с, 6H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 154.06, 141.68, 141.66, 129.14, 128.69, 105.80, 72.02, 71.02, 69.16, 68.84, 59.08.

##### Синтез 3, 3'-(феназин-2,3-диилбис(окси)-бис(N,N,N-триметилпропан-1-аминий) бромиды (A3)



Феназин-2,3-диол (5.0 г, 23.5 ммоль) и (3-бромпропил)-триметиламмоний бромид (25.0 г, 94 ммоль, 4 экв.) растворяли в безводном ДМФА (150 мл), затем к полученному раствору под аргоном добавляли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (16.3 г, 117.5 ммоль, 5 экв.). Полученную смесь перемешивали при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 часов. Затем растворитель отгоняли в вакууме, к полученному сухому продукту добавляли 100 мл изопропанола. Полученную суспензию фильтровали через слой силикагеля высотой 5 см, раствор упаривали в вакууме до 30 мл и остужали на ледяной бане до  $10^\circ\text{C}$ . Продукт **A3** был получен в виде бледно-желтых кристаллов, отфильтрован и высушен на воздухе. Выход составил 4.03 г (30%).

Элементный анализ (%) для  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$ : С, 50.36; Н, 6.34; Br, 27.92; N, 9.79; O, 5.59; найдено С, 46.82; Н, 6.126; N, 8.94.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 МГц,  $\delta$ , м.д.): 8.07 (дд, 2H); 7.82 (дд, 2H); 7.37 (с, 2H); 4.29 (т, 4H); 4.02 (м, 4H); 3.12 (с, 18H); 3.91 (м, 4H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 126 МГц,  $\delta$ , м.д.): 153.98; 141.78; 130.73; 128.96; 106.37; 66.90; 63.90; 53.48; 23.06.

## 2.3. Характеризация полученных соединений

### 2.3.1. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектры ЯМР были получены на приборе Bruker AVANCE III 500 (Bruker, Германия). Химические сдвиги отсылались к остаточным сигналам растворителя: 7.28 м.д. для  $^1\text{H}$  и 77.16 м.д. для  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$ ; 4.79 в  $\text{D}_2\text{O}$ ; 2.50 в  $\text{DMSO-d}_6$ .

### 2.3.2. Жидкостная хроматография

Чистоту полученных соединений контролировали при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu-20A (Shimadzu, Япония) с использованием аналитической колонки Orbit 100  $\text{C}_{18}$  (5 мкм,  $250 \times 4.6$  мм, MZ-Analysentechnik GmbH, Германия). Для проведения исследования 1 мг исследуемого соединения растворяли в подходящем элюенте ( $\text{MeCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или их смесь).

Анализ католитов и анолитов после циклирования батарей был выполнен в соответствии с описанным выше методом за исключением того, что электролиты были предварительно профильтрованы через PTFE фильтр для удаления возможных нерастворимых примесей.

Получаемые органические соединения очищались при помощи препаративной гель-хроматографии с использованием колонки Shodex Gel ( $20 \text{ мм} \times 300 \text{ мм}$ , Shodex, Япония), толуола в качестве элюента и скоростью подачи подвижной фазы  $1 \text{ мл мин}^{-1}$ .

### 2.3.3. Термогравиметрический анализ

Термическая стабильность соединений исследовалась на приборе TGA-2 Thermogravimetric Analyzer (Mettler Toledo, США) при скорости нагрева образцов  $10^\circ\text{C мин}^{-1}$  и потоке азота  $20 \text{ мл мин}^{-1}$ . Масса исследуемых образцов составляла около 4 мг.

### 2.3.4. Элементный анализ

Элементный состав материалов (CHNS) определяли методом экспресс гравиметрии с помощью прибора Elementar vario MICRO cube.

### 2.3.5. Определение растворимости соединений

Для определения растворимости соединений растворитель (деионизированная вода, ацетонитрил или 1.0 М фоновый электролит) добавлялся по каплям к 20 мг исследуемого соединения. Полученная смесь интенсивно перемешивалась при комнатной температуре до полного растворения соединения. Для расчета концентрации соединения была измерена масса полученного раствора.

### *2.3.6. Определение температуры плавления соединений*

Дифференциальная сканирующая калориметрия выполнена с использованием прибора Netzsch DSC 214 Polyma в атмосфере азота со скоростью нагрева образца  $10^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ .

## **2.4. Электрохимическая характеристика полученных соединений**

### *2.4.1. Циклическая вольтамперометрия*

#### 2.4.1. Циклическая вольтамперометрия водных растворов

Циклические вольтамперограммы были записаны с использованием трехэлектродной ячейки с рабочим электродом из стеклоуглерода ( $d = 5$  мм), электродом сравнения Ag/AgCl и противоэлектродом из графита. Измерения проводились в герметичной электрохимической ячейке при продувке аргоном. При работе с щелочными растворами использовался электрод сравнения Hg/HgO. Калибровка электрода сравнения Hg/HgO относительно электрода сравнения Ag/AgCl представлена на рисунке A25 (см. Приложение). Измерения проводились на потенциостатах Metrohm Autolab (Metrohm Autolab, Нидерланды) или Biologic VMP3 (BioLogic, Франция).

#### 2.4.1. Циклическая вольтамперометрия неводных электролитов

Циклические вольтамперограммы были записаны с использованием трехэлектродной ячейки с рабочим электродом из стеклоуглерода ( $d = 5$  мм или  $d = 3$  мм), электродом сравнения Ag/AgNO<sub>3</sub> (Basi, 10 мМ AgNO<sub>3</sub> в MeCN, электрод калибровался по ферроцену, рисунок A1) или электродом из золотой проволоки (золотая проволока погружалась в раствор 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в MeCN, электрод калибровался по ферроцену, рисунок A8) и противоэлектродом из графита или платиновой проволоки. Измерения проводились в атмосфере аргона в перчаточном боксе или в герметичной электрохимической ячейке при продувке аргоном. Измерения проводились на потенциостатах Metrohm Autolab (Metrohm Autolab, Нидерланды) или Ellins (Electrochemical instruments, Россия).

### *2.4.2. Измерения на вращающемся дисковом электроде*

Измерения на вращающемся дисковом электроде были проведены с использованием рабочего электрода из стеклоуглерода ( $d = 5$  мм), который вращался при помощи ротатора Metrohm Autolab (Metrohm AG, Нидерланды), электрода сравнения Ag/AgCl (для водных систем) или Ag/AgNO<sub>3</sub> (для неводных систем) и противоэлектрода из углерода или платиновой проволоки. Измерения проводились на потенциостате Metrohm Autolab (Metrohm AG, Нидерланды). Перед началом измерений ячейка заполнялась аргоном в течение 10 минут.

Кривые зависимости тока от потенциала были записаны при скорости развертки потенциала  $10 \text{ мВ с}^{-1}$  и скоростях вращения рабочего электрода от 300 до 2100 оборотов в минуту.

#### *2.4.3. Измерение импеданса*

Измерения импеданса проводились на потенциостатах Metrohm Autolab (Metrohm AG, Нидерланды) и Biologic VMP3 (BioLogic, Франция) в диапазоне частот 1 МГц – 10 Гц и амплитуде синусоидального сигнала напряжения 10 мВ.

## **2.5. Электрохимическая и структурная характеристика мембран**

#### *2.5.1. Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Спектры комбинационного рассеяния были получены на приборе DXR™3xi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific, США; диапазон измерений  $50 - 3400 \text{ см}^{-1}$ ; длина волны лазера 532 нм).

#### *2.5.2. Сканирующая электронная микроскопия*

Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе Quattro S ESEM (Thermo Fisher Scientific, США). Для предотвращения быстрого заряда поверхности и деградации материалов был применен режим низкого вакуума и напряжение ускорения электронного пучка ниже 5 кВ.

#### *2.5.3. Рентгенофазовый анализ*

Дифрактограммы были получены на приборе Bruker D8 Advance (Bruker Corporation, США).

#### *2.5.4. Измерение импеданса*

Измерения импеданса проводились на потенциостате Metrohm Autolab (Metrohm AG, Нидерланды) в диапазоне частот 1 МГц – 10 Гц и амплитуде синусоидального сигнала напряжения 10 мВ. Для проведения измерений мембраны, вымоченные в фоновом электролите (20 мМ  $\text{LiClO}_4$  в MeCN) или чистом MeCN, зажимались между двумя металлическими стальными электродами в ячейках типа «coin-type cell».

## **2.6. Подготовка мембран**

#### *2.6.1 Подготовка мембран для использования в водных электролитах*

Катионообменная мембрана Nafion 117 перед использованием подвергалась следующей обработке: мембрана кипятилась в 3% растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в деионизованной воде в течение 3 часов, затем кипятилась в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение часа, на последнем этапе кипятилась в деионизованной

воде в течение 1 часа, согласно методике [248]. После этого, мембрана Nafion 117 замачивалась в 1.0 М NaCl на 24 часа при комнатной температуре.

Анионообменные мембраны (Neosepta АНА и Fumasep FAA-3-ПК 130) перед экспериментами предварительно замачивались в растворах 1.0 М NaCl, 1.0 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 1.0 М KOH на 24 часа при комнатной температуре.

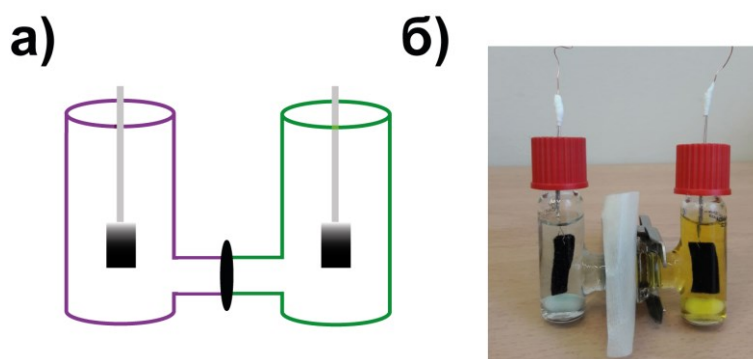
### 2.6.1. Подготовка мембран для использования в неводных электролитах

Перед использованием анионообменная мембрана Neosepta АНА высушивалась в вакууме при 60°C в течение 24 часов, затем кондиционировалась в смеси MeCN и воды (50:50) в течение 1 часа при 60°C, в чистом MeCN в течение 1 часа при 60°C и 24 ч при комнатной температуре в растворе фонового электролита, запланированного для исследования.

Композитные мембраны использовались без дополнительной предварительной обработки.

## 2.7. Тестирование непроточных ячеек (h-cell)

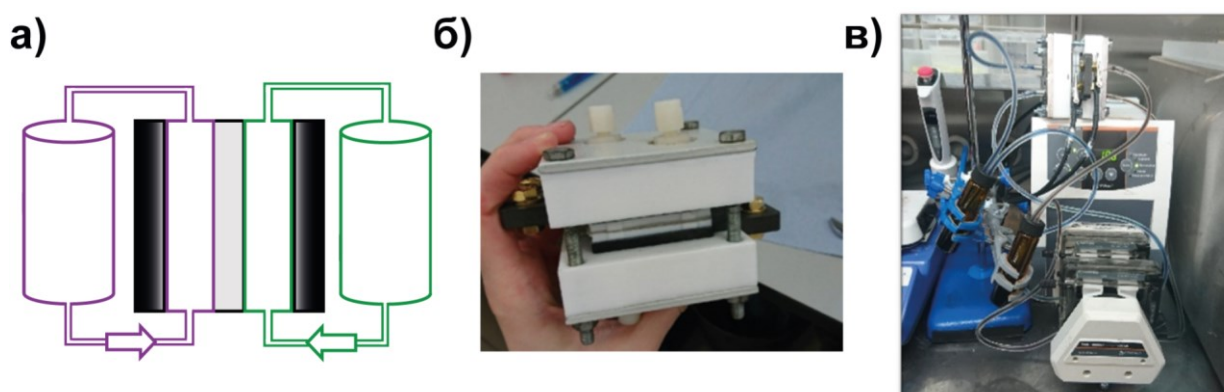
Непроточная ячейка h-cell, использованная в работе, состояла из следующих компонентов: ёмкость с католитом (5 мл), ёмкость с анолитом (5 мл), мембрана ( $d = 1.3$  см,  $0.863$  см<sup>2</sup>), катод и анода из графитового фетра ( $0.5$  см  $\times$   $1.0$  см, толщиной 3 мм), токосъёмники из платиновой проволоки ( $d = 0.25$  мм), 2 якорька от магнитной мешалки (рисунок 26). Циклирование ячейки проводилось на потенциостатах Biologic VMP3 (BioLogic, Франция) и Elins (Electrochemical Instruments, Россия) на воздухе (в случае использования водных электролитов) или в аргоновом боксе (в случае использования неводных электролитов).



**Рисунок 26.** (а) Схема непроточной ячейки h-cell; (б) фотография непроточной ячейки h-cell, использованной в работе.

## 2.8. Тестирование проточных аккумуляторов

Для экспериментов использовался лабораторный прототип проточного аккумулятора (рисунок 27). Электрохимическая ячейка состояла из металлических удерживающих пластин, тефлоновых изолирующих пластин, графитовых токоподводящих электродных пластин (сделаны из композита Тефлон/графит в соотношении 80/20), тефлоновых распределительных пластин, электродов из графитового фетра толщиной 6 мм и размерами 2×2 см, мембраны (геометрическая площадь мембраны 4 см<sup>2</sup>). Для прокачки электролитов через ячейку использовался перистальтический насос Heildolf Hei-Flow Precision 0.1 Multi, прокачка электролитов осуществлялась со скоростью 10 мл мин<sup>-1</sup>. Если не указано иначе, объемы электролитов с каждой стороны составляли 10 мл. Циклирование батареи проводилось аналогично тестированию непроточных ячеек.



**Рисунок 27.** (а) Схема проточного аккумулятора; (б, в) фотографии лабораторного прототипа проточного аккумулятора, использованного в работе.

## 2.9. Математические методы

### 2.9.1. Определение коэффициентов диффузии

#### Определение коэффициентов диффузии из данных ЦВА

Коэффициенты диффузии определялись по управлению Рэндлса-Шевчика для обратимых систем:

$$i_{p,c} = 269\,000 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

где  $i_{p,c}$  – максимальное значение тока (А),  $n$  – число переносимых электронов,  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>),  $A$  – площадь электрода (см<sup>2</sup>),  $C$  – концентрация редокс-активного соединения в растворе (моль см<sup>-3</sup>),  $v$  – скорость развертки потенциала (В с<sup>-1</sup>). [249,250]



Определение коэффициентов диффузии из данных полученных на вращающемся дисковом электроде

Коэффициенты диффузии рассчитывались по уравнению Левича для вращающегося дискового электрода:

$$I_L = 0.620 \times n \times F \times A \times D^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \nu^{-1/6} \times C$$

где  $I_L$  – предельный ток (А),  $n$  – число переносимых электронов,  $F$  – константа Фарадея (Кл моль<sup>-1</sup>),  $A$  – площадь электрода (см<sup>2</sup>),  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>),  $\omega$  – угловая скорость вращения рабочего электрода (рад с<sup>-1</sup>),  $\nu$  – кинематическая вязкость (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>),  $C$  – концентрация редокс-активного соединения в растворе (моль см<sup>-3</sup>) [250].

2.9.2. Определение кинетических параметров

Определение констант скорости электрохимических реакций из данных ЦВА

Константу скорости  $k_0$  рассчитывали по уравнению Николсона:

$$k_0 = (\pi \cdot D \cdot f \cdot v)^{1/2} \cdot \Psi \quad \Psi = (n \cdot F) / (R \cdot T) \quad \Psi = (-0.6288 + 0.0021 \Delta E_p) / (1 - 0.0017 \Delta E_p)$$

где  $k_0$  – кинетическая константа (см с<sup>-1</sup>),  $\pi$  – математическая константа,  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>),  $v$  – скорость развертки потенциала (В·с<sup>-1</sup>),  $\Psi$  – безразмерное число Николсона,  $\Delta E_p$  расстояние между пиками (В) [250,251].

Определение констант скорости электрохимических реакций из данных полученных на вращающемся дисковом электроде

Для определения констант скорости электрохимических реакций было использовано уравнение Коутецкого-Левича (Koutecký-Levich equation). Для построения линейной функции Коутецкого – Левича были использованы значения токов при перенапряжениях в диапазоне от 0 до 0.2 В. Для каждого значения перенапряжения данные были экстраполированы для получения предельных токов ( $i_k$ ). Затем, из экстраполяции графика  $\log(i_k)$  от перенапряжения было рассчитано значение тока при нулевом перенапряжении ( $i_{lim}$ ). Из значений  $i_{lim}$  были получены константы скорости  $k_0$  :

$$i_{lim} = \log (n \times F \times A \times k_0 \times C)$$

где  $n$  – число переносимых электронов,  $F$  – константа Фарадея (Кл моль<sup>-1</sup>),  $A$  – площадь электрода (см<sup>2</sup>),  $k_0$  – кинетическая константа (см с<sup>-1</sup>),  $C$  – концентрация редокс-активного соединения в растворе (моль см<sup>-3</sup>),  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж·К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>),  $T$  – температура (К) [250,251].

### 2.9.3. Определение проницаемости мембран:

Для измерения проницаемости мембран была сконструирована специальная ячейка, состоящая из двух отделений (рисунок 28). Первое отделение заполнялось раствором фонового электролита, и в него помещались электроды (стеклоуглеродный рабочий электрод,  $d = 3$  мм; электрод сравнения (золотая проволока, опущенная в 0.5 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в ацетонитриле); противэлектрод в виде графитового стержня) и якорек от магнитной мешалки. Второе отделение заполнялось раствором фонового электролита с добавлением редокс-активного соединения. Между двумя отделениями ячейки помещалась мембрана. Известно, что пиковый ток на ЦВА ( $i_{peak}$ ) прямо пропорционален концентрации редокс-активных компонентов, диффундировавших через мембрану.

Проницаемость мембраны определялась по следующей формуле:

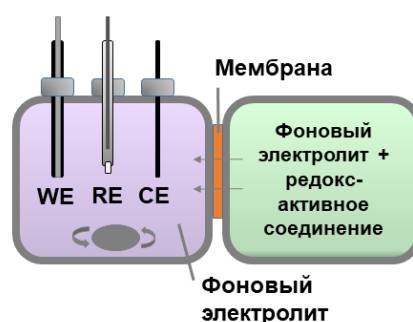
$$\ln(C_0 / (C_0 - 2C(t))) = P \cdot S \cdot t / l \cdot V_{cell}$$

где  $P$  – проницаемость ( $\text{см}^2 \text{мин}^{-1}$ ),  $C_0$  – изначальная концентрация редокс-активных соединений во втором отделении ячейки (50 мМ),  $t$  – время (с),  $l$  – толщина мембраны (см),  $S$  – площадь мембраны ( $\text{см}^2$ ,  $0.78 \text{ см}^2$ ) и  $V_{cell}$  – объем первого отделения ячейки ( $\text{см}^3$ ,  $1.7 \text{ см}^3$ ).

Значения скоростей кроссовера ( $R$ ) были рассчитаны по следующей формуле:

$$R = 3600 \cdot K_s \cdot V_{cell} / S$$

где  $K_s$  – это наклон калибровочной кривой зависимости концентрации диффундировавшего соединения от времени,  $V_{cell}$  объем первого отделения ячейки ( $\text{см}^3$ ,  $1.7 \text{ см}^3$ ),  $S$  – площадь мембраны ( $\text{см}^2$ ,  $0.78 \text{ см}^2$ )



**Рисунок 28.** Схема ячейки для определения проницаемости мембран (WE – рабочий электрод, RE – электрод сравнения, CE – противэлектрод).

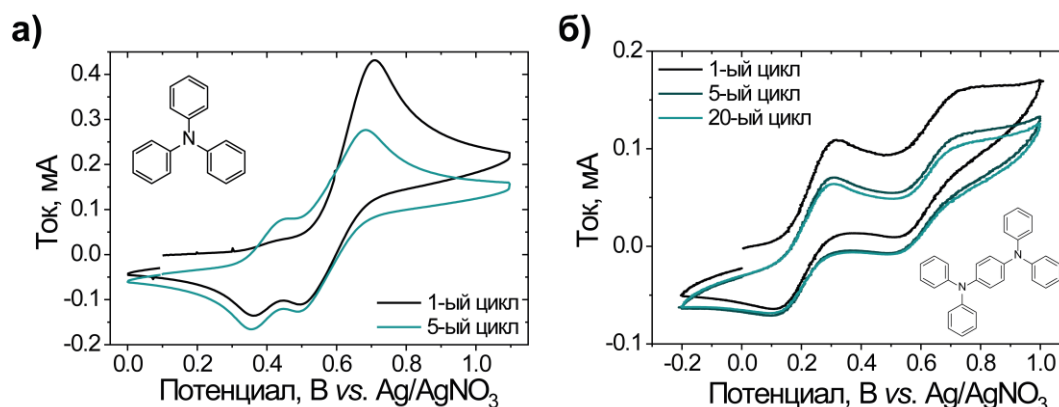
Изначально была проведена калибровка для выявления зависимости пикового тока на ЦВА от концентрации редокс-активного материала. Для этого были получены циклические вольтамперограммы с растворов, содержащих 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 мМ активных веществ, и построена калибровочная кривая зависимости  $i_{peak}$  от концентрации редокс-активного компонента (рисунок А9).

#### *2.9.4. Квантово-химические методы исследования.*

Для расчета потенциалов окисления и восстановления соединений использовалась описанная ранее процедура [252]. Расчеты с применением теории функционала плотности (density functional theory, DFT) были выполнены с использованием программного пакета Gaussian16 (версия C.01).

## ГЛАВА 3. Синтез и исследование производных триариламинов в качестве растворимых катодных материалов для неводных проточных аккумуляторов

Глава 3 посвящена разработке и синтезу соединений на основе триариламинов в качестве перспективных материалов для органических проточных аккумуляторов. Стоит отметить, что полимерные материалы на основе триариламинов широко исследуются в литий-ионных аккумуляторах [253,254], однако их низкомолекулярные аналоги не были исследованы в проточных батареях. Скорее всего, данные соединения не привлекли внимание исследователей из-за того, что трифениламин ( $\text{NPh}_3$ ) не пригоден для использования в проточных аккумуляторах из-за его низкой растворимости ( $77 \text{ ммоль л}^{-1}$  в MeCN, таблица A1) и склонности к полимеризации на поверхности рабочего электрода (рисунок 29а) [255]. Однако, введение заместителей в *para*-положения фенильных колец трифениламина повышает его устойчивость к многократным окислительно-восстановительным процессам. Так, трис(4-бромфенил)амин ( $\text{NPh}_3\text{Br}_3$ ) демонстрирует высокую электрохимическую стабильность, но крайне низкую растворимость ( $\sim 13 \text{ mM}$  в MeCN) [256], что резко ограничивает его применимость. Аналогичное поведение наблюдается для  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -тетрафенилбензол-1,4-диамина ( $\text{N}_2\text{Ph}_5$ ). По сравнению с  $\text{NPh}_3$ ,  $\text{N}_2\text{Ph}_5$  демонстрирует еще более низкую растворимость, но более высокую стабильность по данным циклической вольтамперометрии (рисунок 29б).

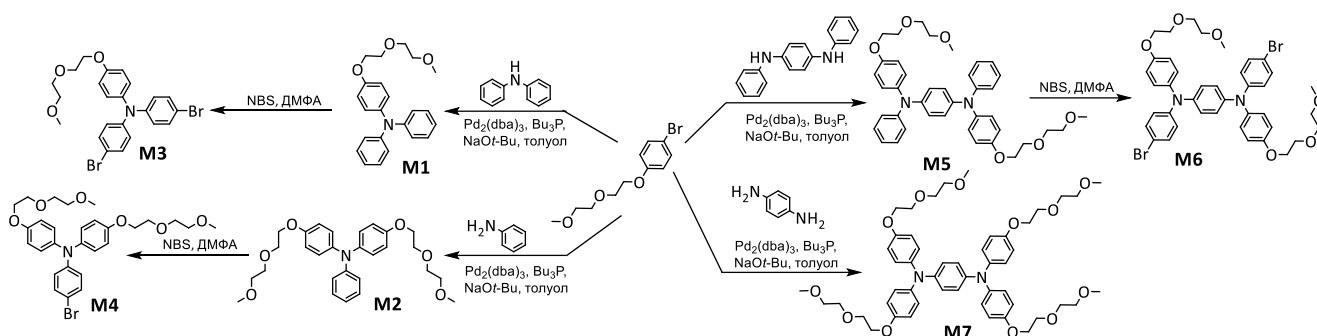


**Рисунок 29.** Циклические вольтамперограммы насыщенных растворов трифениламина (а) и  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -тетрафенилбензил-1,4-диамина (б) в  $0.1 \text{ M TBABF}_4 / \text{MeCN}$ .

### 3.1. Синтез соединений M1-M7 на основе триариламинов

Известно, что внедрение олигоэтиленгликолевых заместителей в структуру органических соединений позволяет повышать их растворимость в полярных органических растворителях,

таких как MeCN [40,256]. В данной работе представлен синтез новых производных триариламинов **M1-M7**, содержащих в своей структуре олигоэтиленгликолевые заместители и атомы брома (рисунок 30).



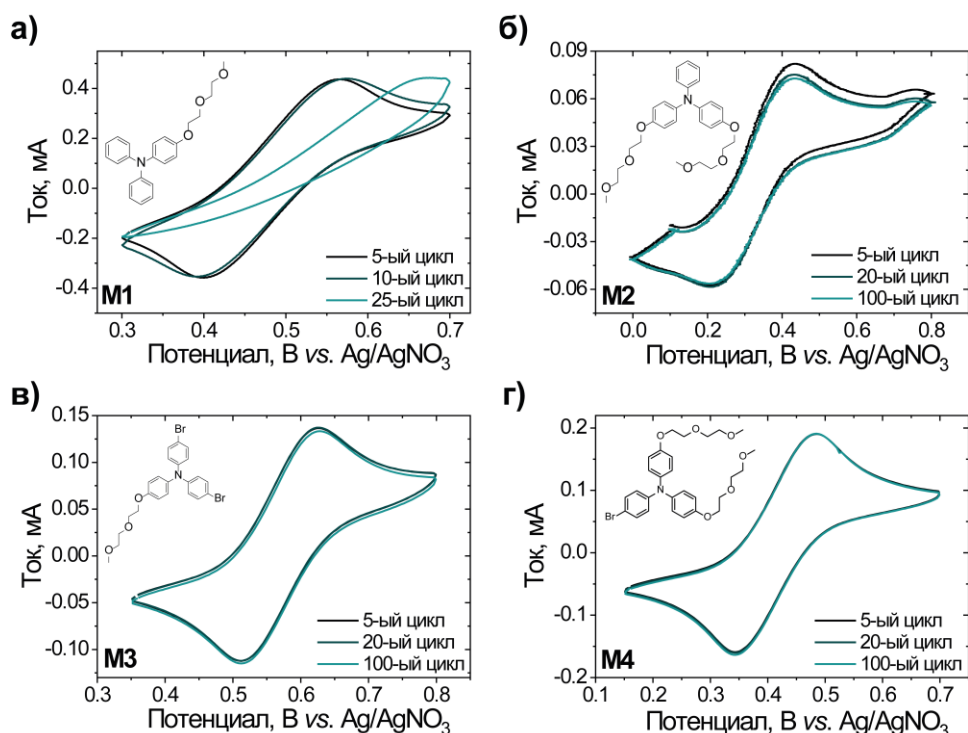
**Рисунок 30.** Схема синтеза производных триариламинов **M1-M7**.

Все соединения были получены из коммерчески доступных исходных соединений (синтез соединений подробно описан в Главе 2.2). 1-бром-4-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)бензол вводили в реакцию Бухвальда-Хартвига с различными ароматическими аминами с получением соединений **M1**, **M2**, **M5** и **M7** с выходами 77 – 85%. Соединения **M3**, **M4** и **M6** были получены бромированием соединений **M1**, **M2** и **M5**, соответственно. Соединения **M1-M4** являются вязкими жидкостями при комнатной температуре (25°C) и смешиваются с ацетонитрилом в любых пропорциях. Продукты **M5-M7** являются твердыми соединениями, но при этом также демонстрируют высокие растворимости в ацетонитриле (>2.2 М). Термическая стабильность соединений **N<sub>2</sub>Ph<sub>5</sub>**, **M5-M7** была изучена методом термогравиметрического анализа (рисунок A2). Значительная потеря массы, связанная с разложением соединений, наблюдается в диапазоне температур от 320°C до 450°C, что говорит о высокой термической стабильности исследуемых соединений.

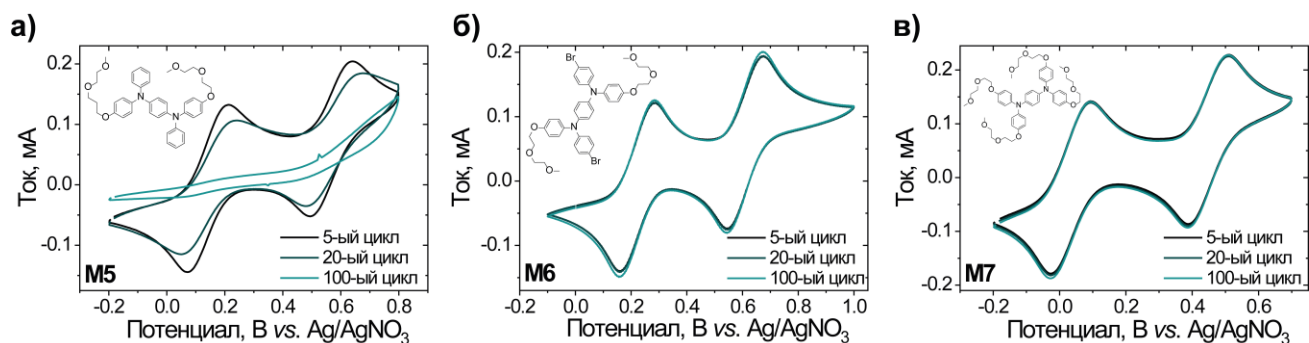
### 3.2. Исследование соединений **M1-M7** методом циклической вольтамперометрии

Электрохимические свойства синтезированных соединений были исследованы методом ЦВА в MeCN относительно неводного электрода сравнения Ag/AgNO<sub>3</sub>. Соединения продемонстрировали один (**M1-M4**) или два (**M5-M7**) пика окисления с разницей между пиками в диапазоне 0.14 - 0.23 В (таблица 8, рисунки 31, 32). Тест на стабильность соединений, заключающийся в измерении 100 циклических вольтамперограмм, выявил деградацию соединений **M1** (рисунок 31а) и **M5** (рисунок 32а) в процессе циклирования. Постепенное уменьшение пиковых токов и увеличение разницы между пиками свидетельствует о быстром побочном процессе полимеризации этих соединений на рабочем электроде за счет наличия в

этих соединениях свободных *para*-положений фенильных колец. Введение брома приводит к значительному повышению электрохимической стабильности соединений, а также увеличению потенциалов окисления.



**Рисунок 31.** ЦВА растворов соединений **M1** – **M4** (а - г). Состав электролитов: 3 мМ редокс-активного соединения, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub> / MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.



**Рисунок 32.** ЦВА растворов соединений **M5** – **M7** (а - в). Состав электролитов: 3 мМ редокс-активного соединения, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub> / MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.

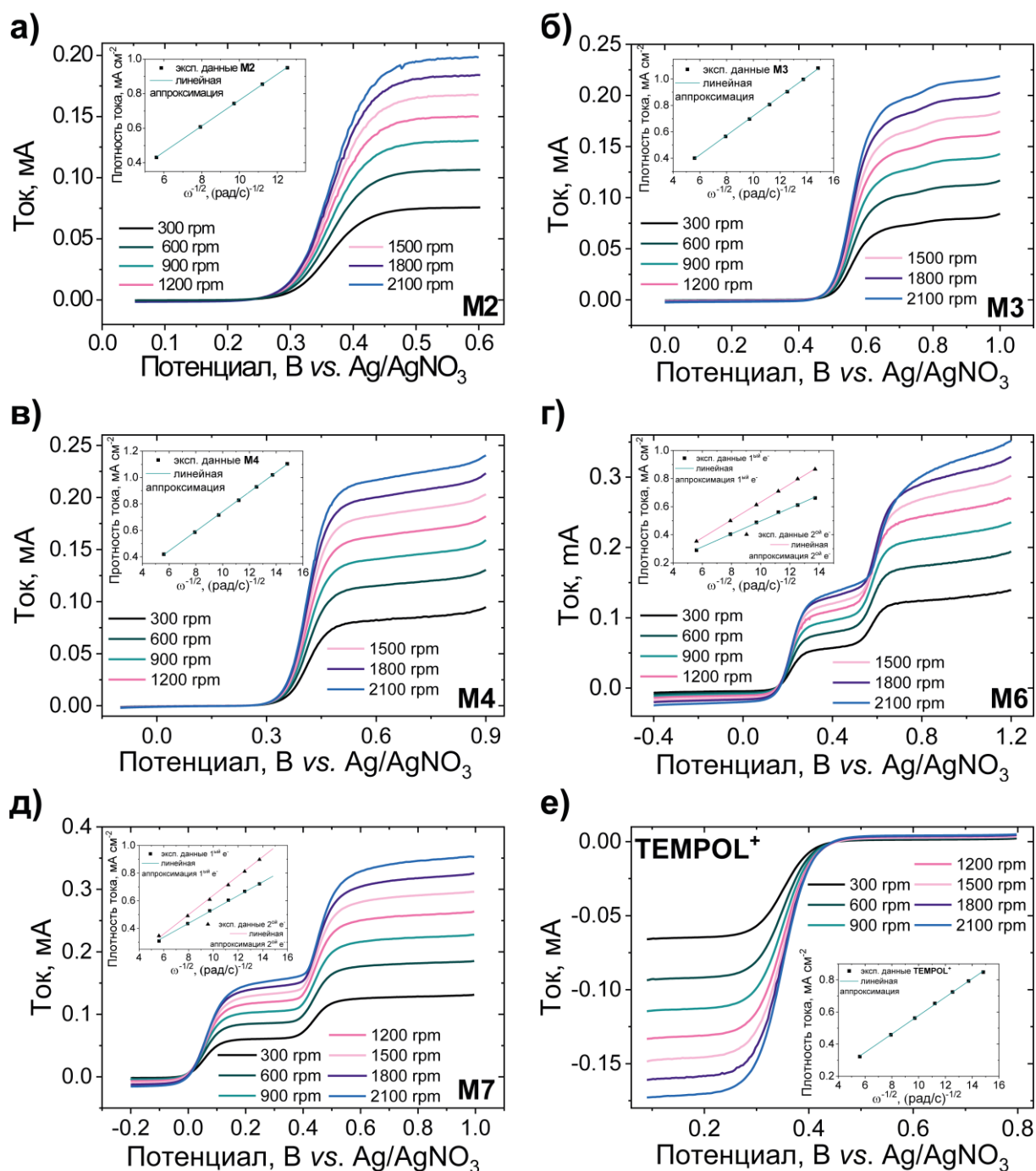
Было установлено, что соединения **M2-M4**, **M6** и **M7** являются стабильными по данным ЦВА, однако, наличие одного незамещенного *para*-положения фенильного кольца в соединении **M2** позволяет данному соединению образовывать димеры. Наиболее высокие потенциалы наблюдаются для соединений **M3** и **M6** (0.57 В и 0.61 В vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>, соответственно), что объясняется наличием в этих соединениях двух электроноакцепторных атомов брома.

Для того, чтобы проверить стабильность исследуемых соединений при низких потенциалах, были получены ЦВА соединений **M3**, **M4**, **M6** и **M7** в диапазоне потенциалов  $-2.0 \text{ V} - +1.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (рисунок А3). На полученных кривых нет признаков разложения соединений в области низких потенциалов до  $-2.0 \text{ В}$ , что позволяет создавать на основе данных соединений аккумуляторы высокого напряжения с потенциалами до  $2.6 \text{ В}$ .

Была исследована электрохимическая стабильность соединения **M3** при различном содержании воды в растворителе ( $\text{MeCN}$ ). Было показано, что добавление воды в количествах до  $8 \%$  по объему не приводит к изменению обратимости электрохимического процесса в соединении **M3** (рисунок А4). Добавление же большего количества воды приводит к осаждению редокс-активного соединения. Таким образом, было показано, что наличие влаги в растворителе не влияет на электрохимическое поведение **M3**, что снижает требования к осушке растворителей при исследовании данного соединения.

### 3.3. Определение коэффициентов диффузии для соединений на основе триариламинов

Коэффициенты диффузии соединений **M2** - **M4**, **M6** и **M7** были получены при помощи измерений на вращающемся дисковом электроде. Полученные кривые можно разделить на два вида: кривые, на которых наблюдается простое одноэлектронное окисление соединений (соединения **M2**, **M3**, **M4**; рисунок 33 а, б, в), и кривые, на которых наблюдается две ступени, соответствующие последовательной передаче двух электронов (соединения **M6**, **M7**; рисунок 33 г, д). Для сравнения, коэффициент диффузии был найден для широко известного соединения **ТЕМРОЛ** в заряженной форме ( $D = 5.93 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ; рисунок 33 е). Было показано, что небольшие молекулы **M2**, **M3** и **M4** диффундируют быстрее по сравнению с более большими молекулами **M6** и **M7**. В то же время, коэффициенты диффузии изучаемых триариламинов сопоставимы с коэффициентом диффузии **ТЕМРОЛ**<sup>+</sup>. Полученные данные представлены в таблице 8.



**Рисунок 33.** ЦВА полученные на вращающемся дисковом электроде для соединений **M2** (а), **M3** (б), **M4** (в), **M6** (г), **M7** (д), **TEMPOL<sup>+</sup>** (е). Вставками показаны графики зависимости плотностей тока от квадратного корня скорости вращения рабочего электрода. Состав электролитов: 1.25 мМ редокс-активного соединения, 0.25 М LiPF<sub>6</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 10 мВ с<sup>-1</sup>.



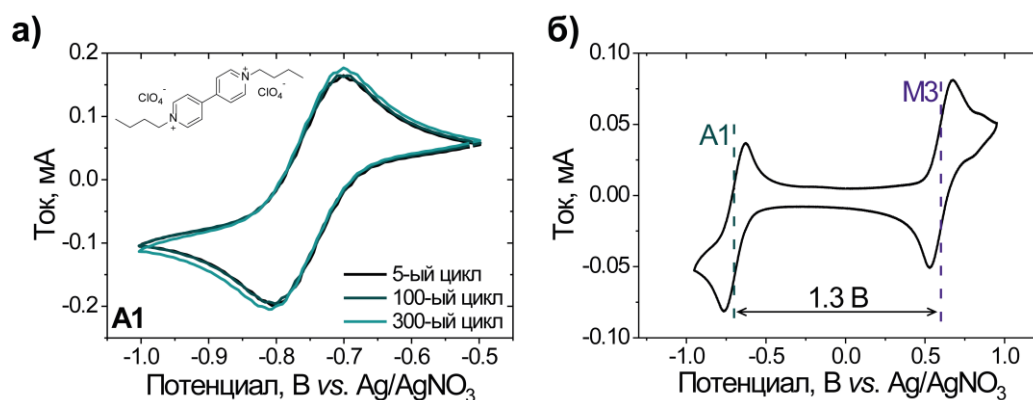
**Таблица 8.** Растворимость, потенциалы полуволны, стабильность и обратимость электрохимических реакций, коэффициенты диффузии для соединений **M1-M7**.

	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>M6</b>	<b>M7</b>
<b>E<sub>1/2</sub> (В)</b>	0.42	0.32	0.57	0.41	0.14 0.57	0.22 0.61	0.03 0.45
<b>Растворимость в MeCN</b>	Смешиваются в любых пропорциях				Растворимость >2.2M		
<b>Стабильность*</b>	Нестабильны		Стабильны		Нестабильно	Стабильны	
<b>Коэффициент диффузии ×10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup></b>	-	7.58	8.65	8.73	-	4.25 6.93	4.82 7.96

\* Электрохимическая стабильность определялась по данным 100 циклов ЦВА.

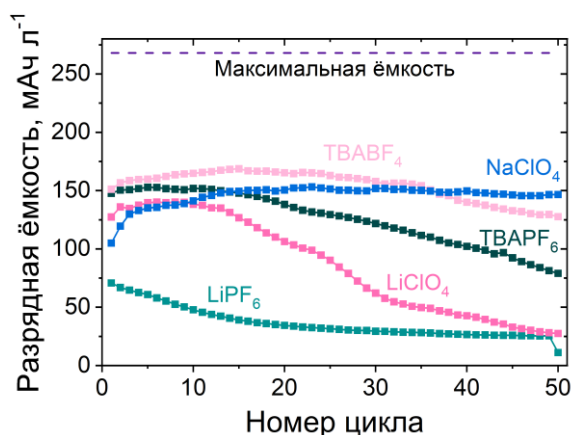
### 3.4. Выбор оптимального фонового электролита

Для исследования соединений на основе триариламинов в проточных аккумуляторах было необходимо подобрать анолит, а также соль для приготовления фонового электролита. В качестве растворимого анодного материала был выбран дибутилвиологен дихлорат (**A1**). Потенциал восстановления **A1** составляет -0.75 В vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> (рисунок 34а), что приводит к потенциалу батарей на основе систем триариламин-виологен в диапазоне 0.89 – 1.3 В (рисунок 34б).



**Рисунок 34.** ЦВА раствора соединения **A1** (а) и смеси соединений **A1** и **M3** (б). Состав электролитов: 5 mM **A1** (а), или 10 mM **A1** и **M3** (б), 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.

Для выявления оптимального состава неводного электролита была исследована серия проточных аккумуляторов на основе редокс-активных соединений **M3** и **A1** с добавлением пяти различных солей: тетрабутиламмоний тетрафторборат (TBABF<sub>4</sub>), тетрабутиламмоний гексафторфосфат (TBAPF<sub>6</sub>), NaClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> и LiPF<sub>6</sub>. На рисунке 33 представлены зависимости разрядных ёмкостей батарей от номера цикла для всех исследованных солей. Подробная информация по каждому эксперименту представлена на рисунке А5.



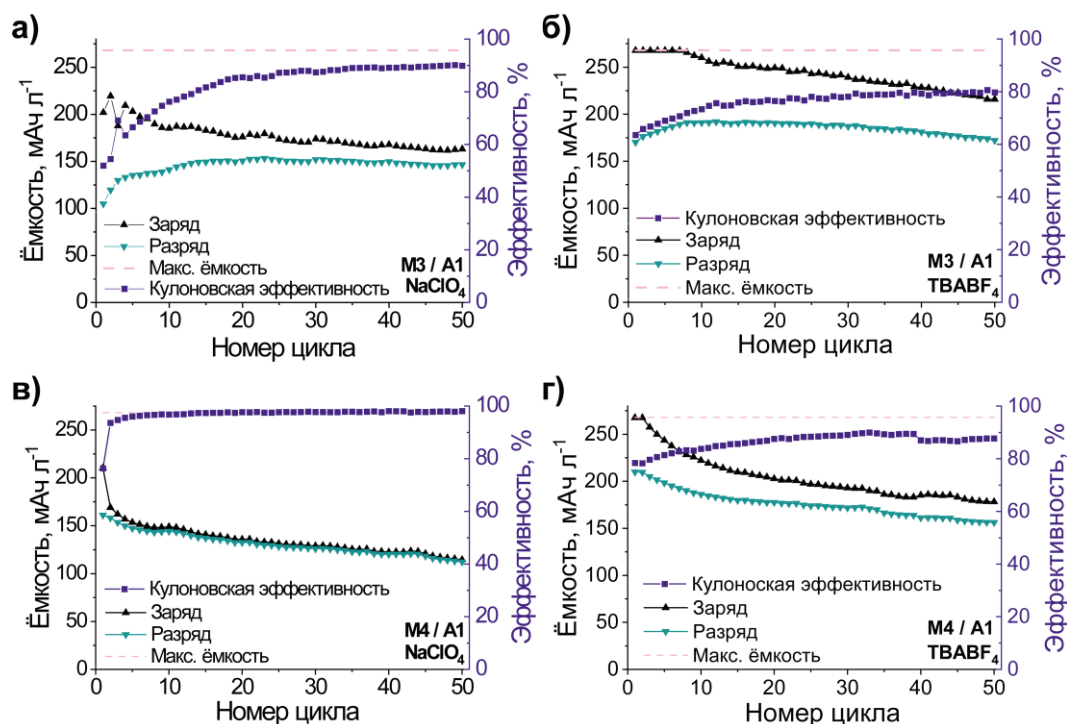
**Рисунок 35.** Зависимость разрядных ёмкостей проточных аккумуляторов от номера цикла при использовании различных фоновых электролитов. Состав электролитов: 10 мМ редокс-активных соединений **M3** и **A1**, 0.1 М соли / MeCN.

Из полученных данных очевидно, что состав фонового электролита сильно влияет на стабильность работы проточного аккумулятора. Использование LiPF<sub>6</sub> приводит к быстрому спаду ёмкости батареи уже на первых циклах, что можно объяснить высокой склонностью к гидролизу данного соединения [200,257,258]. Для оценки влияния процесса гидролиза на стабильность проточных аккумуляторов, было проведено исследование рН неводных электролитов (таблица A2). Наблюдаемое снижение значения рН электролитов, в которых содержатся ионы Li<sup>+</sup> или PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, скорее всего, связано с гидролизом этих ионов при их взаимодействии с остаточными количествами воды в растворителе. Образующиеся в результате гидролиза кислоты могут взаимодействовать с триариламинами, что приводит к быстрому падению ёмкости проточных аккумуляторов. В то же время, проточные аккумуляторы с фоновыми электролитами на основе TBABF<sub>4</sub> и NaClO<sub>4</sub> показали свою высокую стабильность. Таким образом, эти две соли были выбраны для дальнейшего изучения проточных аккумуляторов на основе триариламинов.

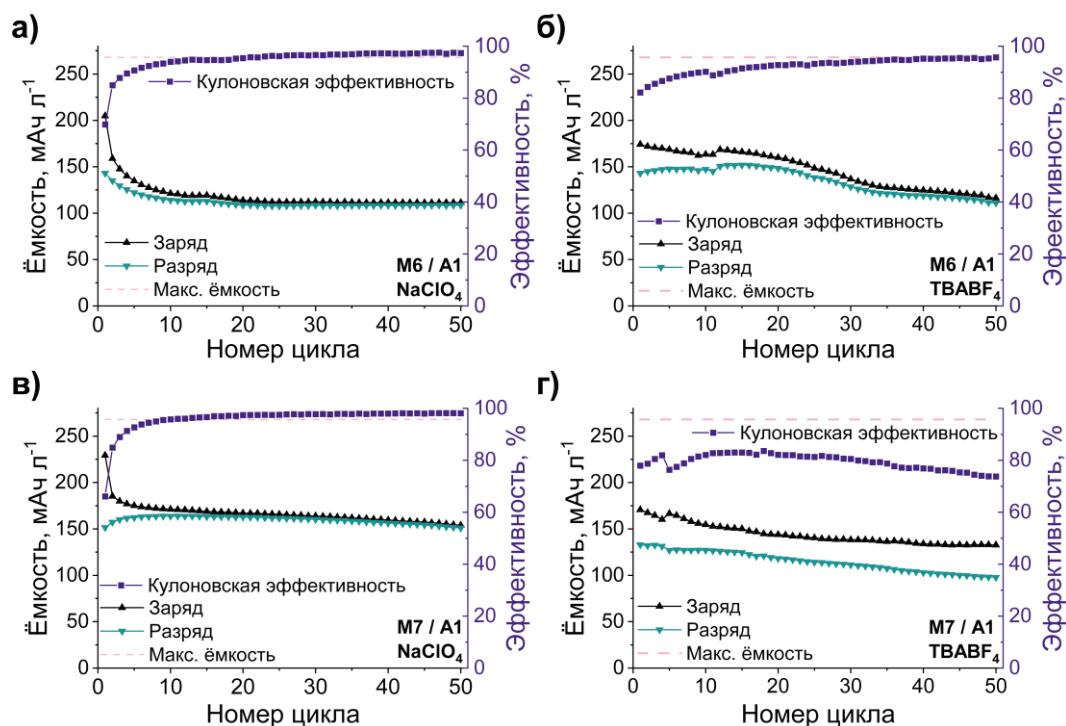
### 3.5. Исследование соединений **M3**, **M4**, **M6** и **M7** в проточных аккумуляторах

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 NaClO<sub>4</sub> и TBABF<sub>4</sub>. Полученные характеристики проточных аккумуляторов представлены на рисунках 36 и 37, а на рисунке 38 полученные данные суммированы в виде диаграммы. Для соединений на основе триариламинов **M3** и **M4** были получены более высокие значения ёмкостей, чем для соединений **M6** и **M7**. Относительно невысокие зарядные и разрядные ёмкости проточных аккумуляторов на основе систем **M6/A1** и

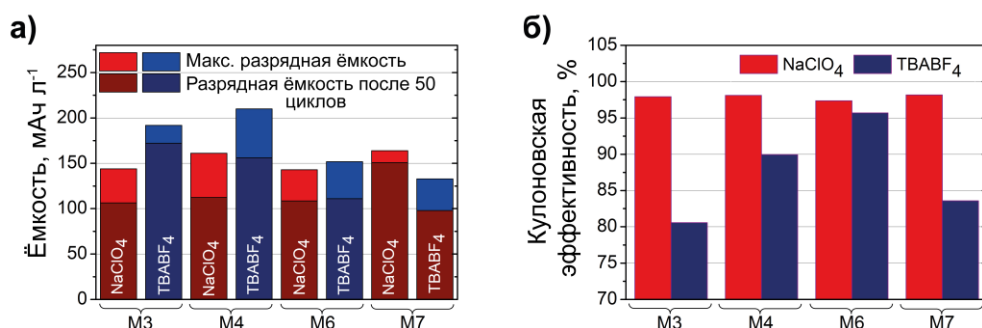
**M7/A1** могут быть объяснены затруднением передачи второго электрона, что лимитирует достижимые ёмкости на уровне  $\sim 50\%$  от их теоретических значений. Таким образом, соединения **M3** и **M4** могут быть названы более перспективными для дальнейших исследований, так как батареи на их основе демонстрируют более высокие ёмкости благодаря отсутствию затруднений при одноэлектронном переносе и высокой стабильности образующегося катион-радикала. Относительно **M4**, **M3** демонстрирует более высокий потенциал, что стало решающим фактором для выбора его в качестве основного соединения на основе триариламинов в дальнейших исследованиях.



**Рисунок 36.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла для проточных аккумуляторов с **M3** (а, б) и **M4** (в, г) в качестве катодитов и **A1** в качестве анолита, фоновым электролитом на основе NaClO<sub>4</sub> (а, в) или TBABF<sub>4</sub> (б, г) и мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: смешанные электролиты, **A1** – 10.0 мМ, **M3** или **M4** – 10.0 мМ, 0.1 М TBABF<sub>4</sub>/MeCN.



**Рисунок 37.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла для проточных аккумуляторов с **M6** (а, б) и **M7** (в, г) в качестве катодитов и **A1** в качестве анолита, фоновым электролитом на основе  $\text{NaClO}_4$  (а, в) или  $\text{TBABF}_4$  (б, г) и мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: смешанные электролиты, **A1** – 10.0 мМ, **M6** или **M7** – 5.0 мМ, 0.1 М  $\text{TBABF}_4/\text{MeCN}$ .



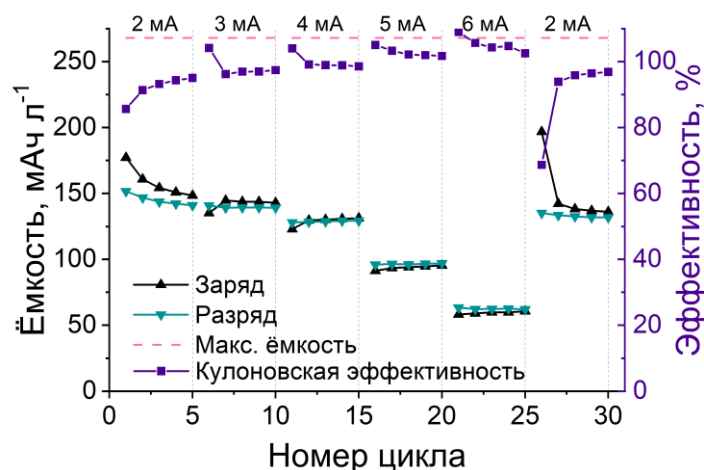
**Рисунок 38.** Диаграмма зависимости достигнутых максимальных ёмкостей и ёмкостей после 50 заряд-разрядных циклов (а) и диаграмма зависимости максимальных достигнутых Кулоновских эффективностей (б) для проточных аккумуляторов на основе **M3/A1**, **M4/A1**, **M6/A1**, **M7/A1** и различных фоновых электролитов.

Сравнивая влияние состава фонового электролита на характеристики проточных аккумуляторов, можно сделать вывод, что применение органической соли  $\text{TBABF}_4$  приводит к более высоким ёмкостям, но более низким Кулоновским эффективностям по сравнению с фоновым электролитом на основе  $\text{NaClO}_4$ . Действительно, использование  $\text{NaClO}_4$  обеспечивало среднюю Кулоновскую эффективность батарей ~97%, в то время как применение  $\text{TBABF}_4$  приводило к более низкой эффективности в диапазоне от 81% до 95%. На данный момент не опубликовано систематических исследований влияния состава фонового электролита на

Кулоновскую эффективность органических неводных проточных аккумуляторов. Этот эффект может быть связан со способностью анионов в составе фонового электролита проникать через мембрану. Однако  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$  имеют схожие значения ионного радиуса (2.25 Å для  $\text{ClO}_4^-$  и 2.05 Å для  $\text{BF}_4^-$ ) [283], поэтому размер ионов не может быть ключевым параметром, определяющим Кулоновскую эффективность батарей. Вторым параметром, который может повлиять на Кулоновскую эффективность аккумуляторов, является степень диссоциации соли в MeCN. Для оценки этого параметра были измерены сопротивления фоновых электролитов на основе этих солей (рисунок А6). Сопротивление раствора электролита на основе  $\text{NaClO}_4$  оказалось немного ниже, по сравнению с электролитом на основе  $\text{TBAF}_4$  (~71 Ом для 0.1 М  $\text{NaClO}_4$  в MeCN; ~76 Ом для 0.1 М  $\text{TBAF}_4$  в MeCN), что указывает на лучшую диссоциацию  $\text{NaClO}_4$  в растворах на основе ацетонитрила. Тем не менее, замена ион-селективной полимерной мембраны Neosepta АНА на композитную или керамическую мембрану должна повысить эффективность исследуемых проточных аккумуляторов независимо от состава фонового электролита.

### **3.6. Исследование проточных аккумуляторов при различных токах заряда-разряда**

Для оценки максимальных токов заряда-разряда, применимых для исследуемых систем, было проведено исследование проточного аккумулятора на основе системы М3/А1 при различных токах заряда-разряда (рисунок 39, А7). Из представленного графика видно, что повышение тока с 2 мА до 3 мА не приводит к резкому снижению емкости батареи, тогда как дальнейшее увеличение тока ведет к уменьшению ёмкости и резкому возрастанию кроссовера в системе – этот эффект заметен по увеличению Кулоновской эффективности батареи до более чем 100% для значений токов 5 мА и 6 мА. Важно отметить, что при возвращении к стартовым токам 2 мА батарея возвращает большую часть своей изначальной ёмкости.



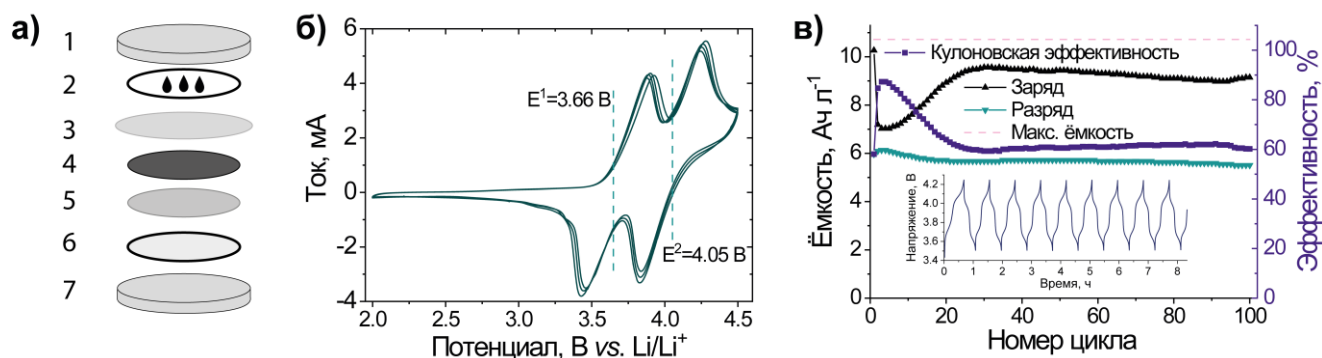
**Рисунок 39.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора на основе системы **М3/А1** при различных токах заряда-разряда. Состав электролитов: смешанные электролиты, **А1** – 10.0 мМ, **М3** – 10.0 мМ, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN. Геометрическая площадь мембраны 4 см<sup>2</sup>.

### 3.7. Применение соединений на основе триариламинов в гибридных аккумуляторах

Соединение **М6** было также протестировано в гибридном аккумуляторе с литиевым анодом. Используемая непроточная ячейка (ячейка coin-type cell CR2032) состояла из следующих частей (рисунок 40а): крышка (1); графитовая бумага, пропитанная раствором католита (2); керамическая мембрана (3); литиевый анод (4); спейсер (5); пружинка (6); дно ячейки (7). Католит состоял из 0.2 М **М6** в 0.5 М LiTFSI / диглим. Для эксперимента использовалось 20 мкл католита, теоретическая ёмкость батареи составляла 10.72 Ач л<sup>-1</sup>.

Для определения диапазона циклирования, а также проверки стабильности и обратимости системы, в начале были получены ЦВА ячейки (рисунок 40б). Потенциал передачи первого электрона составил 3.66 В vs. Li/Li<sup>+</sup>, потенциал передачи второго электрона 4.05 В vs. Li/Li<sup>+</sup>.

Циклирование непроточной ячейки проводилось в гальваностатическом режиме: батарея заряжалась током 0.3 мА до 4.2 В, затем разряжалась при токе -0.3 мА до 3.5 В. Батарея показала высокую стабильность разрядной ёмкости на уровне 6 Ач л<sup>-1</sup>, что составляет около 56% от теоретической ёмкости. Максимальная разрядная ёмкость была продемонстрирована на третьем цикле и составила 6.13 Ач л<sup>-1</sup> (рисунок 40в).



**Рисунок 40.** (а) Схема непроточной ячейки coin-type cell. (б) ЦВА непроточной ячейки с катодом на основе **М3** и литиевым анодом. Скорость развёртки потенциала  $5 \text{ мВ с}^{-1}$ . Представлены первые 3 цикла. (в) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки на основе **М6** в качестве катода и литиевого анода. Вставка: график зависимости напряжения батареи от времени для первых 9 циклов. Заряд-разрядный ток  $0.3 \text{ мА}$ . Состав катода:  $0.2 \text{ М М6}$ ,  $0.5 \text{ М LiTFSI}$  / диглим.

### 3.8. Заключение к Главе 3

В рамках данной диссертационной работы впервые представлены высокорастворимые редокс-активные соединения на основе триариламинов в качестве перспективных катодов для органических неводных проточных аккумуляторов. Направленный дизайн соединений позволил получить 7 материалов, демонстрирующих обратимые окислительно-восстановительные реакции с потенциалами в диапазоне  $0.03 - 0.61 \text{ В vs. Ag/AgNO}_3$  и высокие растворимости в MeCN, вплоть до смешивания с ацетонитрилом в любых пропорциях. Также были найдены важные закономерности между структурой и электрохимическими свойствами полученных соединений, что может быть полезно для будущих исследований органических материалов для проточных аккумуляторов. Синтезированные соединения были протестированы в проточных аккумуляторах и показали свою высокую эффективность.

## ГЛАВА 4. Исследование композитных полимер-керамических мембран в неводных проточных аккумуляторах

Одним из актуальных направлений развития проточных аккумуляторов является разработка новых мембран. Мембрана - один из ключевых компонентов проточного аккумулятора, обеспечивающий транспорт ионов из катодной области батареи в анодную и наоборот. На сегодняшний день мембрана является лимитирующим компонентом для неводных систем – задача получения комбинации таких свойств как высокая ионная проводимость, минимально возможный кроссовер активных компонентов, механическая стабильность и устойчивость по отношению к используемому электролиту до сих пор остается нерешенной [259,260].

Среди перспективных материалов для мембран можно назвать инертные полимерные материалы, такие как PVdF [261] или полиэтиленоксид [262]. Однако низкая ионная проводимость таких полимеров ограничивает область их применения [263,264]. Другим классом мембран являются керамические мембраны, которые демонстрируют высокую ионную проводимость (до  $10^{-3}$  См см<sup>-1</sup> и  $10^{-2}$  См см<sup>-1</sup> для литий- и натрий- проводящих керамик, соответственно) [265,266]. Основным недостатком керамических мембран заключается в их хрупкости [267], которая, в совокупности с не очень высокой стабильностью таких мембран в органических растворителях [268], ограничивает их применение в проточных аккумуляторах [269].

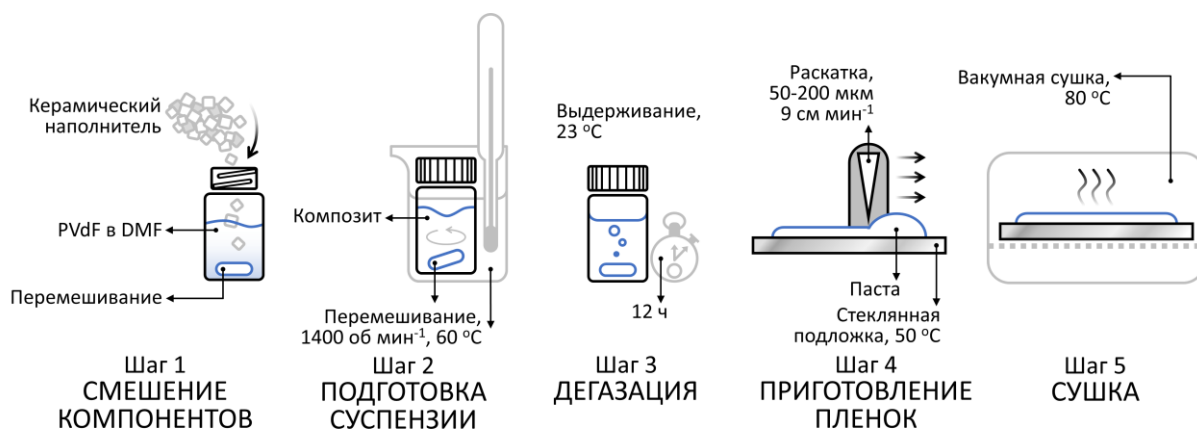
Исходя из этих данных, была предложена идея комбинации стабильной полимерной матрицы и ион-проводящей керамики в композитный материал, который бы обладал всеми необходимыми свойствами для изготовления из него мембран для неводных проточных аккумуляторов. Так, в качестве стабильной полимерной матрицы был выбран PVdF, а в роли ион-проводящей керамики  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{Ti}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$  (LAGTP) [268,270].

### 4.1. Изготовление и характеристика композитных мембран

#### 4.1.1. Изготовление мембран

Керамический наполнитель LAGTP был синтезирован по литературным методикам [268,270]. Изготовление мембраны состояло из 5 основных шагов (рисунок 41), оптимальные параметры по изготовлению композитов были подобраны в работе [271]. Порошок керамики измельчали в шаровой мельнице и перемешивали с раствором PVdF в ДМФА. После этого, пасту оставляли на 12 часов для дегазации, наносили на очищенное стекло и высушивали в вакууме. Готовые мембраны хранили в инертной атмосфере.

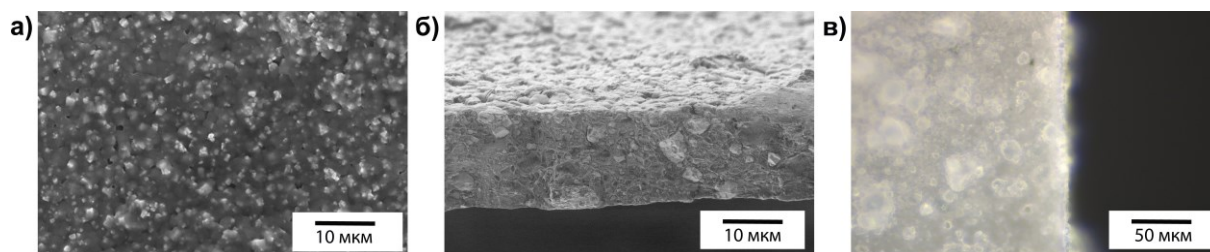




**Рисунок 41.** Схема изготовления композитных мембран.

#### 4.1.2. Изучение морфологии мембран

Микрофотографии СЭМ изготовленных мембран представлены на рисунке 42. На них видно, что распределение неорганического керамического наполнителя по всей мембране равномерно, в мембране не наблюдается больших пор. По микрофотографии с поверхности образца можно заключить, что средний размер частиц керамики составляет около 2 мкм (рисунок 42а), однако в глубине образца видны более большие частицы размером до 7 мкм (рисунок 42б). На рисунке 42в представлена оптическая микрофотография поверхности мембраны - поверхность мембраны ровная, без видимых дефектов.



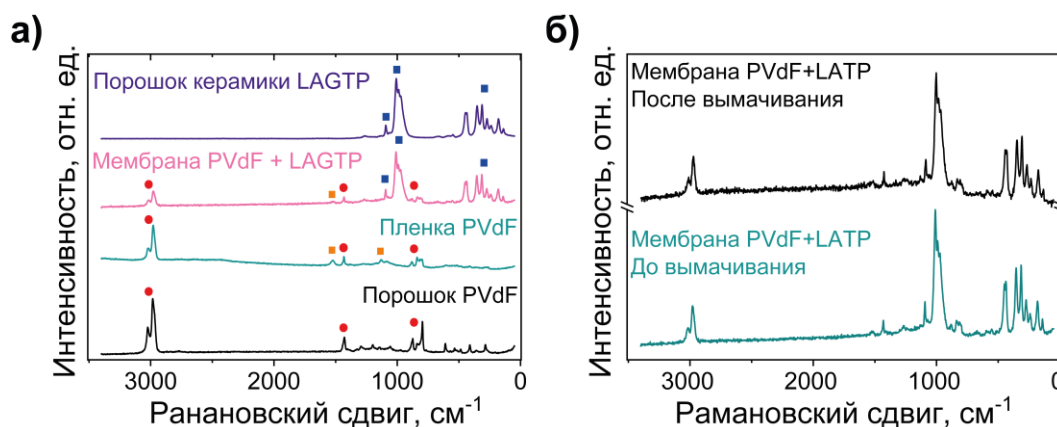
**Рисунок 42.** Микрофотографии СЭМ (а, б) и оптическая микрофотография (в) композитных мембран. (а, в) Морфология поверхности, (б) морфология поперечного сечения.

#### 4.1.3. Характеризация мембран при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния

Для более детального исследования состава композитных мембран были получены спектры комбинационного рассеяния. Спектры, представленные на рисунке 43а, были получены с порошка PVdF, пленки PVdF (пленка была изготовлена по той же технологии, по которой изготавливали мембраны), композитной мембраны и порошка керамики LAGTP. В спектре мембраны наблюдаются полосы, соответствующие полимерной фазе (пики помечены красными кругами: 3018, 2975, 1430, 885, 835 и 810  $\text{см}^{-1}$ ) и фазе керамики (пики помечены синими квадратами: 1093, 1008, 998, 446, 435, 352, 312, 274, 241, 181 и 141  $\text{см}^{-1}$ ). Также в спектре

пленки PVdF и мембраны наблюдаются 2 полосы, которые не наблюдаются в спектрах с порошков PVdF и керамики (пики помечены оранжевыми квадратами:  $1132$  и  $1525$   $\text{cm}^{-1}$ ). Появление таких пиков в спектрах композитов описано в литературе [272]: предполагается, что они могут возникать при деградации PVdF с образованием связей  $-\text{CF}=\text{CF}-$ . Низкая интенсивность этих сигналов в спектре композита говорит о высокой чистоте полимерной фазы в мембране.

Важной характеристикой мембраны является ее устойчивость к растворителям, применяемым в неводных проточных аккумуляторах. Стабильность композитных мембран по отношению к MeCN была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для этого были получены спектры со свежизготовленной мембраны и мембраны после выдерживания в MeCN в течение 24 часов (рисунок 43б). Полученные спектры являются идентичными, из чего можно сделать вывод о стабильности мембраны к воздействию растворителя.

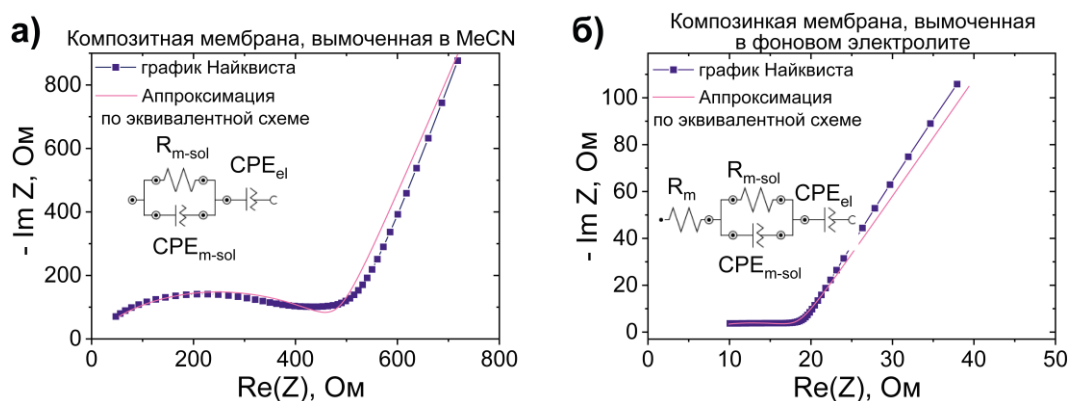


**Рисунок 43.** (а) Спектры комбинационного рассеяния порошка керамики, композитной мембраны, пленки PVdF и порошка PVdF; (б) Спектры комбинационного рассеяния композитных мембран до и после выдерживания в MeCN в течение суток.

#### 4.1.4. Определение ионной проводимости мембран

Для определения ионной проводимости композитных мембран было проведено измерение импеданса непроточных ячеек (coin-type cell) с мембранами, выдержанными в чистом MeCN (рисунок 44а) и фоновом электролите (20 мМ  $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$ , рисунок 44б). Ионная проводимость мембраны в фоновом электролите составила  $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$  См  $\text{cm}^{-1}$ , что является высоким показателем для мембран в неводных электролитах. Для сравнения, литированная мембрана Nafion обладает проводимостью около  $5.4 \cdot 10^{-6}$  См  $\text{cm}^{-1}$  в фоновом электролите на основе MeCN и  $8 \cdot 10^{-5}$  См  $\text{cm}^{-1}$  в фоновом электролите на основе смеси EC/PC [273,274]. Объемное сопротивление мембраны равнялось примерно 10-15 Ом  $\text{cm}^2$ , что

значительно ниже сопротивления коммерческой мембраны Neosepta АНА и сопоставимо с сопротивлением мембраны Fumasep FAP-450 (80 и 18 Ом см<sup>2</sup>, соответственно) [275].



**Рисунок 44.** Годографы импеданса (диаграммы Найквиста) непроточных ячеек (coin-type cell) с композитными мембранами выдержанными в (а) чистом MeCN и (б) в фоновом электролите на основе ацетонитрила (20 мМ LiClO<sub>4</sub>/MeCN). Вставки: эквивалентные схемы, примененные для построения аппроксимаций.

#### 4.1.5. Определение проницаемости мембран

Для определения проницаемости мембран использовался метод, основанный на измерении ЦВА (подробное описание метода представлено в Разделе 2.9.3.). Согласно литературным данным, желаемые значения проницаемости должны быть ниже 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup>, что соответствует проницаемости мембран типа Nafion [276]. В ходе экспериментов были проведены эксперименты для проницаемости соединений **M3** и **A1** в заряженной и незаряженной формах сквозь анионообменную мембрану Neosepta АНА и композитную мембрану. Рассчитанные значения проницаемостей и скоростей кроссовера приведены в таблице 9, ЦВА, полученные в ходе эксперимента, приведены на рисунке А10.

Проницаемость обоих компонентов через мембрану Neosepta АНА оказалась достаточно низкой (0.8 - 1.6 · 10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup>), причем для заряженных и разряженных форм проницаемость отличается незначительно. Проницаемость соединения **M3** ожидаемо оказалась ниже, чем для соединения **A1**. Вероятно, это связано с меньшим размером **A1**, а также тем, что соединение **A1** отрицательно заряжено (можно предположить, что прохождение отрицательно-заряженных соединений через анионообменную мембрану облегчено по сравнению с кроссовером нейтральных молекул).

Значения проницаемостей для композитной мембраны выше, чем для мембраны Neosepta АНА, так, значение проницаемости для заряженной формы **A2** доходит до 1.7 · 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup>. Основной причиной можно назвать меньшую толщину композитных мембран (30 - 40 мкм для композитных мембран и 200 мкм для мембраны Neosepta АНА).

**Таблица 9.** Проницаемости и скорости кроссовера для 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>
Форма редокс-активного соединения				
Проницаемость <b>M3</b> , $\cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> мин <sup>-1</sup>	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	3.6 ± 0.7	8.3 ± 1.7
Проницаемость <b>A1</b> , $\cdot 10^{-6}$ см <sup>2</sup> мин <sup>-1</sup>	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.3	9.1 ± 1.8	17 ± 3
Скорость кроссовера <b>M3</b> , $\cdot 10^{-4}$ моль с <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup>	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	3.1 ± 0.6	31 ± 6
Скорость кроссовера <b>A1</b> , $\cdot 10^{-4}$ моль с <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup>	0.8 ± 0.2	1.6 ± 0.3	31 ± 6	78 ± 10

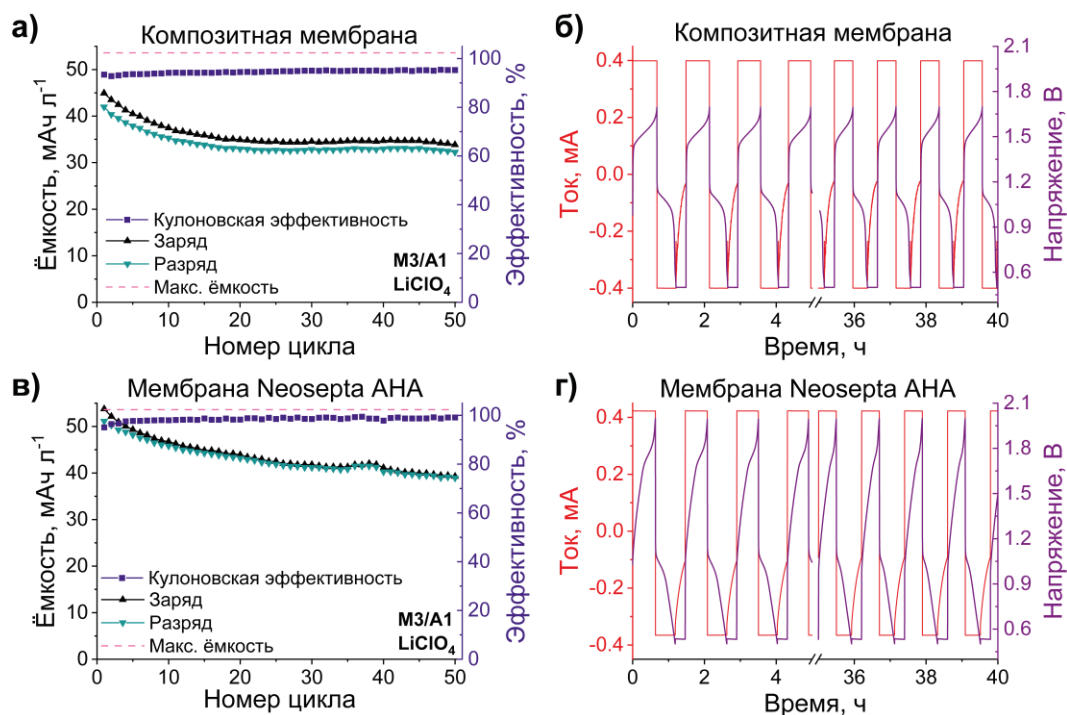
### 4.3. Исследование циклической стабильности непроточных ячеек с различными мембранами

Для того чтобы показать применимость разработанных композитных мембран в неводных проточных аккумуляторах, был проведен ряд экспериментов по циклированию непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **M3/A1** с различными мембранами.

#### 4.3.1. Исследование непроточных ячеек со смешанными электролитами

На первом этапе были проведены исследования циклической стабильности ячеек со смешанными электролитами для минимизации вклада кроссовера в стабильность системы при циклировании. Циклическая вольтамперограмма смешанных электролитов до циклирования представлена на рисунке А11а.

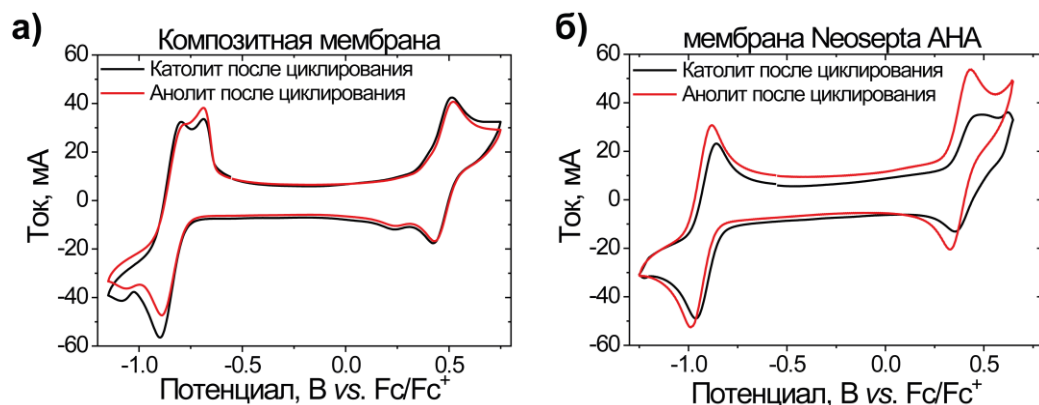
Полученные значения ёмкостей, Кулоновских эффективностей и зарядно-разрядные кривые для непроточных ячеек приведены на рисунке 45. Значения разрядных ёмкостей для ячейки с композитной мембраной оказалось немного ниже, чем для системы с мембраной Neosepta АНА (значения разрядных емкостей на 10 и 50 циклах составили 35.3 и 32.2 мАч л<sup>-1</sup> для системы с композитной мембраной и 45.8 и 38.9 мАч л<sup>-1</sup> для системы с мембраной Neosepta АНА, соответственно). Тем не менее, значительный спад емкости для ячейки с композитной мембраной наблюдается в течение первых 15 циклов, после чего ёмкость стабилизируется на уровне 33 мАч л<sup>-1</sup> (61% от максимальной ёмкости). В то же время, для ячейки с мембраной Neosepta АНА наблюдается линейное падение ёмкости 0.2 мАч л<sup>-1</sup> за цикл.



**Рисунок 45.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла (**а, в**) и зарядно-разрядные характеристики (**б, г**) для непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **М3/А1**, композитной мембраной (**а, б**) и мембраной Neosepta АНА (**в, г**). Состав электролитов: смешанные электролиты, **А1** – 2.0 мМ, **М3** - 2.0 мМ, 0.1 М  $\text{LiClO}_4/\text{MeCN}$ . Ток заряда-разряда  $\pm 0.4$  мА.

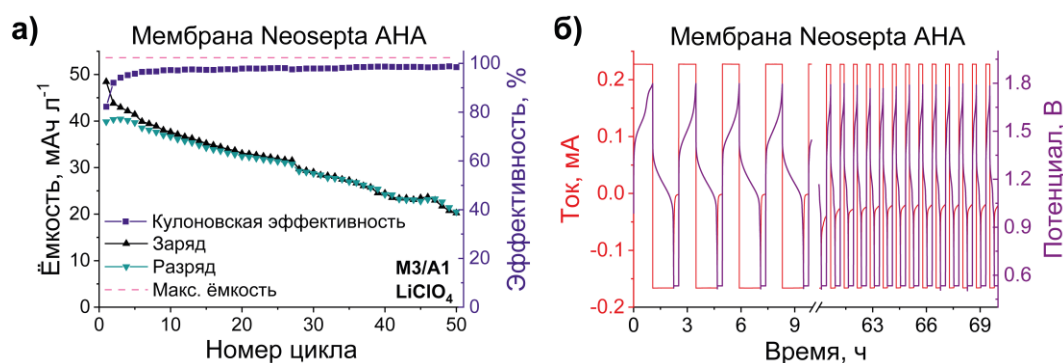
Для ячейки с мембраной Neosepta АНА наблюдаются более высокие Кулоновские эффективности, чем для аналогичной ячейки с композитной мембраной (98.4% и 94.5%, соответственно). Полученные результаты хорошо согласуются со значениями проницаемости мембран (таблица 9) – более высокая проницаемость композитной мембраны приводит к большей потере ёмкости на первых циклах, с последующей стабилизацией обоих параметров (о незначительном вкладе кроссовера в падение ёмкости можно заключить из данных ЦВА и ВЭЖХ на рисунках 46, А14, А15а).

Стоит отметить, что при использовании композитной мембраны наблюдается более низкое значение сопротивления батареи, на что указывают данные полученные методом импеданса (рисунок А12), средние выходы по напряжению (таблица А3) и форма кривых заряда-разряда батарей – для ячейки с композитной мембраной плато кривых заряда и разряда более выражены и имеют меньший угол наклона.



**Рисунок 46.** ЦВА катодов и анодов после циклирования в непроточных ячейках со смешанными электролитами с **(а)** композитной мембраной и **(б)** мембраной Neosepta АНА.

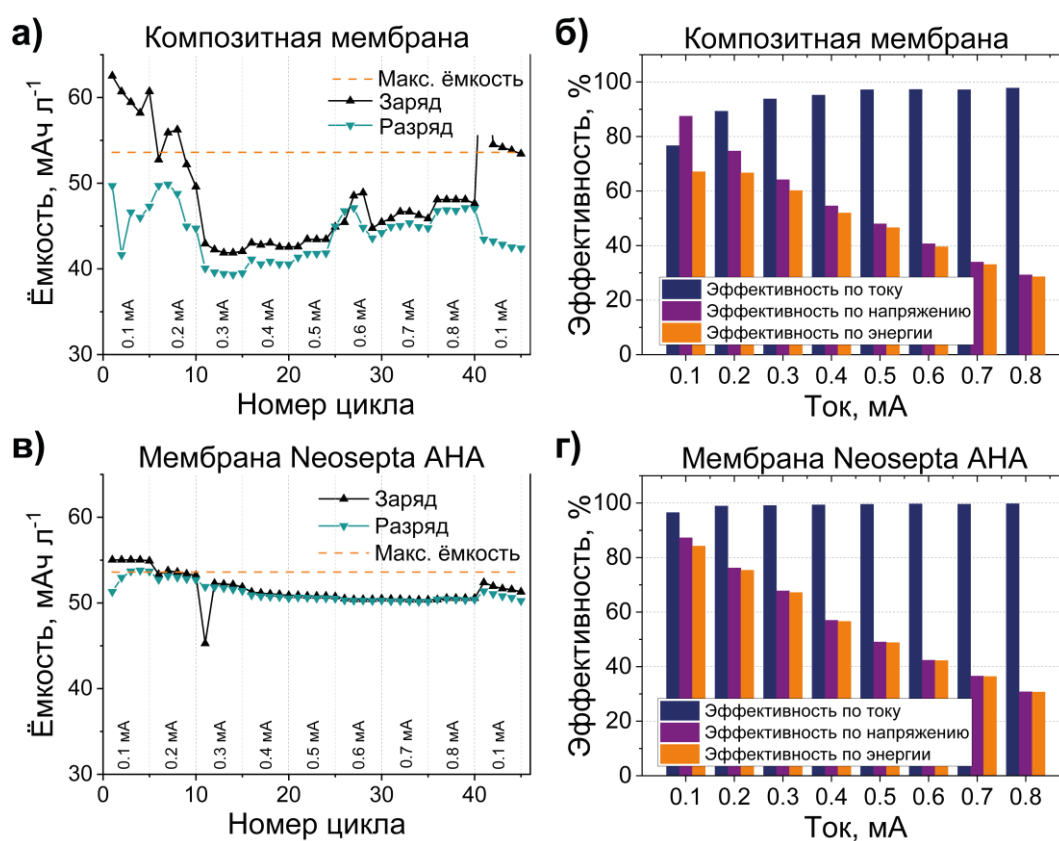
Для эксперимента с мембраной Neosepta АНА стоит отметить, что подобранный режим циклирования не является оптимальным, так как в системе наблюдается большое сопротивление и большие энергетические потери. В связи с этим был проведен дополнительный эксперимент, в котором ячейка работала при уменьшенных токах заряда-разряда ( $\pm 0.2$  мА вместо  $\pm 0.4$  мА) (рисунок 47). Уменьшение токов заряда-разряда позволило увеличить выход по напряжению с 55% до 78%, однако сильно увеличило время эксперимента, что привело к значительной потере ёмкости батареи из-за побочных процессов.



**Рисунок 47.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла **(а)** и заряд-разрядные характеристики **(б)** для непроточной ячейки (h-cell) на основе системы **М3/А1** и мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: смешанные электролиты, **А1** – 2.0 мМ, **М3** – 2.0 мМ, 0.1 М LiClO<sub>4</sub> / MeCN. Ток заряда-разряда  $\pm 0.2$  мА.

### 4.3.2. Исследование непроточных ячеек со смешанными электролитами при разных скоростях заряда-разряда

Для оценки максимальных токов заряда-разряда, применимых для исследуемых систем, и их влияния на ёмкость и эффективность батарей, были проведены исследования непроточных ячеек на основе системы **М3/А1** при различных токах заряда-разряда (рисунки 48, А13). Увеличение токов заряда-разряда батареи с мембраной Neosepta АНА с 0.1 мА до 0.8 мА приводит к незначительному уменьшению ёмкости батарей: при заряд-разрядных токах 0.2 мА разрядная ёмкость составила 53.0 мАч л<sup>-1</sup> (99% от теоретического значения), а при токе 0.8 мА 50.4 мАч л<sup>-1</sup> (94% от теоретического значения).



**Рисунок 48.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости от номера цикла (**а, б**) для непроточных ячеек на основе системы **М3/А1** при различных токах заряда-разряда при использовании композитной мембраны (**а**) и мембраны Neosepta АНА (**в**). Зависимости эффективности по току, напряжению и энергии от токов заряда-разряда (**б, г**). Состав электролитов: смешанные электролиты, **А1** – 2.0 мМ, **М3** – 2.0 мМ, 0.1 М LiClO<sub>4</sub>/MeCN.

Ячейка с композитной мембраной, напротив, продемонстрировала значительный спад ёмкости при увеличении токов заряда-разряда. Переход от токов в 0.2 мА к 0.3 мА привел к потере ёмкости в 8 мАч л<sup>-1</sup> (-15%), после чего ёмкость стабилизировалась на уровне 40-45 мАч л<sup>-1</sup> вне зависимости от скорости заряда-разряда. В обоих случаях увеличение токов

приводит к значительному спаду эффективностей по напряжению и энергии, но не приводит к уменьшению Кулоновской эффективности батарей.

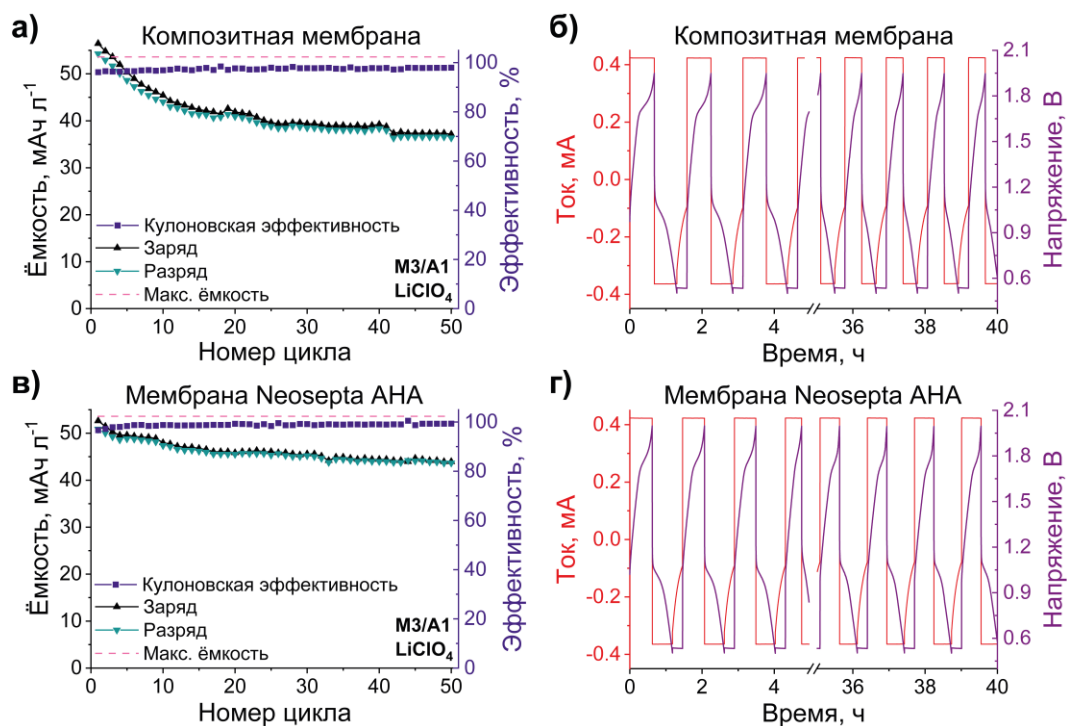
#### *4.3.3. Исследование непроточных ячеек с несмешанными электролитами*

На следующем этапе для более детального исследования влияния кроссовера на стабильность систем было проведено исследование непроточных ячеек с несмешанными электролитами. На рисунке А11б приведены ЦВА электролитов до начала циклирования.

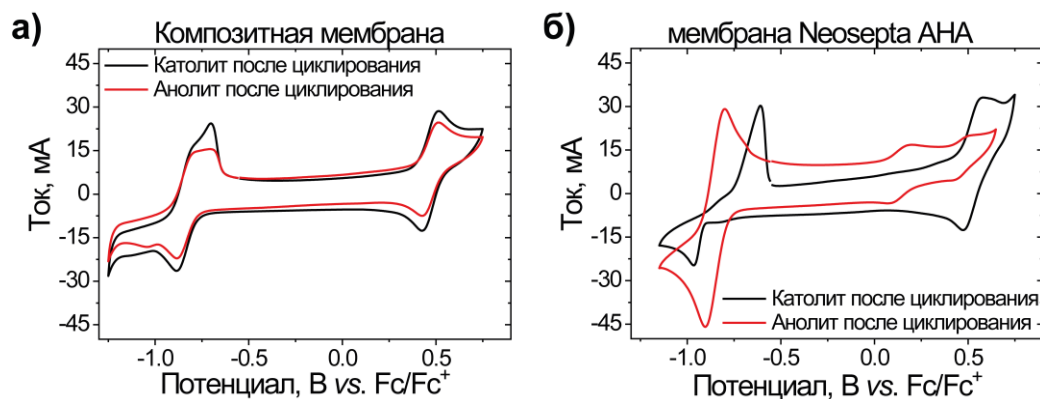
Как видно из графиков, представленных на рисунке 49, для ячейки с композитной мембраной наблюдается быстрое падение емкости на первых 15 циклах, однако при дальнейшей работе ёмкость стабилизируется на уровне около 37 мАч л<sup>-1</sup>, что составляет 70% от рассчитанной ёмкости, и что сопоставимо с результатами, полученными для ячейки со смешанными электролитами. Ячейка с мембраной Neosepta АНА обладает более стабильными характеристиками в процессе циклирования – несмотря на то, что падение ёмкости постоянно в течение всего эксперимента, оно составило всего 0.017 мАч л<sup>-1</sup> 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 49, таблица А3), что указывает на невысокий уровень кроссовера в системах (рисунок 50). Однако на ЦВА, полученных после циклирования ячеек с композитной мембраной, наблюдается полное смешивание католита и анолита в результате циклирования, что также подтверждается данными ВЭЖХ с растворов отработанных электролитов (рисунок А15б).





**Рисунок 49.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла (**а, в**) и зарядно-разрядные характеристики (**б, г**) для непроточных ячеек (h-cell) на основе системы **М3/А1**, композитной мембраной (**а, б**) и мембраной Neosepta АНА (**в, г**). Состав электролитов: несмешанные электролиты, **А1** – 2.0 мМ, **М3** – 2.0 мМ, 0.1 М LiClO<sub>4</sub>/MeCN. Ток заряда-разряда ±0.4 мА.



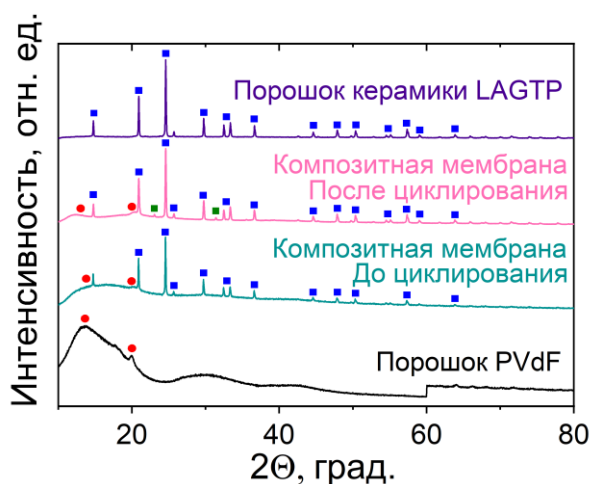
**Рисунок 50.** ЦВА катодитов и анолитов после циклирования в непроточных ячейках с несмешанными электролитами с (**а**) композитной мембраной и (**б**) мембраной Neosepta АНА.

При сравнении эффективностей по току, напряжению и энергии батарей, стоит отметить, что для ячеек с композитной мембраной наблюдаются более высокие значения эффективностей по напряжению и энергии (таблица А3), что связано с меньшим сопротивлением мембраны. Тем не менее, при использовании несмешанных электролитов все три параметра эффективности примерно одинаковы для обеих систем. Можно заключить о сопоставимости свойств изготовленных композитных мембран с коммерческой мембраной Neosepta АНА.

## 4.4. Исследование композитных мембран после их применения в батареях

### 4.4.1. Характеризация мембран методом рентгенофазового анализа.

Для проверки стабильности композитных мембран в условиях циклирования батарей были полученных дифрактограммы композитной мембраны до и после циклирования в аккумуляторах (рисунок 51, дифрактограммы порошков керамики и PVdF приведены для сравнения). На дифрактограмме свежей мембраны все пики соответствуют пикам керамики (пики отмечены синими квадратами) либо соединению PVdF (пики отмечены красными кругами). На дифрактограмме керамики после использования в аккумуляторе присутствуют все пики, соответствующие керамике и 2 дополнительных сигнала ( $2\theta = 23.1^\circ$  и  $31.4^\circ$ , пики отмечены зелеными квадратами), соответствующие пикам  $\text{LiClO}_4$ , который использовался в качестве фонового электролита в экспериментах (рисунок A16). Так, можно сделать вывод о высокой стабильности полученных композитных мембран при циклировании в проточных аккумуляторах.

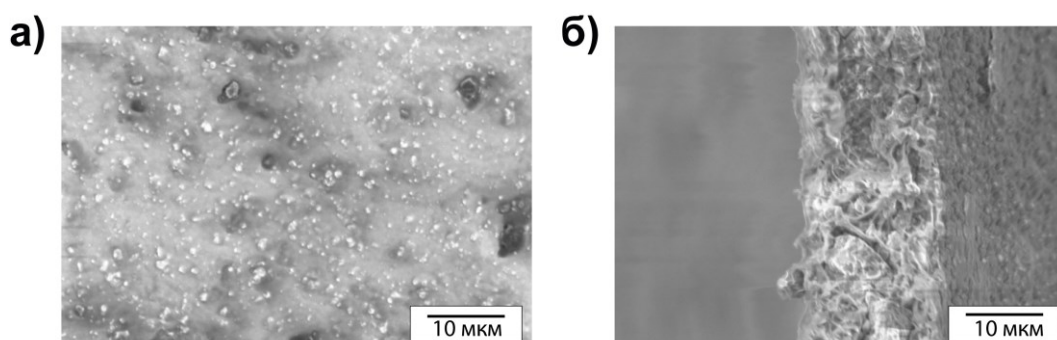


**Рисунок 51.** Рентгенограммы, полученные для порошка керамики, порошка PVdF, композитной мембраны до и после циклирования в аккумуляторах.

### 4.4.2. Изучение морфологии мембран после их циклирования в аккумуляторах

Полученные методом СЭМ микрофотографии, а также оптические фотографии композитных мембран после циклирования представлены на рисунках 52 и A17,18, соответственно. Стоит отметить, что после циклирования поверхность мембраны стала более неоднородной, однако образования пор или другой деформации мембраны не наблюдалось. Вероятно, изменения в морфологии поверхности происходят из-за незначительного набухания мембраны на поверхности, тем не менее, равномерная структура и отсутствие пористости после

циклирования указывают на стабильность композитных мембран в условиях работы аккумулятора.



**Рисунок 52.** Микрофотографии СЭМ композитных мембран после циклирования в аккумуляторах: **(а)** морфология поверхности, **(б)** морфология поперечного сечения.

#### 4.5. Заключение к Главе 4

В рамках данного раздела диссертационной работы были представлены композитные мембраны на основе полимерной матрицы из PVdF и керамики LAGTP как альтернатива коммерческим полимерным мембранам для неводных проточных аккумуляторов. Композитные мембраны обладают высокой проводимостью ионов  $\text{Li}^+$  ( $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \text{ См см}^{-1}$ ), невысокой проницаемостью для органических редокс-активных материалов ( $< 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$  и  $9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$  для **M3** и **A1**, соответственно), низкой пористостью, и высокой стабильностью в MeCN и фоновом электролите на основе ацетонитрила. Таким образом, разработанные мембраны полностью удовлетворяют требованиям, выдвигаемым к мембранам для неводных проточных аккумуляторов. Непроточные ячейки (h-cell) на основе системы **M3/A1** с разработанной мембраной обладали более низким сопротивлением по сравнению с аналогичными ячейками с анионообменной мембраной Neosepta АНА, высокими значениями Кулоновской эффективности и разрядными ёмкостями на уровне 70% от теоретического после 50 циклов работы батареи. Таким образом, полученные результаты демонстрируют сопоставимость свойств разработанных композитных мембран с коммерческими аналогами для использования в неводных проточных аккумуляторах.

## ГЛАВА 5. Синтез и исследование соединения на основе феназина в неводных проточных аккумуляторах

В течение последних лет было разработано достаточно большое количество перспективных растворимых анодных материалов для водных проточных аккумуляторов на основе молекулы феназина. Для смещения потенциалов восстановления в отрицательную область и увеличения растворимости соединений в водных электролитах в структуру феназина вводили такие заместители как сульфогруппы [45], карбоксильные [45], amino- [47] и нитрогруппы [247]. Полученные соединения демонстрируют высокую растворимость [47], двухэлектронный перенос [45,47] и потенциалы восстановления в диапазоне от -1.1 до 0.0 В vs. Ag/AgCl. Интересно, что потенциал восстановления феназина в неводных растворителях ниже: -1.5 В vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> [221]. Таким образом, молекулу феназина можно рассматривать как перспективный прекурсор для создания растворимых анодных материалов для неводных проточных аккумуляторов.

### 5.1. Синтез производного феназина A2

Для получения соединения, которое могло бы эффективно применяться в качестве анолита в неводных проточных аккумуляторах, в молекулу феназина были введены солюбилизующие этиленгликолевые заместители. Соединение **A2** было получено в две синтетические стадии (рисунок 53). На первой стадии была проведена реакция конденсации 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона и *орто*-фенилендиамина с получением феназин-2,3-диола. На следующей стадии было получено соединение **A2** при реакции феназин-2,3-диола с 2-(2-метоксиэтокси)-этил-4-метилбензилсульфонатом в присутствии K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в безводном ДМФА (подробное описание синтеза представлено в разделе 2.2).

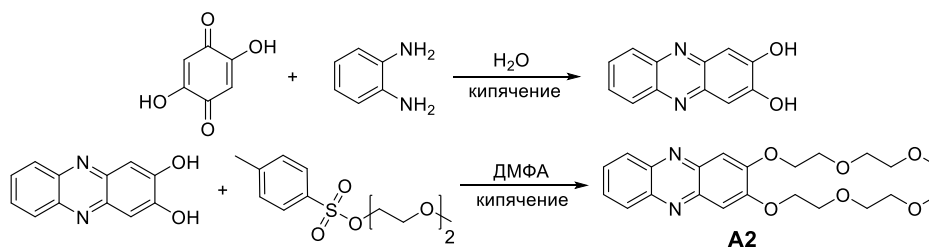


Рисунок 53. Схема синтеза производного феназина **A2**

Как и ожидалось, внедрение этиленгликолевых заместителей позволило значительно увеличить растворимость соединения **A2** относительно практически нерастворимого незамещенного феназина. Растворимость **A2** составила 2.5 М в чистом MeCN и 1.0 М в фоновом электролите (5.0 М TBABF<sub>4</sub> / MeCN), что соответствует теоретической ёмкости 28.8

Ач л<sup>-1</sup>. Оптимизация состава фонового электролита может позволить увеличить растворимость **A2** в соль-содержащих электролитах до теоретического значения 67 Ач л<sup>-1</sup>.

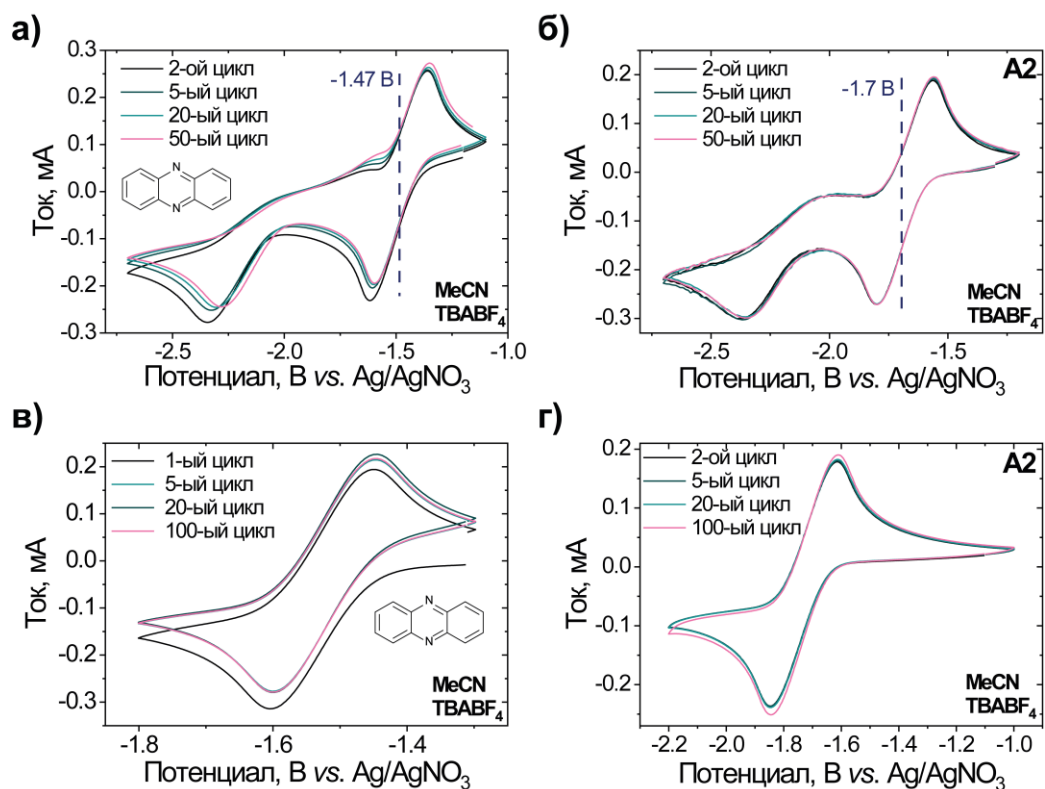
Термическая стабильность производного феназина **A2** была изучена методом термогравиметрического анализа (рисунок A19). Значительная потеря массы, связанная с разложением соединения, наблюдается в диапазоне температур от 200°C до 310°C. Точка необратимого разложения (5% потери массы) достигается при 210°C, что говорит о высокой термической стабильности **A2**.

## 5.2. Исследование соединения **A2** методом циклической вольтамперометрии

Известно, что водорастворимые производные феназинов обладают одновременным двухэлектронным восстановлением [47]. В то же время, в неводной среде незамещенный феназин обладает последовательным переносом двух электронов [221], что было дополнительно подтверждено экспериментально (рисунок 54а). Однако, пик, соответствующий переносу первого электрона, полностью симметричен, в отличие от пика, соответствующего переносу второго электрона, что может указывать на низкую обратимость процесса передачи второго электрона. Многократное измерение ЦВА с незамещенного феназина в узком диапазоне потенциалов (от -1.3 до -1.8 В, рисунок 54в) показало высокую стабильность одноэлектронного переноса в молекуле феназина в неводной среде.

На циклических вольтамперограммах соединения **A2** наблюдается наличие квазиобратимого процесса передачи первого электрона при потенциале  $E = -1.72 \text{ В vs. Ag/AgNO}_3$  с разностью между пиком восстановления и обратного окисления в 0.24 В (рисунок 54г). Так, внедрение этиленгликолевых заместителей позволило не только получить высокорстворимое соединение, но и понизить потенциал восстановления **A2** относительно незамещенного феназина на 0.2 В. Электрохимическая реакция передачи второго электрона, согласно полученным ЦВА, является необратимой (рисунок 54б).

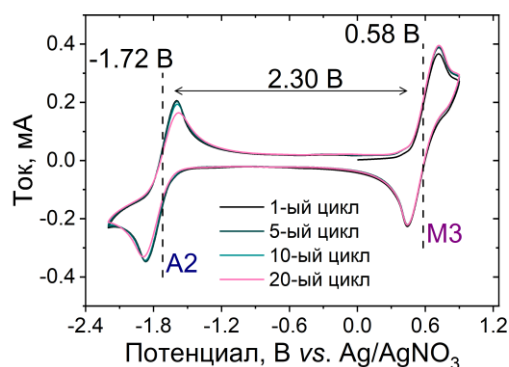
Для оценки коэффициента диффузии соединения **A2** были получены циклические вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала (рисунок A20а). Как для процесса окисления, так и для процесса обратного восстановления были получены линейные корреляции зависимости пиковых токов от квадратного корня скорости развертки скорости потенциала (рисунок A20б). Коэффициент диффузии соединения **A2** был найден по уравнению Рэндлса-Шевчика [227,249,277]. Полученные значения составили  $2.25 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для процесса восстановления и  $1.61 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  для процесса окисления, что сопоставимо с литературными данными, полученными для широко применяемых органических молекул [71,85,277].



**Рисунок 54.** ЦВА растворов феназина (**а, в**) и соединения **A2** (**б, г**). Состав электролитов: 3 mM редокс-активного соединения, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.

### 5.3. Исследование соединения **A2** в проточных аккумуляторах

Для исследования соединения **A2** в проточных аккумуляторах, разработанные ранее высокорастворимые материалы **M3** и **M6** были выбраны в качестве катодитов. Вначале были получены циклические вольтамперограммы (20 циклов) смеси соединений **M3** и **A2** для проверки их электрохимической стабильности в выбранном диапазоне потенциалов. Потенциал окисления **M3** составляет 0.58 В, а потенциал восстановления **A2** -1.72 В, что приводит к теоретическому напряжению аккумулятора на основе данных соединений в 2.3 В (рисунок 55). Циклические вольтамперограммы идентичны для первых 10 циклов, затем наблюдается небольшое уменьшение пика, соответствующего соединению **A2**, что может говорить о незначительной деградации материала. Тем не менее, электрохимическая стабильность выбранной пары катодит-анодит достаточна для проведения циклирования проточного аккумулятора.



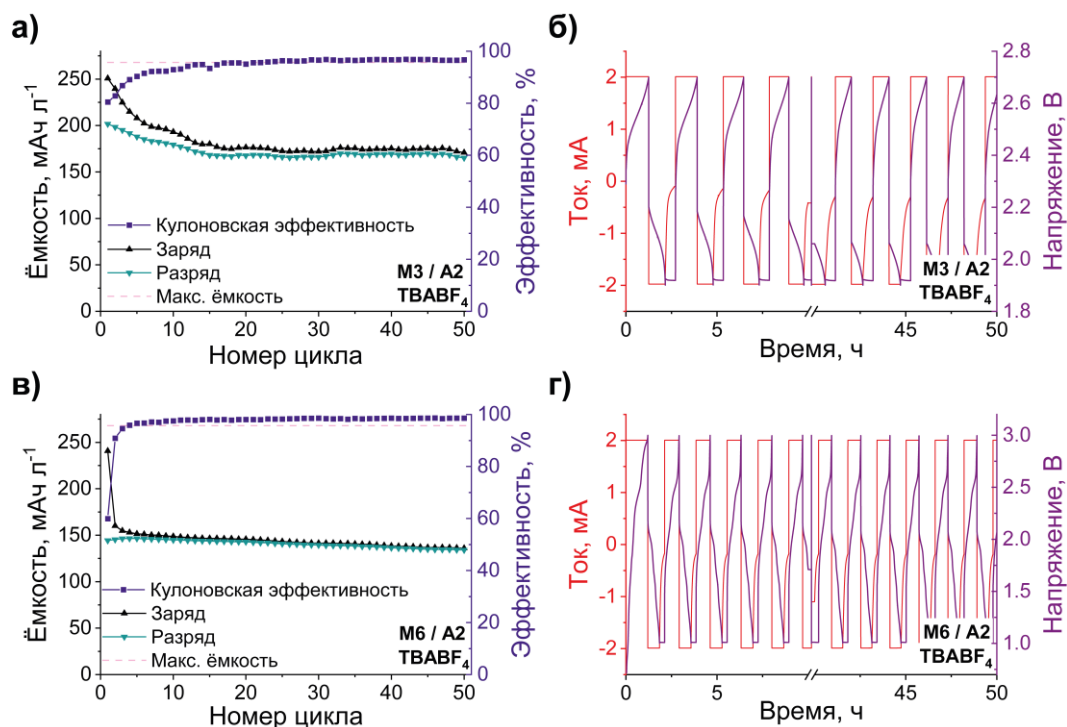
**Рисунок 55.** ЦВА раствора смеси соединений **M3** и **A2**. Состав электролитов: 3 мМ **M3**, 3 мМ **A2**, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.

Эксперименты по циклированию проточных аккумуляторов были проведены на основе обоих выбранных редокс-пар: **M3/A2** и **M6/A2**. В обоих случаях эксперименты проводилось с применением смешанных электролитов с концентрациями редокс-активных соединений 10 мМ для **A2** и **M3** и 5 мМ для **M6** (т.к. на 1 молекулу **M6** приходится перенос 2 электронов) в 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN. Симметричные электролиты применялись для подавления процесса кроссовера в системе. Обе ячейки заряжались током 2.0 мА до верхнего предела (2.7 В или 3.0 В соответственно), затем разряжались током -2.0 мА до нижнего предела по напряжению. После достижения нижнего значения напряжения (1.9 В для **M3/A2**, 1.0 В для **M6/A2**) потенциал выдерживался на заданном уровне в течение 2000 секунд для более полного разряда батареи.

На рисунке 56 представлены зависимости зарядной и разрядной ёмкостей и Кулоновской эффективности от номера цикла для обоих экспериментов. Для системы **M3/A2** наблюдаются выраженные плато заряда-разряда при ~2.5 В и ~2.0 В, соответственно (рисунок 56г). Для системы **M6/A2** должно наблюдаться по 2 плато заряда и разряда, однако после первого цикла наблюдается только по одному плато для каждого процесса, что может свидетельствовать о переносе только одного электрона на молекулу. Данные зарядно-разрядных кривых хорошо согласуются с данными зарядово-разрядных ёмкостей батареи - проточный аккумулятор на основе системы **M6/A2** демонстрирует только около 50% от рассчитанной ёмкости (рисунок 56в).

Проточный аккумулятор на основе редокс-пары **M3/A2** демонстрирует стартовую зарядную ёмкость в 250 мАч л<sup>-1</sup>, что близко к теоретическому значению в 268 мАч л<sup>-1</sup> (93%), и стартовую разрядную ёмкость 202 мАч л<sup>-1</sup>. Значительное уменьшение ёмкости аккумулятора до ~178 мАч л<sup>-1</sup> 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 56 а, б).



**Рисунок 56.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла и зарядно-разрядные характеристики для проточных аккумуляторов на основе систем **M3/A1** (а, б) и **M6/A1** (в, г) с мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: смешанные электролиты, **A2** – 10.0 мМ, **M3** или **M6** - 10.0 мМ, 0.1 М **TBABF<sub>4</sub>/MeCN**.

#### 5.4. Заключение к Главе 5

Глава 5 Диссертационной работы посвящена синтезу и исследованию производному феназина **A2**. Представленное производное феназина **A2** демонстрирует высокую растворимость в ацетонитриле (2.5 М) и является первым соединением на основе феназина, протестированном в неводном проточном аккумуляторе. Потенциал восстановления **A2** составляет -1.72 В относительно электрода сравнения  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ , что на 0.2 В ниже, чем для незамещенного феназина. Неводный проточный аккумулятор на основе редокс пары **M3/A2** обладает напряжением 2.3 В и демонстрирует высокие ёмкости, Кулоновскую эффективность >95% и высокую электрохимическую стабильность при циклировании. Данные результаты демонстрируют широкие возможности применения соединений на основе феназинов в неводных проточных аккумуляторах.



## ГЛАВА 6. Синтез и исследование водорастворимого соединения на основе феназина в проточных аккумуляторах

Как было упомянуто в Главе 5, водорастворимые производные феназина являются перспективными анолитами для водных проточных аккумуляторов. Например, была показана высокая электрохимическая стабильность амино-замещенных феназинов. Однако, низкая растворимость таких соединений (от 0.1 М до 0.34 М) ограничивает их применимость в коммерческих ячейках [42]. В публикациях [45] и [47] показано, что внедрение гидроксильных групп (-ОН) в феназиновые структуры позволяет увеличивать растворимость таких производных феназина в щелочных средах до 1.7 М (фоновый электролит 1.0 М КОН). Внедрение карбоксильных групп в структуру позволяет увеличить как растворимость, так и стабильность соединений на основе феназинов, однако, такие соединения находятся в щелочных растворах в анионной форме, что может усиливать кроссовер компонентов через мембрану [43,46]. Одним из перспективных методов увеличения растворимости соединений в водных электролитах является введение в структуру заместителей, содержащих четвертичные аммонийные основания [37,61,97,278]. В данной главе описывается синтез и исследование нового производного феназина **A3** с заместителями такого типа.

### 6.1. Синтез производного феназина **A3**

Соединение **A3** было синтезировано в 2 стадии с использованием коммерческих реагентов (подробное описание синтеза представлено в разделе 2.2). На первой стадии феназин-2,3-диол получали конденсацией 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона и *орто*-фенилендиамин в воде. Затем, в структуру вводились заместители, содержащие четвертичные аммонийные основания, с получением соединения **A3** (рисунок 57).

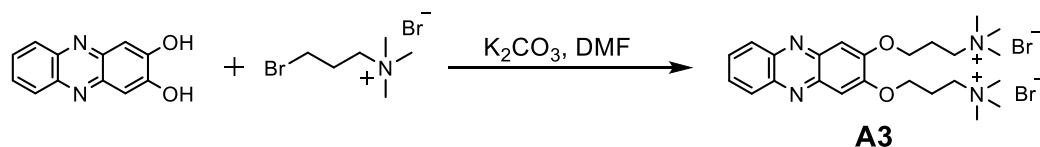


Рисунок 57. Схема синтеза соединения **A3**

Соединение **A3** является твердым при комнатной температуре (25°C), температура плавления соединения **A3** составляет 273°C (кривая дифференциальной сканирующей колориметрии представлена на рисунке A21). Соединение **A3** было охарактеризовано современными методами физико-химического анализа, а также была определена его растворимость в различных водных электролитах (1.0 М КОН, 1.0 М NaCl, 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, таблица 10). Наиболее

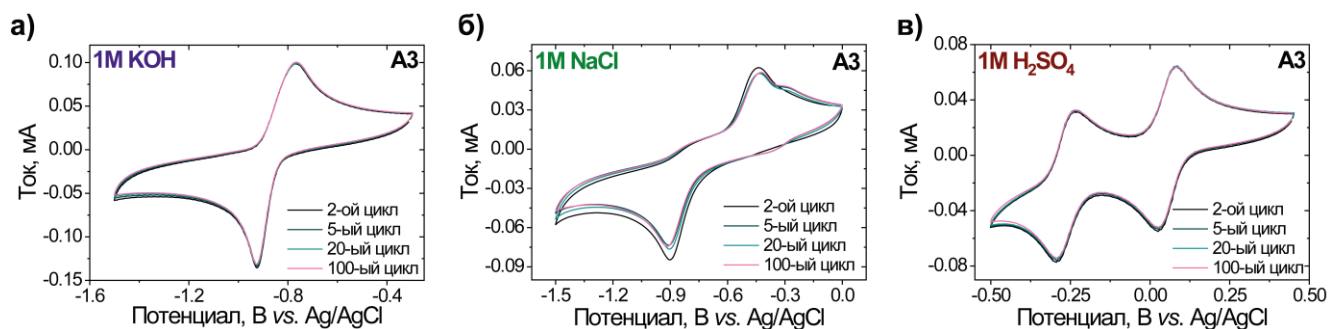
высокой растворимостью соединение **A3** обладает в кислой среде, предположительно благодаря протонированию азотных центров молекулы. Так, растворимость **A3** равная 1.3 М, вместе с возможностью переноса двух электронов на молекулу, соответствует высокой теоретической объемной емкости 70 Ач л<sup>-1</sup>.

**Таблица 10.** Данные о растворимости соединения **A3** в различных электролитах

Соединение	Вода	1 М КОН	1 М NaCl	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>A3</b>	0.44 М	0.56 М	0.70 М	1.30 М

## 6.2. Исследование соединения **A3** методом циклической вольтамперометрии

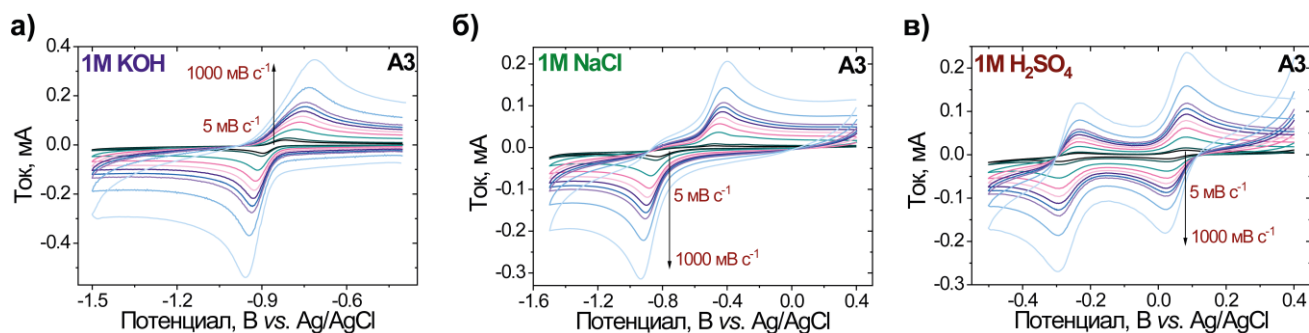
Электрохимические свойства соединения **A3** исследовались методом циклической вольтамперометрии в нейтральной, щелочной и кислой средах (рисунок 58, ЦВА фоновых электролитов представлены на рисунке A22). Было показано, что соединение **A3** имеет стабильные электрохимические реакции восстановления во всех исследованных средах (таблица 11). Полученный результат является уникальным, так как ни одно из органических соединений, исследованных ранее в проточных аккумуляторах, не было стабильно в столь широком диапазоне рН.



**Рисунок 58.** ЦВА соединения **A3** в растворах электролитов: **(а)** 1.0 М КОН; **(б)** 1.0 М NaCl; **(в)** 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Состав электролитов: 30 мМ **A3**, 1.0 М КОН, NaCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, скорость развёртки потенциала 100 мВ с<sup>-1</sup>.

В щелочной среде для соединения **A3** наблюдается квазиобратимая редокс реакция при потенциале -0.85 В vs. Ag/AgCl. Разница потенциалов между пиками восстановления и окисления составляет 0.16 В (скорости развертки 100 мВ с<sup>-1</sup>), которая увеличивается при увеличении скорости развертки потенциала (рисунок 59а). В нейтральной среде потенциал восстановления **A3** составил -0.67 В vs. Ag/AgCl, однако, расщепление пиков заметно увеличилось до 0.48 В (рисунок 59б). При переходе к фоновому электролиту на основе 1.0 М серной кислоты, наблюдается полное расщепление пиков, соответствующих передаче первого и второго электронов (рисунок 59в). Так, потенциалы восстановления соединения **A3** составили

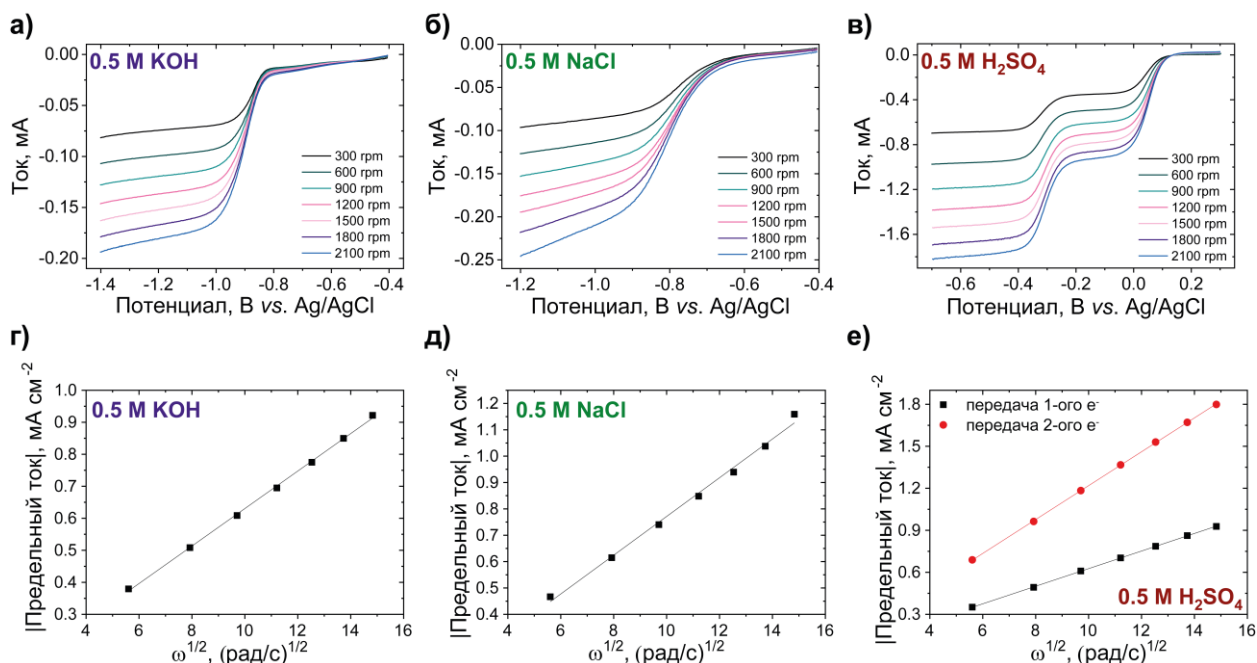
+0.05 В (передача первого электрона) и -0.26 В (передача второго электрона). Более того, было показано, что электрохимические реакции для **A3** в кислой среде обратимы: расщепление между пиками составляет 59 мВ и не увеличивается с увеличением скорости развертки потенциала. Полученные значения потенциалов сопоставимы с литературными данными [42,43,45–47,247], однако, ни для одного из ранее исследованных соединений не представлено исследование электрохимических процессов во всех диапазонах pH.



**Рисунок 59.** ЦВА растворов **A3** в (а) 1М KOH, (б) 1М NaCl и (в) 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при разных скоростях развертки потенциала (5, 10, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 и 1000 мВ с<sup>-1</sup>). Состав электролитов: 30 мМ **A3**, 1.0 М KOH, NaCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O.

Для проверки стабильности электрохимических реакций и отсутствия побочных редокс-процессов были получены ЦВА в широком диапазоне потенциалов для соединения **A3** во всех исследуемых электролитах (рисунок A23). На циклических вольтамперограммах не наблюдается никаких побочных процессов до 0.7 В в щелочной среде, 0.5 В в нейтральной среде и 0.9 В в кислой среде, что позволяет комбинировать соединение **A3** с католитами с высокими потенциалами.

Диффузионные и кинетические параметры для соединения **A3** были определены из данных, полученных на вращающемся дисковом электроде. На полученных кривых (рисунок 60) наблюдается по одной ступени, соответствующей переносу двух электронов в случае использования нейтральных и щелочных фоновых электролитов, и две ступени, соответствующих последовательной передаче электронов в случае фонового электролита на основе серной кислоты. Значения полученных коэффициентов диффузии варьируются в пределах от  $5.66 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  до  $9.64 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  (таблица 11), что сопоставимо с литературными данными для других молекул на основе феназина [43,46,47,247]. Для вычисления кинетических констант ( $k_0$ ) использовалось уравнение Коутецкого-Левича. Кинетические константы для **A3** составили  $5.16 \times 10^{-4}$  и  $2.59 \times 10^{-4}$  для щелочной и нейтральной сред, соответственно (таблица 11, рисунок A24). Кинетические параметры соединения **A3** в кислой среде не были определены из-за полной электрохимической обратимости реакции в данных условиях.



**Рисунок 60.** ЦВА (а, б, в), полученные на вращающемся дисковом электроде, и зависимости предельных токов от квадратного корня скорости вращения электрода (г, д, е) для соединения АЗ в щелочной (а, г), нейтральной (б, д) и кислой (в, е) средах. Состав электролитов: 15.0 мМ редокс-активного соединения АЗ, 0.5 М KOH, NaCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, скорость развёртки потенциала 10 мВ с<sup>-1</sup>.

**Таблица 11.** Потенциалы полуволны, стабильность и обратимость электрохимических реакций, коэффициенты диффузии и кинетические параметры для соединения АЗ в различных электролитах.

АЗ	1.0 М KOH	1.0 М NaCl	1.0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$E_{1/2}, V$	-0.85	-0.67	+0.05 (передача первого электрона) -0.26 (передача второго электрона)
<b>Стабильность</b>	Стабильно	Стабильно	Стабильно
АЗ	0.5 М KOH	0.5 М NaCl	0.5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Коэффициент(ы) диффузии, см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup></b>	$1.94 \times 10^{-6} \pm 2.9 \times 10^{-9}$	$9.64 \times 10^{-7} \pm 6.1 \times 10^{-9}$	$2.09 \times 10^{-6} \pm 5.16 \times 10^{-10}$ (передача первого электрона) $5.66 \times 10^{-6} \pm 1.35 \times 10^{-9}$ (передача второго электрона)
<b>Кинетические константы, см с<sup>-1</sup></b>	$5.16 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-7}$	$2.59 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-7}$	-

### 6.3. Диаграммы Пурбе

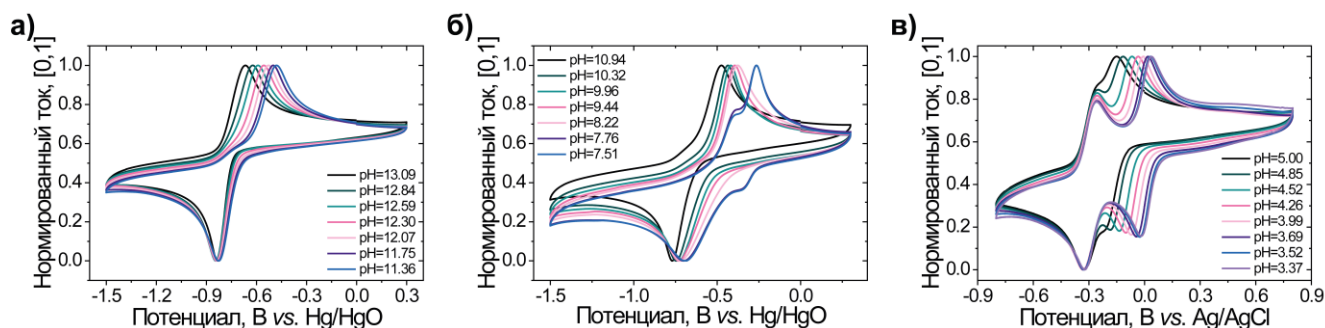
Для более детального исследования механизма переноса протонов и электронов в ходе электрохимических реакций при восстановлении АЗ были получены ЦВА с растворов, содержащих АЗ при разных значениях рН фонового электролита (рисунок 61).

В сильнощелочной среде (в диапазоне рН от 13 до 11) наблюдается смещение катодного пика в область более отрицательных потенциалов при увеличении рН (рисунок 61а). На диаграммах Пурбе (рисунок А26) для соединения АЗ в сильнощелочной среде показано, что

линейная функция зависимости потенциала полуволны от кислотности среды имеет наклон  $52 \text{ мВ} \cdot \text{pH}^{-1}$ , что близко к теоретическому значению  $59 \text{ мВ} \cdot \text{pH}^{-1}$ , соответствующему двухпротонному двухэлектронному ( $+2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ) процессу. Однако данная зависимость получена лишь за счет смещения катодного пика при неизменном анодном пике  $-0.83 \text{ В}$ . Предположительно, такое поведение связано с высокой мобильностью  $-\text{CH}_3$  групп на  $-\text{NMe}_3^+$  центрах, и возможной их реакцией с азотными центрами молекулы феназина при электрохимических процессах.

При переходе к более низким диапазонам pH (от 11 до 8) не наблюдается значительного смещения пиков, однако заметно их значительное уширение и начало расщепления катодного и анодного пиков на два (рисунок 61б). Так, при  $\text{pH} = 7.5$  наблюдается уже 2 катодных ( $-0.40 \text{ В}$  и  $-0.26 \text{ В}$ ) и 2 анодных ( $-0.34 \text{ В}$  и  $-0.69 \text{ В}$ ) пика. При переходе к нейтральной среде пики при потенциалах  $-0.26 \text{ В}$  и  $-0.34 \text{ В}$  полностью исчезают, приводя к кривой с одним анодным и одним катодным пиками с большим расстоянием между ними ( $0.48 \text{ В}$ ). Предполагаемый механизм восстановления **A3** в нейтральных условиях представлен на рисунке A27: предполагается два последовательных переноса 1 электрона и 1 протона при восстановлении соединения, что согласуется с данными квантово-химических расчетов (рисунок A28, таблицы A4-A5).

В кислой среде (диапазон pH 5-3.3) наблюдается полное разделение пиков, соответствующих передаче первого и второго электронов (рисунок 61в). Интересно, что пик, соответствующий передаче второго электрона, не сдвигается при изменении pH, что говорит об отсутствии переноса протонов на данной стадии. Наблюдаемое поведение может быть объяснено протонированием молекулы феназина в кислой среде, переносом 1 протона и 1 электрона на первой стадии восстановления и переносом второго электрона на второй стадии (рисунок A27). Предполагаемый механизм (рисунок A27) также был подтвержден квантово-химическими расчетами (рисунок A29, таблица A6).



**Рисунок 61.** ЦВА соединения **A3** в растворах электролитов с различным значением pH: **(а)** щелочная среда; **(б)** щелочная – нейтральная среда; **(в)** кислая среда.

Такое сложное поведение при электрохимических реакциях не характерно для органических молекул и не было описано в литературе. Наиболее похожее поведение было зафиксировано

для производного антрахинона в работе [37]. Авторы описывают 2 возможных механизма восстановления производного антрахинона в зависимости от pH:  $2e^-/2H^+$  или  $2e^-/1H^+$  перенос. Авторы предполагают, что изменение механизма возможно за счет образования водородных связей между  $H^+$  фонового электролита и кислородными центрами антрахинона.

Так, было показано, что одно соединение **A3** способно подвергаться различным электрохимическим процессам в разных условиях. Полученные данные открывают возможность для применения **A3** в проточных аккумуляторах при любом значении pH фонового электролита, что на настоящий момент не было сделано ни для одного органического соединения.

#### **6.4. Исследование соединения A3 в аккумуляторах с нейтральным фоновым электролитом**

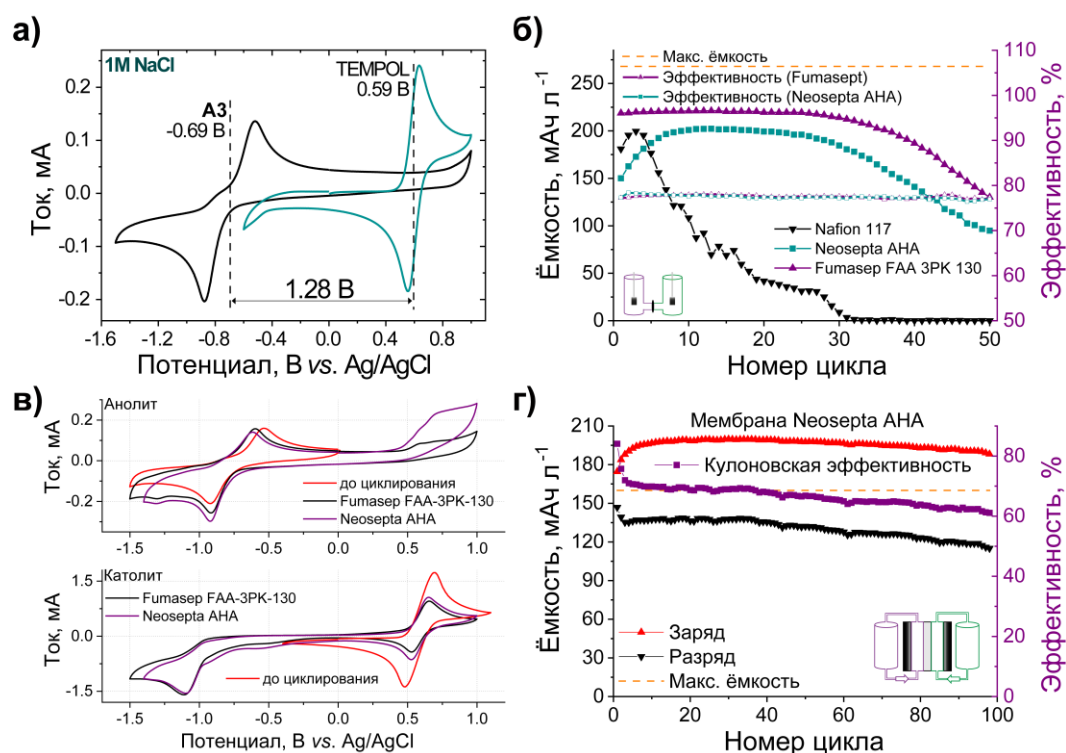
На первом этапе соединение **A3** исследовали в аккумуляторах с фоновым электролитом на основе водного раствора 1M NaCl. В качестве катода был выбран **TEMPO**, теоретический потенциал батареи **TEMPO/A3** составил 1.32 В (рисунок 62а).

Для выбора оптимальной мембраны было протестировано 3 непроточные ячейки (h-cell) на основе **TEMPO/A3** с разными коммерческими мембранами: катионообменной мембраной Nafion 117, анионообменной мембраной Fumasep FAA-3PK-130 и анионообменной мембраной Neosepta АНА. Полученные результаты суммированы на рисунке 62б, дополнительно результаты представлены на рисунках А31-А33.

Использование мембраны Nafion 117 приводит к быстрому спаду емкости батареи из-за высокой скорости кроссовера активных компонентов через мембрану. Стоит отметить, что в данном случае предпочтительно использование анионообменных мембран, так как активные соединения в процессе работы аккумулятора находятся в нейтральной или положительно-заряженной форме. Действительно, применение анионообменных мембран Neosepta АНА и Fumasep FAA-3PK-130 позволило добиться более стабильного циклирования ячеек (рисунок 62б). Несмотря на то, что применение мембраны Fumasep FAA-3PK-130 приводит к чуть лучшим характеристикам, уровень кроссовера в обоих случаях примерно одинаковый (рисунок 62в).

Дополнительно были проведены исследования сопротивления трех выбранных мембран в кислых, нейтральных и щелочных электролитах. Полученные кривые импеданса представлены на рисунке А30. Стоит отметить, что мембрана Fumasep FAA-3PK-130 обладает самым высоким сопротивлением во всех выбранных условиях. Так, для дальнейших исследований была выбрана мембрана Neosepta АНА, так как она обладает большей механической

прочностью, приемлемой скоростью кроссовера и невысоким сопротивлением в выбранных условиях.



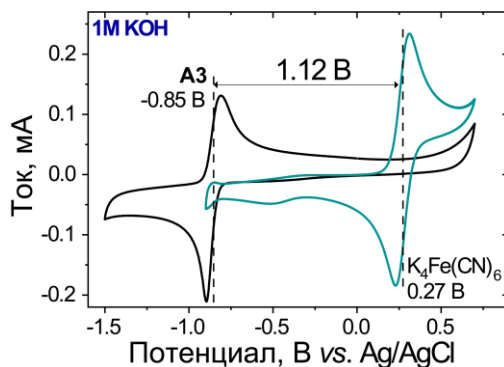
**Рисунок 62.** (а) ЦВА соединений АЗ и ТЕМПОЛ; (б) Зависимости разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточных ячеек на основе системы ТЕМПОЛ/АЗ с мембранами Nafion 117, Fumasep FAA-3PK-130 и Neosepta АНА; (в) ЦВА электролитов до и после циклирования непроточных ячеек с мембранами Fumasep-3PK-130 и Neosepta АНА; (г) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла и зарядно-разрядные характеристики для проточных аккумуляторов на основе системы ТЕМПОЛ/АЗ с мембраной Neosepta АНА.

Затем были протестированы проточные аккумуляторы на основе системы ТЕМПОЛ/АЗ. Полученные результаты представлены на рисунках А34 (50 циклов), А35 и 63г (100 циклов). Проточный аккумулятор продемонстрировал 100 циклов стабильной работы с потерей ёмкости 0.25 мАч л<sup>-1</sup> за цикл. Стартовая разрядная ёмкость составила 146.8 мАч л<sup>-1</sup> (92% от теоретической ёмкости), разрядная ёмкость после 100 циклов снизилась до 115.0 мАч л<sup>-1</sup>, что составляет 72% от теоретического значения.

## 6.5. Исследование соединения АЗ в аккумуляторах с щелочным фоновым электролитом

На следующем этапе соединение АЗ было протестировано в щелочном электролите в паре с хорошо известным неорганическим катодитом K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> [17,27,31,39,45,47,239,279,280]. Перед тестированием аккумуляторов были проведены измерения ЦВА; потенциалы процесса

окисления  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и процесса восстановления **A3** различаются на 1.12 В, что соответствует теоретическому напряжению батареи (рисунок 63).

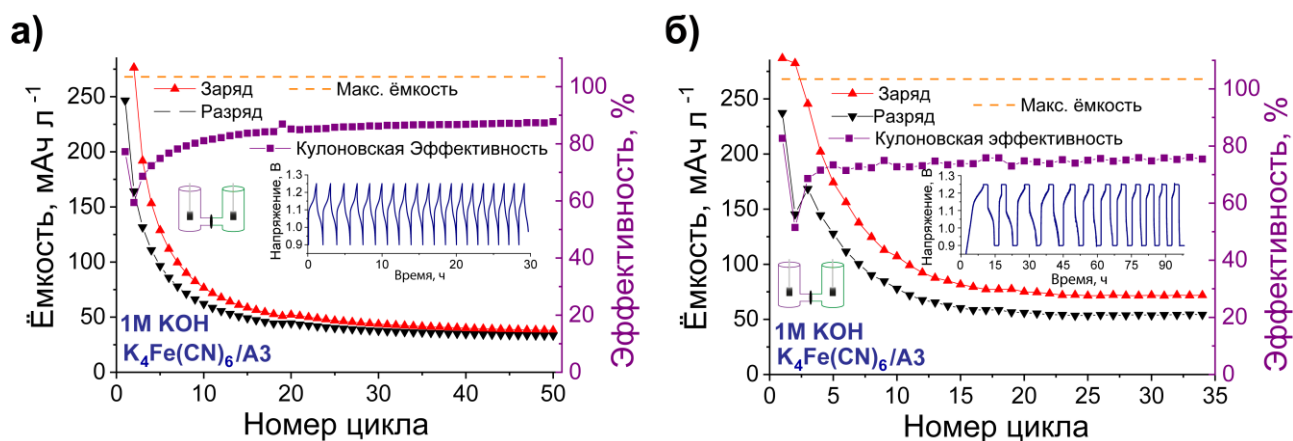


**Рисунок 63.** ЦВА соединений **A3** и  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

В качестве католита для проточного аккумулятора часто используется смесь соединений  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  [27,239], что, согласно литературным данным, позволяет добиться более стабильного циклирования батарей. Однако непроточные ячейки (h-cell) быстро деградировали при применении как потенциостатического (рисунок 64а), так и смешанного потенциостатического с гальваностатическим циклированием (рисунок 64б). Тем не менее, ЦВА электролитов после циклирования выявили минимальную деградацию соединения **A3** (рисунки А36 и А37), что говорит о стабильности анолита при циклировании.

Тщательное исследование  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в водных электролитах было проведено в работе [281]. Было показано, что смесь  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  обладает удовлетворительной стабильностью в нейтральных и слабощелочных растворах. Однако в сильнощелочной среде наблюдается разложение  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  с образованием KCN. Таким образом, быструю деградацию батарей на основе  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/$  **A3** можно объяснить низкой стабильностью католита. В то же время, подобрать другое доступное и стабильное катодное соединение для более тщательных исследований затруднительно из-за крайне малого набора соединений, протестированных в щелочной среде.

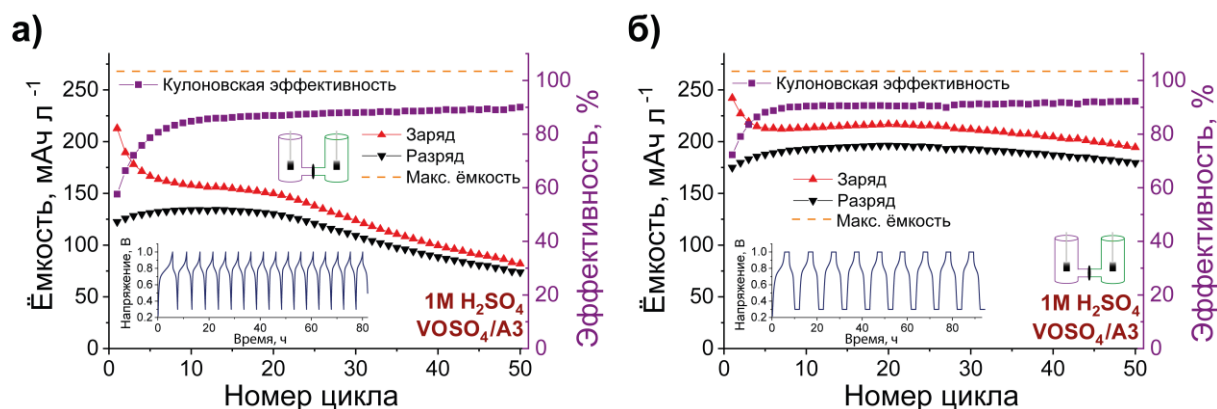




**Рисунок 64.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточных ячеек h-cell на основе системы  $K_4Fe(CN)_6/A3$  с мембраной Neosepta АНА при циклировании в (а) потенциостатическом режиме и (б) смешанном потенциостатическом с гальваностатическим режиме с задержкой при максимальном и минимальном напряжениях на 2 часа. Вставки: зависимости напряжения батарей от времени для первых циклов. Состав электролитов: несмешанные электролиты, анолит А3 – 5.0 мМ в 1.0 М КОН, катодит 15 мМ  $K_4Fe(CN)_6$  + 7.5 мМ  $K_3Fe(CN)_6$  в 1.0 М КОН.

### 6.6. Исследование соединения А3 в аккумуляторах с кислым фоновым электролитом

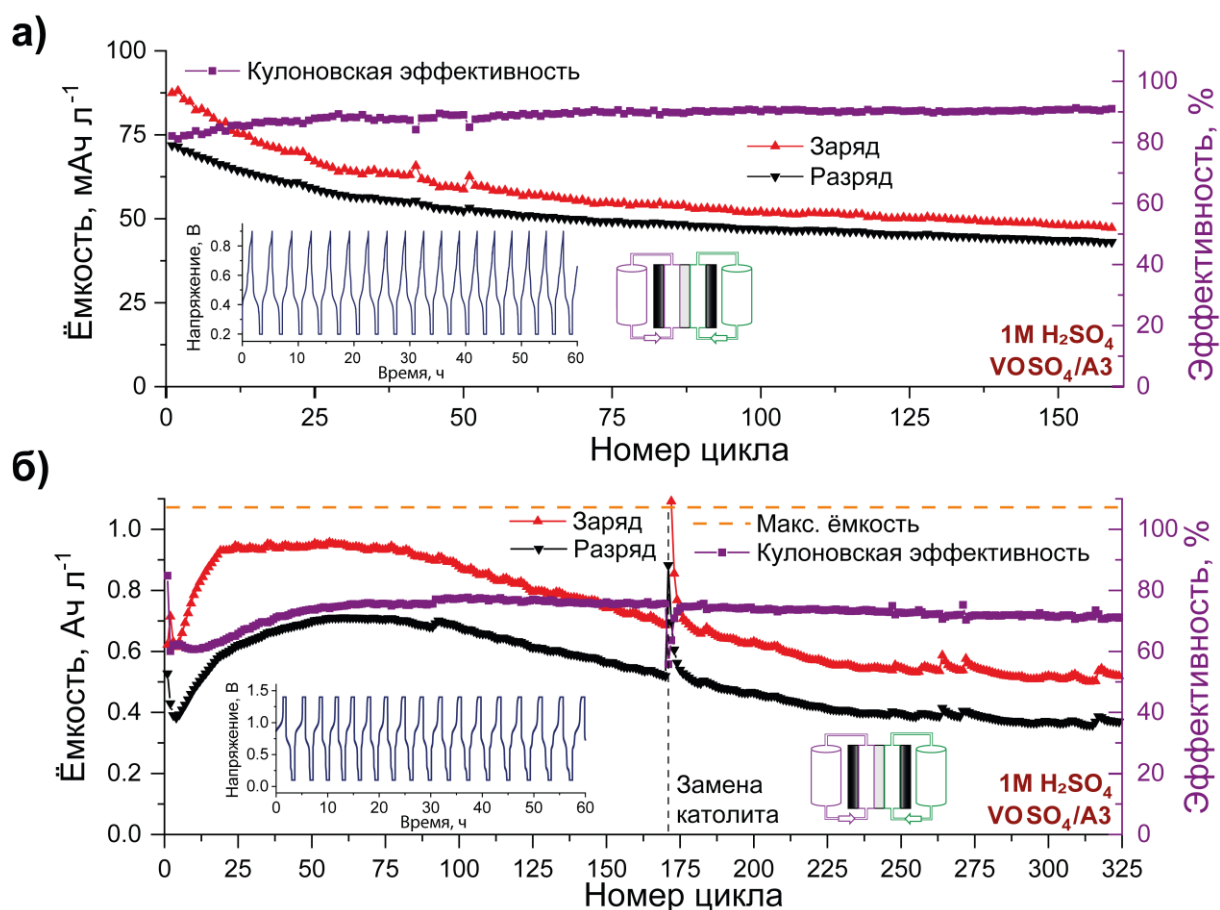
На следующем этапе соединение А3 было протестировано в электролите с низким значением рН. Для проведения экспериментов, в качестве редокс-пары соединению А3 был выбран хорошо известный катодит на основе ванадия  $VOSO_4$  [136,282,283]. В начале была исследована стабильность непроточных ячеек на основе  $VOSO_4/A3$  при циклировании в гальваностатическом режиме (рисунок 65а, рисунок А38). К сожалению, 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 с потенциостатическим режиме (рисунок 65б, рисунок А39) удалось достичь стабильного циклирования батареи со стартовой разрядной ёмкостью 73%, разрядной ёмкостью после 50 циклов 67% и Кулоновской эффективностью до 92%.



**Рисунок 65.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточных ячеек h-cell на основе системы VOSO<sub>4</sub>/A3 с мембраной Neosepta АНА при циклировании в (а) потенциостатическом режиме и (б) смешанном потенциостатическом с гальваностатическим режиме с задержкой при максимальном и минимальном напряжениях на 2 часа. Вставки: зависимости напряжения батарей от времени для первых циклов. Состав электролитов: несмешанные электролиты, анолит А3 – 5.0 мМ в 1.0 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, католит 15 мМ VOSO<sub>4</sub> в 1.0 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Успешное циклирование непроточных ячеек позволило перейти к проточным аккумуляторам на основе пары VOSO<sub>4</sub>/A3. Проточный аккумулятор с низкой концентрацией редокс-активных соединений (5 мМ А3) показал стабильное циклирование в потенциостатическом режиме на протяжении 160 циклов (рисунок 66а, рисунок А40а). Несмотря на достаточно высокие Кулоновские эффективности более 90%, проточный аккумулятор демонстрирует низкие ёмкости по сравнению с теоретическими, стартовая разрядная ёмкость составила только 72 мАч л<sup>-1</sup> при теоретической ёмкости 160 мАч л<sup>-1</sup>.

Применение смешанного потенциостатического + гальваностатического режима позволило решить эту проблему и создать батарею более высокой ёмкости (20 мМ А3, рисунок 66б, рисунок А40б). Проточный аккумулятор циклировался в течение 325 циклов (48 дней) с Кулоновской эффективностью около 70% и разрядной ёмкостью после 325 циклов 35% от теоретической. Несмотря на использование избытка католита, падение ёмкости аккумулятора связывается с кроссовером VOSO<sub>4</sub> через мембрану. Замена католита на 174-ом цикле позволила стабилизировать работу батареи и полностью прекратить падение ёмкости на 300-325 циклах. Таким образом, для улучшения работы аккумулятора требуется подбор или создание органического материала, который бы мог использоваться в паре с А3 в кислой среде. Тем не менее, проведенные исследования показывают перспективность соединения А3 как замены ванадиевым электролитам в кислых средах.



**Рисунок 66.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточных аккумуляторов на основе системы  $\text{VOSO}_4/\text{A3}$  с мембраной Neosepta АНА при циклировании в (а) потенциостатическом режиме (160 циклов) и (б) смешанном потенциостатическом с гальваностатическим режиме с задержкой при максимальном и минимальном напряжениях на 2 часа (325 циклов). Вставки: зависимости напряжения батарей от времени для первых циклов. Состав электролитов: (а) несмешанные электролиты, анолит А3 – 3.0 мМ в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , католит 10 мМ  $\text{VOSO}_4$  в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (б) несмешанные электролиты, анолит А3 – 20.0 мМ в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , католит 60 мМ  $\text{VOSO}_4$  в 1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## 6.7. Заключение к Главе 6

Глава 6 диссертационной работы посвящена синтезу и исследованию нового соединения на основе феназина А3. Было показано, что А3 демонстрирует стабильные и обратимые окислительно-восстановительные реакции в нейтральной (1.0 М  $\text{NaCl}$ , -0.67 В), щелочной (1.0 М  $\text{KOH}$ , -0.85 В) и кислой (1.0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , -0.26 В и 0.05 В) средах. Высокая растворимость соединения А3 достигается за счет солюбилизующих заместителей, содержащих четвертичные аммонийные основания, и достигает 1.3 М, что вместе с возможностью переноса 2 электронов для каждой молекулы, приводит к теоретической ёмкости 70  $\text{Ah l}^{-1}$  для электролита с максимальной концентрацией. Проточные аккумуляторы на основе систем

**TEMPO**<sub>4</sub>/**A3** и **VOSO**<sub>4</sub>/**A3** продемонстрировали высокие циклические стабильности на протяжении 100 и 325 циклов, соответственно. Результаты, полученные в данной работе, имеют высокое теоретическое и практическое значения для развития органических проточных аккумуляторов.

## Заключение 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<sub>3</sub>) за счет замещения всех *para*-положений фенильных колец этиленгликолевыми заместителями и атомами брома. Показано, что ячейки, электролиты которых не содержат ионов Li<sup>+</sup> или PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 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<sub>4</sub> и TBABF<sub>4</sub>. 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/AgNO<sub>3</sub>), 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<sup>-1</sup> и низким сопротивлением (10-15 Ом см<sup>2</sup> для композитной мембраны; 80 Ом см<sup>2</sup> для мембраны Neosepta АНА), но более высокими скоростями кроссовера органических редокс активных компонентов (в диапазоне от  $3.6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup> до  $1.6 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup> мин<sup>-1</sup> 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  $-1.72 \text{ В vs. Ag/AgNO}_3$ , 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 pH с потенциалами:  $-0.85 \text{ В}$  (1.0 М KOH),  $-0.67 \text{ В}$  (1.0 М NaCl),  $-0.26 \text{ В}$  и  $0.05 \text{ В}$  (1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Соединение **A3** было исследовано в непроточных (h-cell) и проточных аккумуляторах с **TEMPO** в нейтральной среде, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в щелочной среде, и VOSO<sub>4</sub> в кислой среде. Было показано, что проточный аккумулятор на основе системы **TEMPO/A3** обладает стабильной работой в течение 100 зарядно-разрядных циклов с падением ёмкости 0.25 мА·ч л<sup>-1</sup> за цикл и практической ёмкостью 72% от теоретической после 100 циклов работы. Проточный аккумулятор на основе VOSO<sub>4</sub>/**A3** с кислой средой фонового электролита циклировался в течение 325 зарядно-разрядных циклов с падением ёмкости 1.29 мА·ч л<sup>-1</sup> 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 катодиты 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 катодитов 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 АНА, 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 В vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>). 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<sup>-1</sup> (0.09%) и 1.29 мАч л<sup>-1</sup> (0.12%) за цикл, соответственно.

## Список сокращений и условных обозначений

### Соли

**LiTFSI** – бис(трифторметансульфонил)имид лития  
**TBAF** – тетрабутиламмоний фторид  
**TBAVF<sub>4</sub>** – тетрабутиламмоний тетрафторборат  
**TBAPF<sub>6</sub>** – тетрабутиламмоний гексафторфосфат  
**TEABF<sub>4</sub>** – тетраэтиламмоний тетрафторборат  
**TEATFSI** – тетраэтиламмоний бис(трифторметансульфонил)имид

### Растворители

**MeCN** – ацетонитрил  
**PC** – пропиленкарбонат  
**DME** – диметоксиэтан  
**EC** – этиленкарбонат  
**ТГФ** – тетрагидрофуран  
**DMFA (DMF)** - *N,N*-диметилформамид  
**DMSO** – диметилсульфоксид

### Мембраны

**LISICON** – аббревиатура от Lithium Super Ionic CONductor, семейство твердых веществ с химической формулой  $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$ .  
**NASICON** – аббревиатура от Sodium (Na) Super Ionic CONductor, семейство твердых веществ с химической формулой  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$   $0 < x < 3$   
**PVdF** – поливинилиден фторид  
**LAGTP** –  $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO_4)_3$

### Электроды

**SHE** – Standard hydrogen electrode, Стандартный водородный электрод  
**NHE** – Normal Hydrogen Electrode, потенциал примерно равен SHE  
 Водный электрод сравнения **Ag/AgCl** – потенциал +0.2 В vs. SHE

Водный электрод сравнения **Hg/HgO** – потенциал +0.075 В vs. Ag/AgCl, +0.275 В vs. SHE

Неводный электрод сравнения **Ag/AgNO<sub>3</sub>** – потенциал +0.54 В vs. SHE

Неводный электрод сравнения **Li/Li<sup>+</sup>** – потенциал -3.05 В vs. SHE

### Методы

**ЯМР** – ядерный магнитный резонанс  
**ТГА** – термогравиметрический анализ  
**DFT** – теория функционала плотности (density functional theory)  
**ВЭЖХ** – высокоэффективная жидкостная хроматография  
**ЦВА** – циклическая вольтамперометрия  
**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

### Соединения на основе ферроцена

**Fc** – ферроцен  
**FcNCl** – (ферроценилметил)триметиламмоний хлорид  
**FcN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>** – *N<sup>1</sup>*-ферроценилметил-*N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>*-пентаметилпропан-1,2-диаммоний дибромид  
**BTMAP-Fc** – 1,10-бис[3-(триметиламмоний)пропил]ферроцен дихлорид

### Соединения на основе диалкоксибензола

**DBBB** – 2,5-ди-трет-бутил-1,4-бис(2-метоксиэтокси)бензол  
**ANL-8** – 1,4-ди-трет-бутил-2-метокси-5-(2-метоксиэтокси)бензол  
**ANL-9** – 1,4-ди-трет-бутил-2-метокси-5-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)бензол  
**ANL-10** – 1,4-ди-трет-бутил-2,5-бис(2-(2-метоксиэтокси)этокси)бензол  
**DB** – 1,4-диметоксибензол  
**MDB** – 2-метил-1,4-диметоксибензол  
**26ddb** – 2,6-диметил-1,4-диметоксибензол  
**23ddb** – 2,3-диметил-1,4-диметоксибензол



**25DDB** – 2,5-диметил-1,4-диметоксибензол  
**DBMMB** – 2,5-ди-*трет*-бутил-1-метокси-4-[2'-метоксиэтокси]бензол

#### Соединения на основе виологена

**Виологен** – органическое соединение, соответствующее формуле  $(C_5H_4NR)_2^{n+}$

**Me-V** – диметил виологен

**Alk-V** – дигексил виологен

#### Соединения на основе фенотиазина

**PTZ** – фенотиазин

**C3-PTZ** – 10-пропил-10*H*-фенотиазин

**Me3-PTZ** – 3,7,10-триметил-10*H*-фенотиазин

**MEPT** – 10-(2-метоксиэтил)-10*H*-фенотиазин

**MEERT** – 10-(2-(2-метоксиэтокси)этил)-10*H*-фенотиазин

**DMeOMEERT** – 3,7-диметокси-10-(2-(2-метоксиэтокси)этил)-10*H*-фенотиазин

**B(MEEO)ERT** – 10-этил-3,7-бис(2-(2-метоксиэтокси)этокси)-10*H*-фенотиазин

#### Соединения на основе феназина

**HP** – 2-гидроксифеназин

**AHP** – 2-амино-3-гидроксифеназин

**BHPC** – бензо[а]гидроксифеназин-7/8-карбоновая кислота

**1,6-PFP** – 3,3'-(феназин-1,6-диил)дипропионовая кислота

**1,8-PFP** – 3,3'-(феназин-1,8-диил)дипропионовая кислота

**2,7-PFP** – 3,3'-(феназин-2,7-диил)дипропионовая кислота

**DHPS** – 7,8-дигидроксифеназин-2-сульфоновая кислота

**DHPC** – 7,8-дигидроксифеназин-2-карбоновая кислота

#### Соединения на основе антрахинона

**AQ** – антрахинон

**15D3GAQ** – 1,5-бис{2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]этокси}антрацен-9,10-дион

**AQ1** – 2-(2-метоксиэтокси)антрацен-9,10-дион

**AQ2** – 1-(2-метоксиэтокси)антрацен-9,10-дион

**AQ3** – 1,2-бис(2-метоксиэтокси)антрацен-9,10-дион

**AQ4** – 1,4-бис(2-метоксиэтокси)антрацен-9,10-дион

**Me-TEG-DAAQ** – 1,4-бис((2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этил)амино)антрацен-9,10-дион

**AQDS** – антрахинон-2,6-дисульфоновая кислота

**AQ-1,8-3E-OH** – 1,8-бис(2-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)этокси)антрацен-9,10-дион

**PEG3-AQ** – 1,8-бис(2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этокси)антрацен-9,10-дион

**2,6-DHAQ** – 2,6-дигидроксиантрахинон

**1,2-BDEAQ** – 4,4'-((9,10-антрахинон-1,2-диил)диокси)дибутират

**2,6-BDEAQ** – 4,4'-((9,10-антрахинон-2,6-диил)диокси)дибутират

**1,8-BDEAQ** – 4,4'-((9,10-антрахинон-2,6-диил)диокси)дибутират

**2,6-DPPEAQ** – ((9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,6-диил)бис(окси))бис(пропан-3,1-диил))бис(фосфоновая кислота)

#### Соединения на основе TEMPO и PTIO

**TEMPO** – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

**TEMPO-L** – 4-гидрокси-TEMPO

**PTIO** – 2-фенил-4,4,5,5-

тетраметилимидазолин-3-оксид-1-оксил

**TEMPTMA** – *N,N,N*-2,2,6,6-

гептаметилпиперидинил окси-4-аммоний хлорид

#### Другие соединения

**BTD** – 2,1,3-бензотиадиазол

**2DMA-NDI** – *N,N'*-

бис(диметиламинопропил)-2,6-

бис(диметиламино) нафталиндиимид

**2H-NDI** – *N,N'*-бис(диметиламинопропил)

нафталиндиимид

**NBS** – *N*-бромсукцинимид

## Список литературы

1. Rugolo J., Aziz M.J. Electricity storage for intermittent renewable sources // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, N. 5. – P. 7151–7160.
2. Energy Storage Grand Challenge Energy Storage Market Report 2020 // U.S. Dep. Energy. – 2020. – Technical report. – <https://www.energy.gov>
3. Sustainability Evaluation of Energy Storage Technologies // Institute for Sustainable Futures for the Australian Council of Learned Academies – 2017. – Technical report. – <https://acola.org>
4. Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2011. – V. 15, N. 3. – P. 1513–1524.
5. Khor A., Leung P., Mohamed M.R., Flox C., Xu Q., An L., Wills R.G.A., Morante J.R., Shah A.A. Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications // *Mater. Today Energy.* – 2018. – V. 8, N. 2018. – P. 80–108.
6. Suresh S., Kesavan T., Munaiah Y., Arulraj I., Dheenadayalan S., Ragupathy P. Zinc-bromine hybrid flow battery: Effect of zinc utilization and performance characteristics // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4, N. 71. – P. 37947–37953.
7. Wu M.C., Zhao T.S., Wei L., Jiang H.R., Zhang R.H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 384. – P. 232–239.
8. Zhang S., Guo W., Yang F., Zheng P., Qiao R., Li Z. Recent Progress in Polysulfide Redox-Flow Batteries // *Batter. Supercaps.* – 2019. – V. 2, N. 7. – P. 627–637.
9. Zhou H., Zhang H., Zhao P., Yi B. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51, N. 28. – P. 6304–6312.
10. Vanadium price, news and articles [Electronic resource]. URL: <https://www.vanadiumprice.com/> (accessed: 26.07.2022).
11. Sarkar J., Bhattacharyya S. Vanadium redox flow batteries: a technology review // *Arch. Thermodyn.* – 2012. – V. 33, N. 4. – P. 23–40.
12. Vanýsek P., Novák V. Redox flow batteries as the means for energy storage // *J. Energy Storage.* – 2017. – V. 13. – P. 435–441.
13. Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T., Fischer P. The Chemistry of Redox-Flow Batteries // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2015. – V. 54, N. 34. – P. 9776–9809.
14. Zhao Z., Zhang C., Li X. Opportunities and challenges of organic flow battery for electrochemical energy storage technology // *J. Energy Chem.* – 2022. – V. 67. – P. 621–639.

15. Chen R. Redox flow batteries for energy storage: Recent advances in using organic active materials // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2020. – V. 21. – P. 40–45.
16. Xia L., Huo W., Gao H., Zhang H., Chu F., Liu H., Tan Z. Intramolecular hydrogen bonds induced high solubility for efficient and stable anthraquinone based neutral aqueous organic redox flow batteries // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 498. – P. 229896.
17. Mirle C., Medabalmi V., Ramanujam K. Crossover-free hydroxy-substituted quinone anolyte and potassium ferrocyanide catholyte for aqueous alkaline organic redox flow battery // *Catal. Today.* – 2021. – V. 370. – P. 173–180.
18. Goulet M.A., Tong L., Pollack D.A., Tabor D.P., Odom S.A., Aspuru-Guzik A., Kwan E.E., Gordon R.G., Aziz M.J. Extending the lifetime of organic flow batteries via redox state management // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V. 141, N. 20. – P. 8014–8019.
19. Geysens P., Evers J., Dehaen W., Franssaer J., Binnemans K. Enhancing the solubility of 1,4-diaminoanthraquinones in electrolytes for organic redox flow batteries through molecular modification // *RSC Adv.* – 2020. – V. 10, N. 65. – P. 39601–39610.
20. Bauer S., Namyslo J.C., Kaufmann D.E., Turek T. Evaluation of Options and Limits of Aqueous All-Quinone-Based Organic Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – V. 167, N. 11. – P. 110522.
21. Permatasari A., Lee W., Kwon Y. Performance improvement by novel activation process effect of aqueous organic redox flow battery using Tiron and anthraquinone-2,7-disulfonic acid redox couple // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 383. – P. 123085
22. Lee W., Permatasari A., Kwon B.W., Kwon Y. Performance evaluation of aqueous organic redox flow battery using anthraquinone-2,7-disulfonic acid disodium salt and potassium iodide redox couple // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 358. – P. 1438–1445.
23. Hu B., Luo J., Hu M., Yuan B., Liu T.L. A pH-Neutral, Metal-Free Aqueous Organic Redox Flow Battery Employing an Ammonium Anthraquinone Anolyte // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2019. – V. 58, N. 46. – P. 16629–16636.
24. Lantz A.W., Shavalier S.A., Schroeder W., Rasmussen P.G. Evaluation of an Aqueous Biphenol-And Anthraquinone-Based Electrolyte Redox Flow Battery // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – V. 2, N. 11. – P. 7893–7902.
25. Wiberg C., Carney T.J., Brushett F., Ahlberg E., Wang E. Dimerization of 9,10-anthraquinone-2,7-Disulfonic acid (AQDS) // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 317. – P. 478–485.
26. Khataee A., Azevedo J., Dias P., Ivanou D., Dražević E., Bontien A., Mendes A. Integrated design of hematite and dye-sensitized solar cell for unbiased solar charging of an organic-inorganic redox flow battery // *Nano Energy.* – 2019. – V. 62. – P. 832–843.

27. Tong L., Goulet M.A., Tabor D.P., Kerr E.F., De Porcellinis D., Fell E.M., Aspuru-Guzik A., Gordon R.G., Aziz M.J. Molecular Engineering of an Alkaline Naphthoquinone Flow Battery // *ACS Energy Lett.* – 2019. – V. 4, N. 8. – P. 1880–1887.
28. Mazúr P., Charvát J., Mrlík J., Pociedič J., Akrman J., Kubáč L., Řeháková B., Kosek J. Evaluation of electrochemical stability of sulfonated anthraquinone-based acidic electrolyte for redox flow battery application // *Molecules.* – 2021. – V. 26, N. 9. – P. 2484.
29. Ji Y., Goulet M.A., Pollack D.A., Kwabi D.G., Jin S., De Porcellinis D., Kerr E.F., Gordon R.G., Aziz M.J. A Phosphonate-Functionalized Quinone Redox Flow Battery at Near-Neutral pH with Record Capacity Retention Rate // *Adv. Energy Mater.* – 2019. – V. 9. – P. 1900039.
30. Jin S., Jing Y., Kwabi D.G., Ji Y., Tong L., De Porcellinis D., Goulet M.A., Pollack D.A., Gordon R.G., Aziz M.J. A Water-Miscible Quinone Flow Battery with High Volumetric Capacity and Energy Density // *ACS Energy Lett.* – 2019. – V. 4, N. 6. – P. 1342–1348.
31. Liu Y., Lu S., Chen S., Wang H., Zhang J., Xiang Y. A Sustainable Redox Flow Battery with Alizarin-Based Aqueous Organic Electrolyte // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – V. 2, N. 4. – P. 2469–2474.
32. Xu Y., Zheng Y., Wang C., Chen Q. An all-organic aqueous battery powered by adsorbed quinone // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2019. – V. 11, N. 26. – P. 23222–23228.
33. 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. – V. 2, N. 9. – P. 1894–1906.
34. Khor C., Mohamed M.R., Feng C.K., Leung P.K. Electrochemical studies on alizarin red s as electrolyte for redox flow battery: A preliminary study // *Int. J. Eng. Technol.* – 2018. – V. 7, N. 4. – P. 375–377.
35. Jing Y., Fell E., Wu M., Jin S., Ji Y., Pollack D., Tang Z., Ding D., Bahari M., Goulet M.-A., Tsukamoto T., Gordon R., Aziz M. Anthraquinone Flow Battery Reactants with Nonhydrolyzable Water-Solubilizing Chains Introduced via a Generic Cross-Coupling Method // *ACS Energy Lett.* – 2021. – V. 7, N. 1. – P. 226-235.
36. Pahlevaninezhad M., Leung P., Velasco P.Q., Pahlevani M., Walsh F.C., Roberts E.P.L., Ponce de León C. A nonaqueous organic redox flow battery using multi-electron quinone molecules // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 500. – P. 229942.
37. Zhu Y., Li Y., Qian Y., Zhang L., Ye J., Zhang X., Zhao Y. Anthraquinone-based anode material for aqueous redox flow batteries operating in nondemanding atmosphere // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 501. – P. 229984.

38. Lima A., Pereira R.C., Azevedo J., Mendes A., Sérgio Seixas de Melo J. On the path to aqueous organic redox flow batteries: Alizarin red S alkaline electrolyte. Performance evaluation and photochemical studies // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 336. – P. 116364.
39. Guiheneuf S., Lê A., Godet-Bar T., Chancelier L., Fontmorin J.M., Floner D., Geneste F. Behaviour of 3,4-Dihydroxy-9,10-Anthraquinone-2-Sulfonic Acid in Alkaline Medium: Towards a Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery // *ChemElectroChem.* – 2021. – V. 8, N. 13. – P. 2526–2533.
40. Geysens P., Li Y., Vankelecom I., Franssaer J., Binnemans K. Highly soluble 1,4-diaminoanthraquinone derivative for nonaqueous symmetric redox flow batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2020. – V. 8, N. 9. – P. 3832–3843.
41. Lee W., Park G., Kim Y., Chang D., Kwon Y. Nine watt – Level aqueous organic redox flow battery stack using anthraquinone and vanadium as redox couple // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 398. – P. 125610.
42. Lai Y.Y., Li X., Liu K., Tung W.Y., Cheng C.F., Zhu Y. Stable Low-Cost Organic Dye Anolyte for Aqueous Organic Redox Flow Battery // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – V. 3, N. 3. – P. 2290–2295.
43. Xu J., Pang S., Wang X., Wang P., Ji Y. Ultrastable aqueous phenazine flow batteries with high capacity operated at elevated temperatures // *Joule.* – 2021. – V. 5, N. 9. – P. 2437–2449.
44. Wellala N.P.N., Hollas A., Duanmu K., Murugesan V., Zhang X., Feng R., Shao Y., Wang W. Decomposition pathways and mitigation strategies for highly-stable hydroxyphenazine flow battery anolytes // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – V. 9, N. 38. – P. 21918–21928.
45. Hollas A., Wei X., Murugesan V., Nie Z., Li B., Reed D., Liu J., Sprenkle V., Wang W. A biomimetic high-capacity phenazine-based anolyte for aqueous organic redox flow batteries // *Nat. Energy.* – 2018. – V. 3, N. 6. – P. 508–514.
46. Pang S., Wang X., Wang P., Ji Y. Biomimetic Amino Acid Functionalized Phenazine Flow Batteries with Long Lifetime at Near-Neutral pH // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2021. – V. 60, N. 10. – P. 5289–5298.
47. Wang C., Li X., Yu B., Wang Y., Yang Z., Wang H., Lin H., Ma J., Li G., Jin Z. Molecular Design of Fused-Ring Phenazine Derivatives for Long-Cycling Alkaline Redox Flow Batteries // *ACS Energy Lett.* – 2020. – V. 5, N. 2. – P. 411–417.
48. Chai J., Lashgari A., Cao Z., Williams C.K., Wang X., Dong J., Jiang J. PEGylation-Enabled Extended Cyclability of a Non-aqueous Redox Flow Battery // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 12, N. 13. – P. 15262–15270.

49. Shrestha A., Hendriks K.H., Sigman M.S., Minter S.D., Sanford M.S. Realization of an Asymmetric Non-Aqueous Redox Flow Battery through Molecular Design to Minimize Active Species Crossover and Decomposition // *Chem. - A Eur. J.* – 2020. – V. 26, N. 24. – P. 5369–5373.
50. Luo J., Wu W., Debruler C., Hu B., Hu M., Liu T.L. A 1.51 v pH neutral redox flow battery towards scalable energy storage // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – V. 7, N. 15. – P. 9130–9136.
51. Liu S., Zhou M., Ma T., Liu J., Zhang Q., Tao Z., Liang J. A symmetric aqueous redox flow battery based on viologen derivative // *Chinese Chem. Lett.* – 2020. – V. 31, N. 6. – P. 1690–1693.
52. Hu B., Liu T.L. Two electron utilization of methyl viologen anolyte in nonaqueous organic redox flow battery // *J. Energy Chem.* – 2018. – V. 27, N. 5. – P. 1326–1332.
53. Hu B., Seefeldt C., Debruler C., Liu T.L. Boosting the energy efficiency and power performance of neutral aqueous organic redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5, N. 42. – P. 22137–22145.
54. Yu X., Manthiram A. A strategically managed rechargeable battery system with a neutral methyl viologen anolyte and an acidic air-cathode enabled by a mediator-ion solid electrolyte // *Sustain. Energy Fuels.* – 2018. – V. 2, N. 7. – P. 1452–1457.
55. Chen C., Zhang S., Zhu Y., Qian Y., Niu Z., Ye J., Zhao Y., Zhang X. Pyridyl group design in viologens for anolyte materials in organic redox flow batteries // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8, N. 34. – P. 18762–18770.
56. Luo J., Hu B., Debruler C., Liu T.L. A  $\pi$ -Conjugation Extended Viologen as a Two-Electron Storage Anolyte for Total Organic Aqueous Redox Flow Batteries // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2018. – V. 57, N. 1. – P. 231–235.
57. Montoto E.C., Nagarjuna G., Moore J.S., Rodríguez-López J. Redox Active Polymers for Non-Aqueous Redox Flow Batteries: Validation of the Size-Exclusion Approach // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164, N. 7. – P. A1688–A1694.
58. Janoschka T., Martin N., Hager M.D., Schubert U.S. An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System // *Angew. Chemie.* – 2016. – V. 55, N. 46. – P. 14427–14430.
59. Beh E.S., De Porcellinis D., Gracia R.L., Xia K.T., Gordon R.G., Aziz M.J. A neutral pH aqueous organic- organometallic redox flow battery with extremely high capacity retention // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2, N. 3. – P. 639–644.
60. Janoschka T., Friebe C., Hager M.D., Martin N., Schubert U.S. An Approach Toward Replacing Vanadium: A Single Organic Molecule for the Anode and Cathode of an Aqueous Redox-Flow Battery // *ChemistryOpen.* – 2017. – V. 6, N. 2. – P. 216–220.

61. Liu Y.Y., Goulet M.A., Tong L., Liu Y.Y., Ji Y., Wu L., Gordon R.G., Aziz M.J., Yang Z., Xu T. A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical // *Chem.* – 2019. – V. 5, N. 7. – P. 1861–1870.
62. Doris S.E., Ward A.L., Baskin A., Frischmann P.D., Gavvalapalli N., Chénard E., Sevov C.S., Prendergast D., Moore J.S., Helms B.A. Macromolecular Design Strategies for Preventing Active-Material Crossover in Non-Aqueous All-Organic Redox-Flow Batteries // *Angew. Chemie.* – 2017. – V. 129, N. 6. – P. 1617–1621.
63. DeBruler C., Hu B., Moss J., Liu X., Luo J., Sun Y., Liu T.L. Designer Two-Electron Storage Viologen Anolyte Materials for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries // *Chem.* – 2017. – V. 3, N. 6. – P. 961–978.
64. Debruler C., Hu B., Moss J., Luo J., Liu T.L. A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage // *ACS Energy Lett.* – 2018. – V. 3, N. 3. – P. 663–668.
65. Liu Y., Li Y., Zuo P., Chen Q., Tang G., Sun P., Yang Z., Xu T. Screening Viologen Derivatives for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries // *ChemSusChem.* – 2020. – V. 13, N. 9. – P. 2245–2249.
66. Wei X., Cosimbescu L., Xu W., Hu J.Z., Vijayakumar M., Feng J., Hu M.Y., Deng X., Xiao J., Liu J., Sprenkle V., Wang W. Towards high-performance nonaqueous redox flow electrolyte via ionic modification of active species // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, N. 1. – P. 1400678.
67. Zhu Y., Yang F., Niu Z., Wu H., He Y., Zhu H., Ye J., Zhao Y., Zhang X. Enhanced cyclability of organic redox flow batteries enabled by an artificial bipolar molecule in neutral aqueous electrolyte // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 417. – P. 83–89.
68. Hu B., DeBruler C., Rhodes Z., Liu T.L. Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139, N. 3. – P. 1207–1214.
69. Kosswattaarachchi A.M., Cook T.R. Concentration-dependent charge-discharge characteristics of non-aqueous redox flow battery electrolyte combinations // *Electrochim. Acta.* – 2018. – V. 261. – P. 296–306.
70. Milton M., Cheng Q., Yang Y., Nuckolls C., Hernández Sánchez R., Sisto T.J. Molecular Materials for Nonaqueous Flow Batteries with a High Coulombic Efficiency and Stable Cycling // *Nano Lett.* – 2017. – V. 17, N. 12. – P. 7859–7863.
71. Xing X., Liu Q., Xu W., Liang W., Liu J., Wang B., Lemmon J.P. All-Liquid Electroactive Materials for High Energy Density Organic Flow Battery // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – V. 2, N. 4. – P. 2364–2369.



72. Huo Y., Xing X., Zhang C., Wang X., Li Y. An all organic redox flow battery with high cell voltage // *RSC Adv.* – 2019. – V. 9, N. 23. – P. 13128–13132.
73. Kaur A.P., Holubowitch N.E., Ergun S., Elliott C.F., Odom S.A. A Highly Soluble Organic Catholyte for Non-Aqueous Redox Flow Batteries // *Energy Technol.* – 2015. – V. 3, N. 5. – P. 476–480.
74. Baran M.J., Braten M.N., Montoto E.C., Gossage Z.T., Ma L., Chénard E., Moore J.S., Rodríguez-López J., Helms B.A. Designing Redox-Active Oligomers for Crossover-Free, Nonaqueous Redox-Flow Batteries with High Volumetric Energy Density // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30, N. 11. – P. 3861–3866.
75. Wang X., Xing X., Huo Y., Zhao Y., Li Y., Chen H. Study of tetraethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as a supporting electrolyte for an all-organic redox flow battery using Benzophenone and 1,4-di-tert-butyl-2,5-dimethoxybenzene as active species // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13, N. 7. – P. 6676–6683.
76. Wang X., Xing X., Huo Y., Zhao Y., Li Y. A systematic study of the co-solvent effect for an all-organic redox flow battery // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8, N. 43. – P. 24422–24427.
77. Ding Y., Zhang C., Zhang L., Zhou Y., Yu G. Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries // *Chem. Soc. Rev.* – 2018. – V. 47, N. 1. – P. 69–103.
78. Su L., Ferrandon M., Barton J.L., Upia de la Rosa N., Vaughey J.T., Brushett F.R. An investigation of 2,5-di-tertbutyl-1,4-bis(methoxyethoxy)benzene in ether-based electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2017. – V. 246. – P. 251–258.
79. Huang J., Su L., Kowalski J.A., Barton J.L., Ferrandon M., Burrell A.K., Brushett F.R., Zhang L. A subtractive approach to molecular engineering of dimethoxybenzene-based redox materials for non-aqueous flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3, N. 29. – P. 14971–14976.
80. Sharma S., Rathod S., Prakash Yadav S., Chakraborty A., Shukla A.K., Aetukuri N., Patil S. Electrochemical Evaluation of Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Nonaqueous Redox Flow Batteries // *Chem. - A Eur. J.* – 2021. – V. 27, N. 47. – P. 12172–12180.
81. Kowalski J.A., Neyhouse B.J., Brushett F.R. The impact of bulk electrolysis cycling conditions on the perceived stability of redox active materials // *Electrochem. commun.* – 2020. – V. 111. – P. 106625.
82. Wei X., Pan W., Duan W., Hollas A., Yang Z., Li B., Nie Z., Liu J., Reed D., Wang W., Sprenkle V. Materials and Systems for Organic Redox Flow Batteries: Status and Challenges // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2, N. 9. – P. 2187–2204.

83. Chang Z., Henkensmeier D., Chen R. One-Step Cationic Grafting of 4-Hydroxy-TEMPO and its Application in a Hybrid Redox Flow Battery with a Crosslinked PBI Membrane // *ChemSusChem*. – 2017. – V. 10, N. 16. – P. 3193–3197.
84. Liu T., Wei X., Nie Z., Sprenkle V., Wang W. A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte // *Adv. Energy Mater.* – 2016. – V. 6, N. 3. – P. 1501449.
85. Milshtein J.D., Barton J.L., Darling R.M., Brushett F.R. 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl as a model organic redox active compound for nonaqueous flow batteries // *J. Power Sources*. – 2016. – V. 327. – P. 151–159.
86. Park S.K., Shim J., Yang J.H., Shin K.H., Jin C.S., Lee B.S., Lee Y.S., Jeon J.D. Electrochemical properties of a non-aqueous redox battery with all-organic redox couples // *Electrochem. commun.* – 2015. – V. 59. – P. 68–71.
87. Takechi K., Kato Y., Hase Y. A highly concentrated catholyte based on a solvate ionic liquid for rechargeable flow batteries // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27, N. 15. – P. 2501–2506.
88. Wei X., Xu W., Vijayakumar M., Cosimbescu L., Liu T., Sprenkle V., Wang W. TEMPO-based catholyte for high-energy density nonaqueous redox flow batteries // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26, N. 45. – P. 7649–7653.
89. Liu B., Tang C.W., Jiang H., Jia G., Zhao T. Carboxyl-functionalized Tempo catholyte enabling high-cycling-stability and high-energy-density aqueous organic redox flow batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2021. – V. 9, N. 18. – P. 6258–6265.
90. Huang Z., Kay C.W.M., Kuttich B., Rauber D., Kraus T., Li H., Kim S., Chen R. An “interaction-mediating” strategy towards enhanced solubility and redox properties of organics for aqueous flow batteries // *Nano Energy*. – 2020. – V. 69. – P. 104464.
91. Wylie L., Blesch T., Freeman R., Hatakeyama-Sato K., Oyaizu K., Yoshizawa-Fujita M., Izgorodina E.I. Reversible Reduction of the TEMPO Radical: One Step Closer to an All-Organic Redox Flow Battery // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2020. – V. 8, N. 49. – P. 17988–17996.
92. Hu P., Lan H., Wang X., Yang Y., Liu X., Wang H., Guo L. Renewable-lawsone-based sustainable and high-voltage aqueous flow battery // *Energy Storage Mater.* – 2019. – V. 19. – P. 62–68.
93. Ok B., Na W., Kwon T.H., Kwon Y.W., Cho S., Hong S.M., Lee A.S., Lee J.H., Koo C.M. Understanding the enhanced electrochemical performance of TEMPO derivatives in non-aqueous lithium ion redox flow batteries // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2019. – V. 80. – P. 545–550.

94. Chang Z., Henkensmeier D., Chen R. Shifting redox potential of nitroxyl radical by introducing an imidazolium substituent and its use in aqueous flow batteries // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 418. – P. 11–16.
95. Winsberg J., Stolze C., Schwenke A., Muench S., Hager M.D., Schubert U.S. Aqueous 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-N-oxyl Catholytes for a High-Capacity and High Current Density Oxygen-Insensitive Hybrid-Flow Battery // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2, N. 2. – P. 411–416.
96. Robinson S.G., Yan Y., Hendriks K.H., Sanford M.S., Sigman M.S. Developing a predictive solubility model for monomeric and oligomeric cyclopropenium-based flow battery catholytes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141, N. 26. – P. 10171–10176.
97. Yan Y., Robinson S.G., Sigman M.S., Sanford M.S. Mechanism-Based Design of a High-Potential Catholyte Enables a 3.2 v All-Organic Nonaqueous Redox Flow Battery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141, N. 38. – P. 15301–15306.
98. Hendriks K.H., Robinson S.G., Braten M.N., Sevov C.S., Helms B.A., Sigman M.S., Minter S.D., Sanford M.S. High-Performance Oligomeric Catholytes for Effective Macromolecular Separation in Nonaqueous Redox Flow Batteries // *ACS Cent. Sci.* – 2018. – V. 4, N. 2. – P. 189–196.
99. Sevov C.S., Samaroo S.K., Sanford M.S. Cyclopropenium Salts as Cyclable, High-Potential Catholytes in Nonaqueous Media // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7, N. 5. – P. 1602027.
100. Ji W., Huang H., Zhang X., Zheng D., Ding T., Lambert T.H., Qu D. A redox-active organic salt for safer Na-ion batteries // *Nano Energy.* – 2020. – V. 72. – P. 104705.
101. Turner N.A., Freeman M.B., Pratt H.D., Crockett A.E., Jones D.S., Anstey M.R., Anderson T.M., Bejger C.M. Desymmetrized hexasubstituted [3]radialene anions as aqueous organic catholytes for redox flow batteries // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56, N. 18. – P. 2739–2742.
102. Odom S.A., Kaur A.P., Casselman M.D., Attanayake N.H., Anthony J., Brushett F.R. Doubling up: Increasing Charge Storage in Organic Donors and Acceptors for Non-Aqueous Redox Flow Batteries // *ECS Trans.* – 2017. – V. 77, N. 11. – P. 145–151.
103. Milshtein J.D., Kaur A.P., Casselman M.D., Kowalski J.A., Modekrutti S., Zhang P.L., Harsha Attanayake N., Elliott C.F., Parkin S.R., Risko C., Brushett F.R., Odom S.A. High current density, long duration cycling of soluble organic active species for non-aqueous redox flow batteries // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9, N. 11. – P. 3531–3543.
104. Kowalski J.A., Casselman M.D., Kaur A.P., Milshtein J.D., Elliott C.F., Modekrutti S., Attanayake N.H., Zhang N., Parkin S.R., Risko C., Brushett F.R., Odom S.A. A stable two-electron-donating phenothiazine for application in nonaqueous redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5, N. 46. – P. 24371–24379.

105. Zhang C., Niu Z., Peng S., Ding Y., Zhang L., Guo X., Zhao Y., Yu G. Phenothiazine-Based Organic Catholyte for High-Capacity and Long-Life Aqueous Redox Flow Batteries // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31, N. 24. – P. 1901052.
106. Attanayake N.H., Liang Z., Wang Y., Kaur A.P., Parkin S.R., Mobley J.K., Ewoldt R.H., Landon J., Odom S.A. Dual function organic active materials for nonaqueous redox flow batteries // *Mater. Adv.* – 2021. – V. 2, N. 4. – P. 1390–1401.
107. Wang X., Chai J., Lashgari A., Jiang J.J. Azobenzene-Based Low-Potential Anolyte for Nonaqueous Organic Redox Flow Batteries // *ChemElectroChem.* – 2021. – V. 8, N. 1. – P. 83–89.
108. Li M., Agarwal G., Shkrob I.A., Vanderlinden R.T., Case J., Prater M., Rhodes Z., Assary R.S., Minter S.D. Critical role of structural order in bipolar redox-active molecules for organic redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – V. 9, N. 41. – P. 23563–23573.
109. Chai J., Lashgari A., Wang X., Williams C.K., Jiang J. All-PEGylated redox-active metal-free organic molecules in non-aqueous redox flow battery // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – V. 8, N. 31. – P. 15715–15724.
110. Huang J., Yang Z., Vijayakumar M., Duan W., Hollas A., Pan B., Wang W., Wei X., Zhang L. A Two-Electron Storage Nonaqueous Organic Redox Flow Battery // *Adv. Sustain. Syst.* – 2018. – V. 2, N. 3. – P. 1700131.
111. Attanayake N.H., Kowalski J.A., Greco K. V., Casselman M.D., Milshtein J.D., Chapman S.J., Parkin S.R., Brushett F.R., Odom S.A. Tailoring Two-Electron-Donating Phenothiazines to Enable High-Concentration Redox Electrolytes for Use in Nonaqueous Redox Flow Batteries // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31, N. 12. – P. 4353–4363.
112. Chen H., Zhou Y., Lu Y.C. Lithium-Organic Nanocomposite Suspension for High-Energy-Density Redox Flow Batteries // *ACS Energy Lett.* – 2018. – V. 3, N. 8. – P. 1991–1997.
113. Xing X., Liu Q., Li J., Han Z., Wang B., Lemmon J.P. A nonaqueous all organic semisolid flow battery // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55, N. 94. – P. 14214–14217.
114. Larcher D., Tarascon J.M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage // *Nat. Chem.* – 2014. – V. 7. – P. 19–29.
115. Zhao Y., Ding Y., Li Y., Peng L., Byon H.R., Goodenough J.B., Yu G. A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44, N. 22. – P. 7968–7996.
116. Luo X., Wang J., Dooner M., Clarke J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation // *Appl. Energy.* – 2015. – V. 137. – P. 511–536.

117. Alotto P., Guarnieri M., Moro F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2014. – V. 29. – P. 325–335.
118. Mongird K., Viswanathan V., Alam J., Vartanian C., Sprenkle V., Baxter R. 2020 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment // Pacific Northwest National Laboratory, Mustang Prairie Energy – 2020. – Technical report. – <https://www.pnnl.gov>
119. Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2017. – V. 56, N. 3. – P. 686–711.
120. Luo J., Hu B., Hu M., Zhao Y., Liu T.L. Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage // *ACS Energy Lett.* – 2019. – V. 4, N. 9. – P. 2220–2240.
121. Badwal S.P.S., Giddey S.S., Munnings C., Bhatt A.I., Hollenkamp A.F. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies // *Front. Chem.* – 2014. – V. 2. – P. 79.
122. Arenas L.F., Ponce de León C., Walsh F.C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage // *J. Energy Storage.* – 2017. – V. 11. – P. 119–153.
123. Maddukuri S., Malka D., Chae M.S., Elias Y., Luski S., Aurbach D. On the challenge of large energy storage by electrochemical devices // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 354. – P. 136771.
124. Zeng Y.K., Zhao T.S., An L., Zhou X.L., Wei L. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 300. – P. 438–443.
125. Zeng Y.K., Zhao T.S., Zhou X.L., Wei L., Jiang H.R. A low-cost iron-cadmium redox flow battery for large-scale energy storage // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 330. – P. 55–60.
126. Gong K., Ma X., Conforti K.M., Kuttler K.J., Grunewald J.B., Yeager K.L., Bazant M.Z., Gu S., Yan Y. A zinc-iron redox-flow battery under \$100 per kW h of system capital cost // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – V. 8, N. 10. – P. 2941–2945.
127. Yuan Z., Duan Y., Liu T., Zhang H., Li X. Toward a Low-Cost Alkaline Zinc-Iron Flow Battery with a Polybenzimidazole Custom Membrane for Stationary Energy Storage // *iScience.* – 2018. – V. 3. – P. 40–49.
128. Cheng J., Zhang L., Yang Y.S., Wen Y.H., Cao G.P., Wang X.D. Preliminary study of single flow zinc-nickel battery // *Electrochem. commun.* – 2007. – V. 9, N. 11. – P. 2639–2642.
129. Leung P., Li X., Ponce De León C., Berlouis L., Low C.T.J., Walsh F.C. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2, N. 27. – P. 10125–10156.

130. Sánchez-Díez E., Ventosa E., Guarnieri M., Trovò A., Flox C., Marcilla R., Soavi F., Mazur P., Aranzabe E., Ferret R. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage // *J. Power Sources*. – 2021. – V. 481. – P. 228804.
131. Wu Q., Lv Y., Lin L., Zhang X., Liu Y., Zhou X. An improved thin-film electrode for vanadium redox flow batteries enabled by a dual layered structure // *J. Power Sources*. – 2019. – V. 410–411. – P. 152–161.
132. Hu B., Luo J., DeBruler C., Hu M., Wu W., Liu T.L. Redox-Active Inorganic Materials for Redox Flow Batteries // *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* – 2022. – DOI: [10.1002/9781119951438.eibc2679](https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2679).
133. Oh S., Myung S., Yoon C.S., Lu J., Hassoun J., Scrosati B., Amine K., Sun Y. Advanced Na[Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.25</sub>]O<sub>2</sub>/C-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sodium-Ion Batteries Using EMS Electrolyte for Energy Storage // *Nano Lett.* – 2014. – V. 14, N. 3. – P. 1620–1626.
134. Archana K.S., Suresh S., Ragupathy P., Ulaganathan M. Investigations on new Fe–Mn redox couple based aqueous redox flow battery // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 345. – P. 136245.
135. Zhang H., Lu W., Li X. Progress and Perspectives of Flow Battery Technologies // *Electrochem. Energy Rev.* – 2019. – V. 2, N. 3. – P. 492–506.
136. Lourenssen K., Williams J., Ahmadpour F., Clemmer R., Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review // *J. Energy Storage*. – 2019. – V. 25. – P. 100844.
137. Parasuraman A., Lim T.M., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 101. – P. 27–40.
138. Kazacos M., Cheng M., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20, N. 3. – P. 463–467.
139. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions // *J. Power Sources*. – 1998. – V. 72, N. 2. – P. 105–110.
140. Rahman F., Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 189, N. 2. – P. 1212–1219.
141. Domingo J.L. Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity // *Reprod. Toxicol.* – 1996. – V. 10, N. 3. – P. 175–182.
142. Kear G., Shah A.A., Walsh F.C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // *Int. J. Energy Res.* – 2012. – V. 36, N. 11. – P. 1105–1120.

143. Adith R.V., Naresh R. pandiyan, Mariyappan K., Ulaganathan M., Ragupathy P. An optimistic approach on flow rate and supporting electrolyte for enhancing the performance characteristics of Zn-Br<sub>2</sub> redox flow battery // *Electrochim. Acta.* – 2021. – V. 388. – P. 138451.
144. Xiang H.X., Tan A.D., Piao J.H., Fu Z.Y., Liang Z.X. Efficient Nitrogen-Doped Carbon for Zinc–Bromine Flow Battery // *Small.* – 2019. – V. 15, N. 24. – P. 1901848.
145. Venkatesan N., Archana K.S., Suresh S., Aswathy R., Ulaganthan M., Periasamy P., Ragupathy P. Boron-Doped Graphene as Efficient Electrocatalyst for Zinc-Bromine Redox Flow Batteries // *ChemElectroChem.* – 2019. – V. 6, N. 4. – P. 1107–1114.
146. Munaiah Y., Suresh S., Dheenadayalan S., Pillai V.K., Ragupathy P. Comparative Electrocatalytic performance of single-walled and multiwalled carbon nanotubes for zinc bromine redox flow batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, N. 27. – P. 14795–14804.
147. Wang C., Li X., Xi X., Zhou W., Lai Q., Zhang H. Bimodal highly ordered mesostructure carbon with high activity for Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> redox couple in bromine based batteries // *Nano Energy.* – 2016. – V. 21. – P. 217–227.
148. Zhang L., Zhang H., Lai Q., Li X., Cheng Y. Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 227. – P. 41–47.
149. Kim R., Kim H.G., Doo G., Choi C., Kim S., Lee J.H., Heo J., Jung H.Y., Kim H.T. Ultrathin Nafion-filled porous membrane for zinc/bromine redox flow batteries // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 10503.
150. Wu M., Zhao T., Zhang R., Jiang H., Wei L. A Zinc–Bromine Flow Battery with Improved Design of Cell Structure and Electrodes // *Energy Technol.* – 2018. – V. 6, N. 2. – P. 333–339.
151. Thaller L.H. Electrically rechargeable redox flow cell // US Patent 3996064A. – 1976.
152. Wang W., Luo Q., Li B., Wei X., Li L., Yang Z. Recent progress in redox flow battery research and development // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, N. 8. – P. 970–986.
153. Hruska L.W., Savinell R.F. Investigation of Factors Affecting Performance of the Iron-Redox Battery // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – V. 128, N. 1. – P. 18–25.
154. Noh C., Shin M., Kwon Y. A strategy for lowering cross-contamination of aqueous redox flow batteries using metal-ligand complexes as redox couple // *J. Power Sources.* – 2022. – V. 520. – P. 230810.
155. Gong K., Xu F., Grunewald J.B., Ma X., Zhao Y., Gu S., Yan Y. All-Soluble All-Iron Aqueous Redox-Flow Battery // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1, N. 1. – P. 89–93.
156. Duduta M., Ho B., Wood V.C., Limthongkul P., Brunini V.E., Carter W.C., Chiang Y.M. Semi-solid lithium rechargeable flow battery // *Adv. Energy Mater.* – 2011. – V. 1, N. 4. – P. 511–516.

157. Li Z., Smith K.C., Dong Y., Baram N., Fan F.Y., Xie J., Limthongkul P., Carter W.C., Chiang Y.M. Aqueous semi-solid flow cell: Demonstration and analysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15, N. 38. – P. 15833–15839.
158. Lu Y., Goodenough J.B., Kim Y. Aqueous cathode for next-generation alkali-ion batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N. 15. – P. 5756–5759.
159. Lu Y., Goodenough J.B. Rechargeable alkali-ion cathode-flow battery // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21, N. 27. – P. 10113–10117.
160. Wang Y., Wang Y., Zhou H. A Li-liquid cathode battery based on a hybrid electrolyte // *ChemSusChem.* – 2011. – V. 4, N. 8. – P. 1087–1090.
161. Zhao Y., Byon H.R. High-Performance Lithium-Iodine Flow Battery. – 2013. – V. 3, N. 12. – P. 1630–1635.
162. Robb B.H., Farrell J.M., Marshak M.P. Chelated Chromium Electrolyte Enabling High-Voltage Aqueous Flow Batteries // *Joule.* – 2019. – V. 3, N. 10. – P. 2503–2512.
163. Li X., Gao P., Lai Y., Bazak J.D., Hollas A., Lin H., Murugesan V., Zhang S., Cheng C., Tung W., Lai Y., Feng R., Wang J., Wang C., Wang W., Zhu Y. Symmetry-breaking design of an organic iron complex catholyte for a long cyclability aqueous organic redox flow battery // *Nat. Energy.* – 2021. – V. 6, N. 9. – P. 873–881.
164. Shin M., Noh C., Kwon Y. Stability enhancement for all-iron aqueous redox flow battery using iron-3-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropanesulfonic acid complex and ferrocyanide as redox couple // *Int. J. Energy Res.* – 2021. – V. 46, N. 9. – P. 6866–6875.
165. Noh C., Chung Y., Kwon Y. Optimization of iron and cobalt based organometallic redox couples for long-term stable operation of aqueous organometallic redox flow batteries // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 495. – P. 229799.
166. Noh C., Chung Y., Kwon Y. Highly stable aqueous organometallic redox flow batteries using cobalt triisopropanolamine and iron triisopropanolamine complexes // *Chem. Eng. J.* – 2021. – V. 405. – P. 126966.
167. Hogue R.W., Toghiani K.E. Metal coordination complexes in nonaqueous redox flow batteries // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2019. – V. 18. – P. 37–45.
168. Liu Q., Sleightholme A.E.S., Shinkle A.A., Li Y., Thompson L.T. Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries // *Electrochem. commun.* – 2009. – V. 11, N. 12. – P. 2312–2315.
169. Herr T., Noack J., Fischer P., Tübke J. 1,3-Dioxolane, tetrahydrofuran, acetylacetone and dimethyl sulfoxide as solvents for non-aqueous vanadium acetylacetonate redox-flow-batteries // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 113. – P. 127–133.



170. Shinkle A.A., Pomaville T.J., Sleightholme A.E.S., Thompson L.T., Monroe C.W. Solvents and supporting electrolytes for vanadium acetylacetonate flow batteries // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 248. – P. 1299–1305.
171. Escalante-García I.L., Wainright J.S., Thompson L.T., Savinell R.F. Performance of a Non-Aqueous Vanadium Acetylacetonate Prototype Redox Flow Battery: Examination of Separators and Capacity Decay // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162, N. 3. – P. A363–A372.
172. Shamie J.S., Liu C., Shaw L.L., Sprenkle V.L. New Mechanism for the Reduction of Vanadyl Acetylacetonate to Vanadium Acetylacetonate for Room Temperature Flow Batteries // *ChemSusChem.* – 2017. – V. 10, N. 3. – P. 533–540.
173. Liu Q., Shinkle A.A., Li Y., Monroe C.W., Thompson L.T., Sleightholme A.E.S. Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries // *Electrochem. commun.* – 2010. – V. 12, N. 11. – P. 1634–1637.
174. Bamgbopa M.O., Shao-Horn Y., Almheiri S. The potential of non-aqueous redox flow batteries as fast-charging capable energy storage solutions: Demonstration with an iron-chromium acetylacetonate chemistry // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – V. 5, N. 26. – P. 13457–13468.
175. Suttill J.A., Kucharyson J.F., Escalante-Garcia I.L., Cabrera P.J., James B.R., Savinell R.F., Sanford M.S., Thompson L.T. Metal acetylacetonate complexes for high energy density non-aqueous redox flow batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 3, N. 15. – P. 7929–7938.
176. Sleightholme A.E.S., Shinkle A.A., Liu Q., Li Y., Monroe C.W., Thompson L.T. Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, N. 13. – P. 5742–5745.
177. Chakrabarti M.H., Dryfe R.A.W., Roberts E.P.L. Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52, N. 5. – P. 2189–2195.
178. Mun J., Lee M.J., Park J.W., Oh D.J., Lee D.Y., Doo S.G. Non-aqueous redox flow batteries with nickel and iron tris(2,2'-bipyridine) complex electrolyte // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2012. – V. 15, N. 6. – P. 80–83.
179. Cabrera P.J., Yang X., Suttill J.A., Hawthorne K.L., Brooner R.E.M., Sanford M.S., Thompson L.T. Complexes containing redox noninnocent ligands for symmetric, multielectron transfer nonaqueous redox flow batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V. 119, N. 28. – P. 15882–15889.
180. Xing X., Zhao Y., Li Y. A non-aqueous redox flow battery based on tris(1,10-phenanthroline) complexes of iron(II) and cobalt(II) // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 293. – P. 778–783.
181. Xing X., Zhang D., Li Y. A non-aqueous all-cobalt redox flow battery using 1,10-phenanthrolinecobalt(II) hexafluorophosphate as active species // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 279. – P. 205–209.

182. Meda L., Oldani F., Tozzola G., Caramori S., Benazzi E., Cristino V., Bignozzi C.A. Searching for new redox-complexes in organic flow batteries // *Solid State Ionics*. – 2018. – V. 317. – P. 142–148.
183. Armstrong C.G., Toghiani K.E. Cobalt(II) complexes with azole-pyridine type ligands for non-aqueous redox-flow batteries: Tunable electrochemistry via structural modification // *J. Power Sources*. – 2017. – V. 349. – P. 121–129.
184. Sevov C.S., Fisher S.L., Thompson L.T., Sanford M.S. Mechanism-Based Development of a Low-Potential, Soluble, and Cyclable Multielectron Anolyte for Nonaqueous Redox Flow Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138, N. 47. – P. 15378–15384.
185. Kim H.S., Yoon T., Jang J., Mun J., Park H., Ryu J.H., Oh S.M. A tetradentate Ni(II) complex cation as a single redox couple for non-aqueous flow batteries // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 283. – P. 300–304.
186. Hwang S., Kim H., Ryu J.H., Oh S.M. Ni(II)-chelated thio-crown complex as a single redox couple for non-aqueous flow batteries // *Electrochem. commun.* – 2017. – V. 85. – P. 36–39.
187. Sharma S., Andrade G.A., Maurya S., Popov I.A., Batista E.R., Davis B.L., Mukundan R., Smythe N.C., Tondreau A.M., Yang P., Gordon J.C. Iron-iminopyridine complexes as charge carriers for non-aqueous redox flow battery applications // *Energy Storage Mater.* – 2021. – V. 37. – P. 576–586.
188. Leung P., Shah A.A., Sanz L., Flox C., Morante J.R., Xu Q., Mohamed M.R., Ponce de León C., Walsh F.C. Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review // *J. Power Sources*. – 2017. – V. 360. – P. 243–283.
189. Li Z., Lu Y.C. Redox Flow Batteries: Want More Electrons? Go Organic! // *Chem.* – 2018. – V. 4, N. 9. – P. 2020–2021.
190. Huang Y., Gu S., Yan Y., Li S.F. Nonaqueous redox-flow batteries: features, challenges, and prospects // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2015. – V. 8. – P. 105–113.
191. Duan W., Vemuri R.S., Milshtein J.D., Laramie S., Dmello R.D., Huang J., Zhang L., Hu D., Vijayakumar M., Wang W., Liu J., Darling R.M., Thompson L., Smith K., Moore J.S., Brushett F.R., Wei X. A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR // *J. Mater. Chem. A*. – 2016. – V. 4, N. 15. – P. 5448–5456.
192. Sinclair N.S., Poe D., Savinell R.F., Maginn E.J., Wainright J.S. A Nitroxide Containing Organic Molecule in a Deep Eutectic Solvent for Flow Battery Applications // *J. Electrochem. Soc.* – 2021. – V. 168, N. 2. – P. 020527.

193. Yang X., Garcia S.N., Janoschka T., Kónya D., Hager M.D., Schubert U.S. Novel, stable catholyte for aqueous organic redox flow batteries: Symmetric cell study of hydroquinones with high accessible capacity // *Molecules*. – 2021. – V. 26, N. 13. – P. 3823.
194. Gerken J.B., Anson C.W., Preger Y., Symons P.G., Genders J.D., Qiu Y., Li W., Root T.W., Stahl S.S. Comparison of Quinone-Based Catholytes for Aqueous Redox Flow Batteries and Demonstration of Long-Term Stability with Tetrasubstituted Quinones // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – V. 10, N. 20. – P. 2000340.
195. Park M., Beh E.S., Fell E.M., Jing Y., Kerr E.F., De Porcellinis D., Goulet M.A., Ryu J., Wong A.A., Gordon R.G., Cho J., Aziz M.J. A High Voltage Aqueous Zinc–Organic Hybrid Flow Battery // *Adv. Energy Mater.* – 2019. – V. 9, N. 25. – P. 1900694.
196. Xing X., Liu Q., Wang B., Lemmon J.P., Xu W.Q. A low potential solvent-miscible 3-methylbenzophenone anolyte material for high voltage and energy density all-organic flow battery // *J. Power Sources*. – 2020. – V. 445. – P. 227330.
197. Sevov C.S., Brooner R.E.M., Chénard E., Assary R.S., Moore J.S., Rodríguez-López J., Sanford M.S. Evolutionary Design of Low Molecular Weight Organic Anolyte Materials for Applications in Nonaqueous Redox Flow Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137, N. 45. – P. 14465–14472.
198. Sevov C.S., Hickey D.P., Cook M.E., Robinson S.G., Barnett S., Minter S.D., Sigman M.S., Sanford M.S. Physical Organic Approach to Persistent, Cyclable, Low-Potential Electrolytes for Flow Battery Applications // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139, N. 8. – P. 2924–2927.
199. Sevov C.S., Hendriks K.H., Sanford M.S. Low-potential pyridinium anolyte for aqueous redox flow batteries // *J. Phys. Chem. C*. – 2017. – V. 121, N. 44. – P. 24376–24380.
200. Hendriks K.H., Sevov C.S., Cook M.E., Sanford M.S. Multielectron Cycling of a Low-Potential Anolyte in Alkali Metal Electrolytes for Nonaqueous Redox Flow Batteries // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2, N. 10. – P. 2430–2435.
201. Antoni P.W., Bruckhoff T., Hansmann M.M. Organic Redox Systems Based on Pyridinium-Carbene Hybrids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141, N. 24. – P. 9701–9711.
202. Huang J., Duan W., Zhang J., Shkrob I.A., Assary R.S., Pan B., Liao C., Zhang Z., Wei X., Zhang L. Substituted thiadiazoles as energy-rich anolytes for nonaqueous redox flow cells // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – V. 6, N. 15. – P. 6251–6254.
203. Zhang J., Huang J., Robertson L.A., Assary R.S., Shkrob I.A., Zhang L. Elucidating Factors Controlling Long-Term Stability of Radical Anions for Negative Charge Storage in Nonaqueous Redox Flow Batteries // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – V. 122, N. 15. – P. 8116–8127.
204. Yuan J., Zhang C., Zhen Y., Zhao Y., Li Y. Enhancing the performance of an all-organic nonaqueous redox flow battery // *J. Power Sources*. – 2019. – V. 443, N. 15. – P. 227283.

205. Duan W., Huang J., Kowalski J.A., Shkrob I.A., Vijayakumar M., Walter E., Pan B., Yang Z., Milshtein J.D., Li B., Liao C., Zhang Z., Wang W., Liu J., Moore J.S., Brushett F.R., Zhang L., Wei X. "Wine-dark sea" in an organic flow battery: Storing negative charge in 2,1,3-benzothiadiazole radicals leads to improved cyclability // *ACS Energy Lett.* – 2017. – V. 2, N. 5. – P. 1156–1161.
206. Zhang J., Huang J., Robertson L.A., Shkrob I.A., Zhang L. Comparing calendar and cycle life stability of redox active organic molecules for nonaqueous redox flow batteries // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 397. – P. 214–222.
207. Zhang C., Niu Z., Ding Y., Zhang L., Zhou Y., Guo X., Zhang X., Zhao Y., Yu G. Highly Concentrated Phthalimide-Based Anolytes for Organic Redox Flow Batteries with Enhanced Reversibility // *Chem.* – 2018. – V. 4, N. 12. – P. 2814–2825.
208. Wei X., Duan W., Huang J., Zhang L., Li B., Reed D., Xu W., Sprenkle V., Wang W. A High-Current, Stable Nonaqueous Organic Redox Flow Battery // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1, N. 4. – P. 705–711.
209. Zhang C., Qian Y., Ding Y., Zhang L., Guo X., Zhao Y., Yu G. Biredox Eutectic Electrolytes Derived from Organic Redox-Active Molecules: High-Energy Storage Systems // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2019. – V. 58, N. 21. – P. 7045–7050.
210. Armstrong C.G., Hogue R.W., Toghiani K.E. Application of the dianion croconate violet for symmetric organic non-aqueous redox flow battery electrolytes // *J. Power Sources.* – 2019. – V. 440. – P. 227037.
211. Armstrong C.G., Toghiani K.E. Stability of molecular radicals in organic non-aqueous redox flow batteries: A mini review // *Electrochem. commun.* – 2018. – V. 91 – P. 19–24.
212. Zhang L., Zhang Z., Redfern P.C., Curtiss L.A., Amine K. Molecular engineering towards safer lithium-ion batteries: A highly stable and compatible redox shuttle for overcharge protection // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, N. 8. – P. 8204–8207.
213. Su L., Ferrandon M., Kowalski J.A., Vaughey J.T., Brushett F.R. Electrolyte Development for Non-Aqueous Redox Flow Batteries Using a High-Throughput Screening Platform // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – V. 161, N. 12. – P. A1905–A1914.
214. Orita A., Verde M.G., Sakai M., Meng Y.S. The impact of pH on side reactions for aqueous redox flow batteries based on nitroxyl radical compounds // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 321. – P. 126–134.
215. Yan Y., Vogt D.B., Vaid T.P., Sigman M.S., Sanford M. Development of High Energy Density Diaminocyclopropenium-Phenothiazine Hybrid Catholytes for Non-Aqueous Redox Flow Batteries // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2021. – V. 60, N. 52. – P. 27039–27045.

216. Yang B., Hooper-Burkhardt L., Krishnamoorthy S., Murali A., Prakash G.K.S., Narayanan S.R. High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163, N. 7. – P. A1442–A1449.
217. Wei X., Xu W., Huang J., Zhang L., Walter E., Lawrence C., Vijayakumar M., Henderson W.A., Liu T., Cosimbescu L., Li B., Sprenkle V., Wang W. Radical Compatibility with Nonaqueous Electrolytes and Its Impact on an All-Organic Redox Flow Battery // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2015. – V. 127, N. 30. – P. 8808–8811.
218. Feng R., Zhang X., Murugesan V., Hollas A., Chen Y., Shao Y., Walter E., Wellala N.P.N., Yan L., Rosso K.M., Wang W. Reversible ketone hydrogenation and dehydrogenation for aqueous organic redox flow batteries // *Science.* – 2021. – V. 372, N. 6544. – P. 836–840.
219. Kwon G., Lee K., Lee M.H., Lee B., Lee S., Jung S.K., Ku K., Kim J., Park S.Y., Kwon J.E., Kang K. Bio-inspired Molecular Redesign of a Multi-redox Catholyte for High-Energy Non-aqueous Organic Redox Flow Batteries // *Chem.* – 2019. – V. 5, N. 10. – P. 2642–2656.
220. Vallayil P., Ramanujam K., Sankararaman S. A new 2,3-dimethoxy-1,4-naphthoquinone redox anolyte for non-aqueous organic static redox battery // *Electrochim. Acta.* – 2022. – V. 407. – P. 139889.
221. Gannett C.N., Peterson B.M., Shen L., Seok J., Fors B.P., Abruña H.D. Cross-linking Effects on Performance Metrics of Phenazine-Based Polymer Cathodes // *ChemSusChem.* – 2020. – V. 13, N. 9. – P. 2428–2435.
222. Wu W., Luo J., Wang F., Yuan B., Liu T.L. A self-trapping, bipolar viologen bromide electrolyte for redox flow batteries // *ACS Energy Lett.* – 2021. – V. 6, N. 8. – P. 2891–2897.
223. Pan M., Gao L., Liang J., Zhang P., Lu S., Lu Y., Ma J., Jin Z. Reversible Redox Chemistry in Pyrrolidinium-Based TEMPO Radical and Extended Viologen for High-Voltage and Long-Life Aqueous Redox Flow Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2022. – V. 12, N. 13. – P. 2103478.
224. Kathiresan M., Ambrose B., Angulakshmi N., Mathew D.E., Sujatha D., Stephan A.M. Viologens: a versatile organic molecule for energy storage applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2021. – V. 9, N. 48. – P. 27215–27233.
225. Steen J.S., Nuismer J.L., Eiva V., Wiglema A.E.T., Daub N., Hjelm J., Otten E. Blatter Radicals as Bipolar Materials for Symmetrical Redox-Flow Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144, N. 11. – P. 5051–5058.
226. Wang W., Xu W., Cosimbescu L., Choi D., Li L., Yang Z. Anthraquinone with tailored structure for a nonaqueous metal-organic redox flow battery // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, N. 53. – P. 6669–6671.

227. Brushett F.R., Vaughey J.T., Jansen A.N. An all-organic non-aqueous lithium-ion redox flow battery // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2, N. 11. – P. 1390–1396.
228. Zhang Z., Zhang L., Schlueter J.A., Redfern P.C., Curtiss L., Amine K. Understanding the redox shuttle stability of 3,5-di-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, N. 15. – P. 4957–4962.
229. Huang J., Cheng L., Assary R.S., Wang P., Xue Z., Burrell A.K., Curtiss L.A., Zhang L. Liquid catholyte molecules for nonaqueous redox flow batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – V. 5, N. 6. – P. 1401782.
230. Huang J., Pan B., Duan W., Wei X., Assary R.S., Su L., Brushett F.R., Cheng L., Liao C., Ferrandon M.S., Wang W., Zhang Z., Burrell A.K., Curtiss L.A., Shkrob I.A., Moore J.S., Zhang L. The lightest organic radical cation for charge storage in redox flow batteries // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 32102.
231. Xu D., Zhang C., Zhen Y., Li Y. Liquid Nitrobenzene-Based Anolyte Materials for High-Current and Energy-Density Nonaqueous Redox Flow Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 13, N. 30. – P. 35579–35584.
232. Xu D., Zhang C., Zhen Y., Zhao Y., Li Y. A high-rate nonaqueous organic redox flow battery // *J. Power Sources.* – 2021. – V. 495. – P. 229819.
233. Navalpotro P., Trujillo C., Montes I., Neves C.M.S.S., Palma J., Freire M.G., Coutinho J.A.P., Marcilla R. Critical aspects of membrane-free aqueous battery based on two immiscible neutral electrolytes // *Energy Storage Mater.* – 2020. – V. 26. – P. 400–407.
234. Hu B., Tang Y., Luo J., Grove G., Guo Y., Liu T.L. Improved radical stability of viologen anolytes in aqueous organic redox flow batteries // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54, N. 50. – P. 6871–6874.
235. Janoschka T., Martin N., Hager M.D., Schubert U.S. An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2016. – V. 55, N. 46. – P. 14427–14430.
236. Hu B., Hu M., Luo J., Liu T.L. A Stable, Low Permeable TEMPO Catholyte for Aqueous Total Organic Redox Flow Batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2022. – V. 12, N. 8. – P. 2102577.
237. Wiberg C., Owusu F., Wang E., Ahlberg E. Electrochemical Evaluation of a Naphthalene Diimide Derivative for Potential Application in Aqueous Organic Redox Flow Batteries // *Energy Technol.* – 2019. – V. 7, N. 11. – P. 1900843.
238. Wiberg C., Evenäs L., Busch M., Ahlberg E. Naphthalene diimides (NDI) in highly stable pH-neutral aqueous organic redox flow batteries // *J. Electroanal. Chem.* – 2021. – V. 896. – P. 115224.

239. Chai J., Wang X., Lashgari A., Williams C.K., Jiang J. A pH-Neutral, Aqueous Redox Flow Battery with a 3600-Cycle Lifetime: Micellization-Enabled High Stability and Crossover Suppression // *ChemSusChem*. – 2020. – V. 13, N. 16. – P. 4069–4077.
240. Liu W., Liu Y., Zhang H., Xie C., Shi L., Zhou Y.G., Li X. A highly stable neutral viologen/bromine aqueous flow battery with high energy and power density // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55, N. 33. – P. 4801–4804.
241. Wu C., Djurovich P.I., Thompson M.E. Study of energy transfer and triplet exciton diffusion in hole-transporting host materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19, N. 19. – P. 3157–3164.
242. Kim Y., Choi J., Lee C., Kim Y., Kim C., Nguyen T.L., Gautam B., Gundogdu K., Woo H.Y., Kim B.J. Aqueous Soluble Fullerene Acceptors for Efficient Eco-Friendly Polymer Solar Cells Processed from Benign Ethanol/Water Mixtures // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30, N. 16. – P. 5663–5672.
243. Liu W., Liang L., Lo P.K., Gou X.J., Sun X.H. A double branched photosensitive prodrug: Synthesis and characterization of light triggered drug release // *Tetrahedron Lett.* – 2016. – V. 57, N. 8. – P. 959–963.
244. Seillan C., Brisset H., Siri O. Efficient synthesis of substituted dihydrotetraazapentacenes // *Org. Lett.* – 2008. – V. 10, N. 18. – P. 4013–4016.
245. Willinger K., Fischer K., Kisselev R., Thelakkat M. Synthesis, spectral, electrochemical and photovoltaic properties of novel heteroleptic polypyridyl ruthenium(II) donor-antenna dyes // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19, N. 30. – P. 5364–5376.
246. Ross J.H., Krieger R.I. Synthesis and Properties of Paraquat (Methyl Viologen) and Other Herbicidal Alkyl Homologues // *J. Agric. Food Chem.* – 1980. – V. 26, N. 26. – P. 1026–1031.
247. Winsberg J., Stolze C., Muench S., Liedl F., Hager M.D., Schubert U.S. TEMPO/Phenazine Combi-Molecule: A Redox-Active Material for Symmetric Aqueous Redox-Flow Batteries // *ACS Energy Lett.* – 2016. – V. 1, N. 5. – P. 976–980.
248. Jiang B., Yu L., Wu L., Mu D., Liu L., Xi J., Qiu X. Insights into the Impact of the Nafion Membrane Pretreatment Process on Vanadium Flow Battery Performance // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8, N. 19. – P. 12228–12238.
249. Bard A.J., Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications* // *Physics.* – 2004.
250. Wang H., Sayed S.Y., Luber E.J., Olsen B.C., Shirurkar S.M., Venkatakrishnan S., Tefashe U.M., Farquhar A.K., Smotkin E.S., McCreery R.L., Buriak J.M. Redox Flow Batteries: How to Determine Electrochemical Kinetic Parameters // *ACS Nano.* – 2020. – V. 14, N. 3. – P. 2575–2584.

251. Nicholson R.S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics // *Anal. Chem.* – 1965. – V. 37, N. 11. – P. 1351–1355.
252. Rhodes Z., Simoska O., Dantanarayana A., Stevenson K.J., Minteer S.D. Using structure-function relationships to understand the mechanism of phenazine-mediated extracellular electron transfer in *Escherichia coli* // *iScience.* – 2021. – V. 24, N. 9. – P. 103033.
253. Feng J.K., Cao Y.L., Ai X.P., Yang H.X. Polytriphenylamine: A high power and high capacity cathode material for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 177, N. 1. – P. 199–204.
254. Yamamoto K., Suemasa D., Masuda K., Aita K., Endo T. Hyperbranched Triphenylamine Polymer for UltraFast Battery Cathode // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10, N. 7. – P. 6346–6353.
255. Seo E.T., Nelson R.F., Fritsch J.M., Marcoux L.S., Leedy D.W., Adams R.N. Anodic Oxidation Pathways of Aromatic Amines. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 178, N. 1965. – P. 3498–3503.
256. Pasala V., Ramachandra C., Sethuraman S., Ramanujam K. A High Voltage Organic Redox Flow Battery with Redox Couples  $O_2$ /Tetrabutylammonium Complex and Tris(4-bromophenyl)amine as Redox Active Species // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165, N. 11. – P. A2696–A2702.
257. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. Decomposition reaction of  $LiPF_6$ -based electrolytes for lithium ion cells // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 156, N. 2. – P. 547–554.
258. Campion C.L., Li W., Lucht B.L. Thermal Decomposition of  $LiPF_6$ -Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, N. 12. – P. A2327.
259. Tung S. on, Fisher S.L., Kotov N.A., Thompson L.T. Nanoporous aramid nanofibre separators for nonaqueous redox flow batteries // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – P. 4193.
260. McCormack P.M., Luo H., Geise G.M., Koenig G.M. Conductivity, permeability, and stability properties of chemically tailored poly(phenylene oxide) membranes for  $Li^+$  conductive non-aqueous redox flow battery separators // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 460. – P. 228107.
261. Ling L., Xiao M., Han D., Ren S., Wang S., Meng Y. Porous composite membrane of PVDF / Sulfonic silica with high ion selectivity for vanadium redox flow battery // *J. Memb. Sci.* – 2019. – V. 585. – P. 230–237.
262. Park K., Hee J., Shanmuganathan K., Song J., Peng J., Gobet M., Greenbaum S., Ellison C.J., Goodenough J.B. New battery strategies with a polymer /  $Al_2O_3$  separator // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 263. – P. 52–58.
263. Arya A., Sharma A.L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study // *Ionics.* – 2017. – V. 23, N. 3. – P. 497–540.



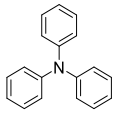
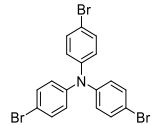
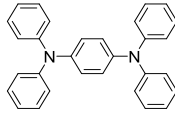
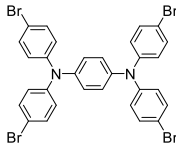
264. Long L., Wang S., Xiao M., Meng Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V. 4, N. 26. – P. 10038–10039.
265. Zheng F., Kotobuki M., Song S., Lai M.O., Lu L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 389. – P. 198–213.
266. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G., Vijaya Kumar B., Radha V., Vithal M. A wide-ranging review on Nasicon type materials // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46, N. 9. – P. 2821–2837.
267. Allcorn E., Nagasubramanian G., Pratt H.D., Spoerke E., Ingersoll D. Elimination of active species crossover in a room temperature, neutral pH, aqueous flow battery using a ceramic NaSICON membrane // *J. Power Sources.* – 2018. – V. 378. – P. 353–361.
268. Pogosova M.A., Krasnikova I. V., Sanin A.O., Lipovskikh S.A., Eliseev A.A., Sergeev A.V., Stevenson K.J. Complex Investigation of Water Impact on Li-Ion Conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  - Electrochemical, Chemical, Structural, and Morphological Aspects // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32, N. 9. – P. 3723–3732.
269. Sun Q., He L., Zheng F., Wang Z., An Oh S.J., Sun J., Zhu K., Lu L., Zeng K. Decomposition failure of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes induced by electric field: A multi-scenario study using Scanning Probe Microscopy-based techniques // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 471. – P. 228468.
270. Pogosova M., Krasnikova I., Sergeev A., Zhugayevych A., Stevenson K. Correlating structure and transport properties in pristine and environmentally-aged superionic conductors based on  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  ceramics // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 448. – P. 227367.
271. Akhmetov N., Ovsyannikov N., Gvozdik N., Pogosova M., Ryazantsev S., Lipovskikh S., Krasnikova I., Stevenson K. Composite lithium-conductive LATP+PVdF membranes: Development, optimization, and applicability for Li-TEMPO hybrid redox flow batteries // *J. Memb. Sci.* – 2022. – V. 643. – P. 120002.
272. Papp J.K., Forster J.D., Burke C.M., Kim H.W., Luntz A.C., Shelby R.M., Urban J.J., McCloskey B.D. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Binder Degradation in Li-O<sub>2</sub> Batteries: A Consideration for the Characterization of Lithium Superoxide // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – V. 8, N. 6. – P. 1169–1174.
273. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties // *J. Memb. Sci.* – 2001. – V. 184, N. 2. – P. 257–273.
274. Liang H.Y., Qiu X.P., Zhang S.C., Zhu W.T., Chen L.Q. Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34, N. 12. – P. 1211–1214.

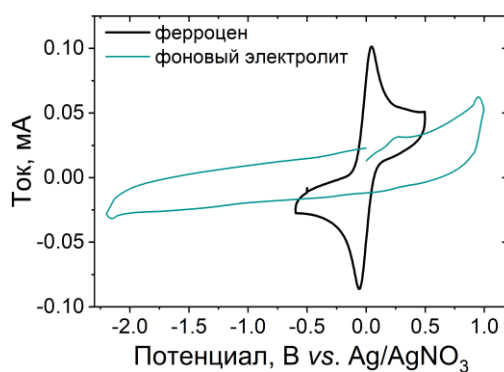
275. Hudak N.S., Small L.J., Pratt H.D., Anderson T.M. Through-Plane Conductivities of Membranes for Nonaqueous Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162, N. 10. – P. A2188–A2194.
276. Shirasaki K., Yamamura T. Direct observation of vanadium ion permeation behavior through Nafion 117 using 48V radiotracer for all-vanadium redox flow battery // *J. Memb. Sci.* – 2019. – V. 592. – P. 117367.
277. Hu X., Zuo L., Fu W., Larsen-Olsen T.T., Helgesen M., Bundgaard E., Hagemann O., Shi M., Krebs F.C., Chen H. Incorporation of ester groups into low band-gap diketopyrrolopyrrole containing polymers for solar cell applications // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, N. 31. – P. 15710–15716.
278. Hagemann T., Strumpf M., Schröter E., Stolze C., Grube M., Nischang I., Hager M.D., Schubert U.S. (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl-Containing Zwitterionic Polymer as Catholyte Species for High-Capacity Aqueous Polymer Redox Flow Batteries // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31, N. 19. – P. 7987–7999.
279. Wang C., Yang Z., Wang Y., Zhao P., Yan W., Zhu G., Ma L., Yu B., Wang L., Li G., Liu J., Jin Z. High-Performance Alkaline Organic Redox Flow Batteries Based on 2-Hydroxy-3-carboxy-1,4-naphthoquinone // *ACS Energy Lett.* – 2018. – V. 3, N. 10. – P. 2404–2409.
280. Wang B., Zhang Y., Zhu Y., Shen Y.M., Wang W., Chen Z., Cao J., Xu J. Redox-active poly(6-(1H-pyrrol-1-yl)quinoxaline) as a novel organic anode material for aqueous hybrid flow batteries // *J. Power Sources.* – 2020. – V. 451. – P. 227788.
281. Luo J., Sam A., Hu B., DeBruler C., Wei X., Wang W., Liu T.L. Unraveling pH dependent cycling stability of ferricyanide/ferrocyanide in redox flow batteries // *Nano Energy.* – 2017. – V. 42. – P. 215–221.
282. Cunha Á., Martins J., Rodrigues N., Brito F.P. Vanadium redox flow batteries: A technology review // *International Journal of Energy Research.* – 2015. – V. 39, N. 7. – P. 889–918.
283. Roe S., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – V. 163, N. 1. – P. A5023–A5028.

## Приложение

### Приложение к Главе 3

**Таблица А1.** Потенциалы полуволны, стабильность и растворимость соединений на основе трифениламина.

Соединение				
Сокращение	NPh <sub>3</sub>	NPh <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> Ph <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> Ph <sub>5</sub> Br <sub>4</sub>
$E_{1/2}$ vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> , В	~-0.55 [П1]	0.8 [П2]	0.18 0.60 [П3]	-
Растворимость в MeCN	77 мМ	13 мМ	0.6 мМ	Не растворяется
Обратимость окислительно-восстановительного процесса	Не обратимый [П1]	Обратимый [П2]	-	-
Стабильность окислительно-восстановительного процесса	Не стабильный [П1]	Стабильный [П2]	-	-



**Рисунок А1.** Калибровка электрода сравнения Ag/AgNO<sub>3</sub>. ЦВА 2.4 мМ ферроцена в 0.1 М TBABF<sub>4</sub>/MeCN.

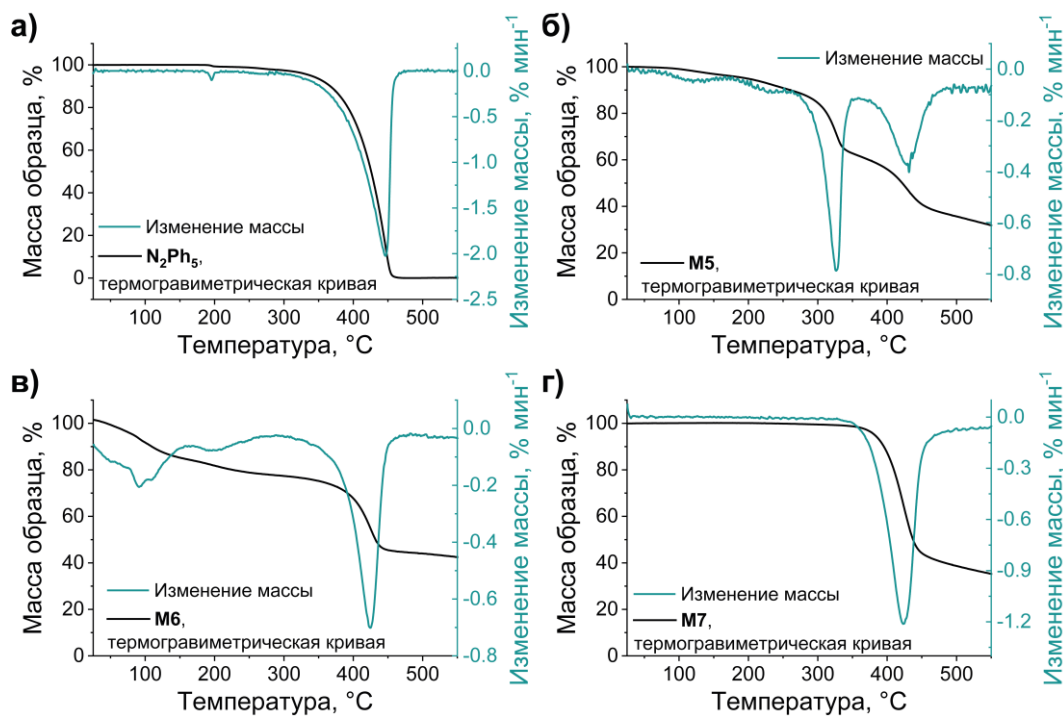


Рисунок А2. Термогравиметрические кривые соединений  $N_2Ph_5$  (а), М5 (б), М6 (в), М7 (г)

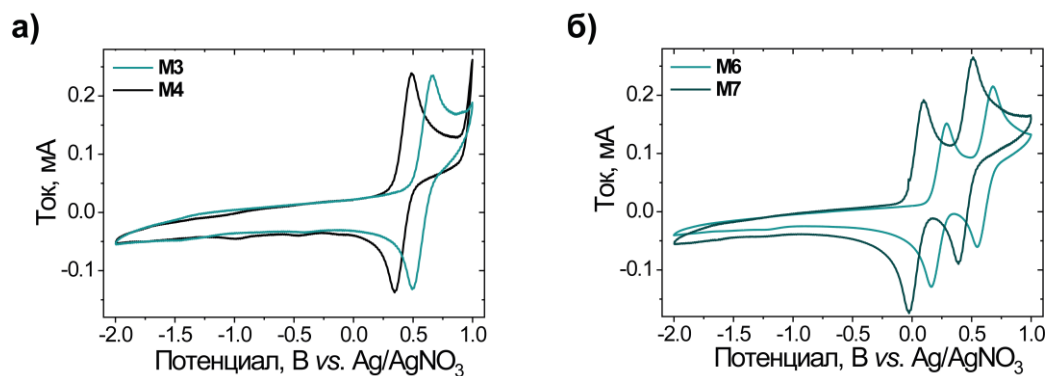
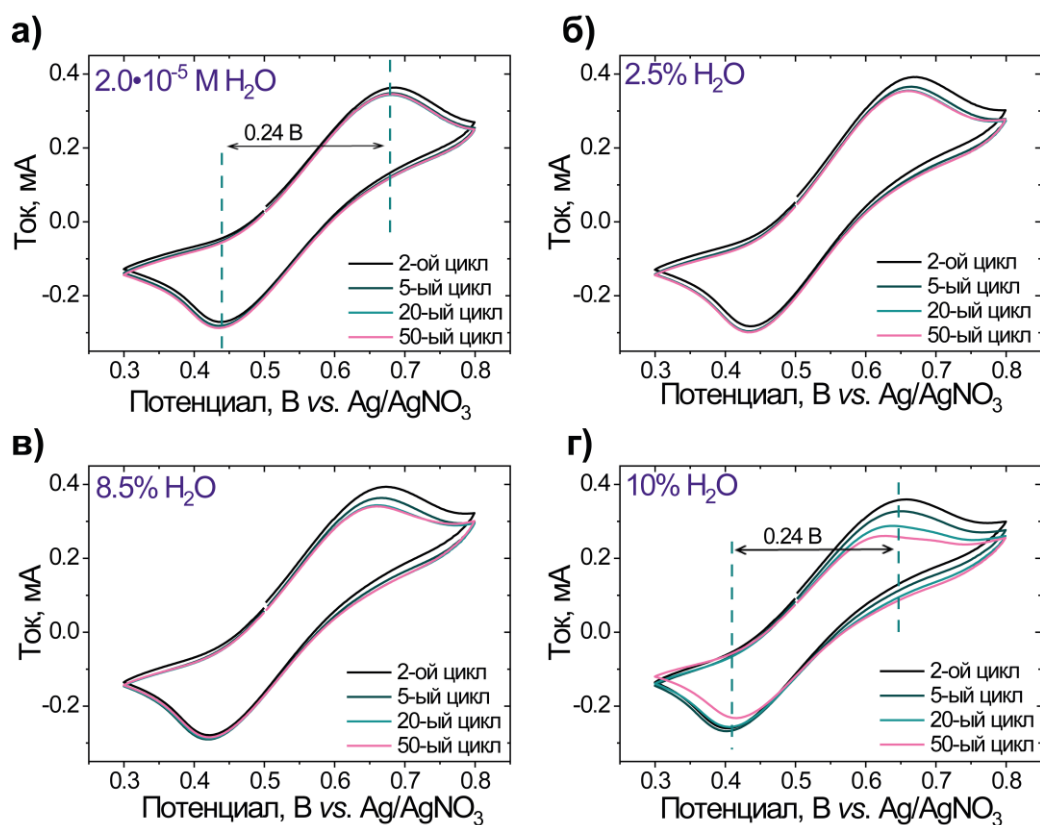


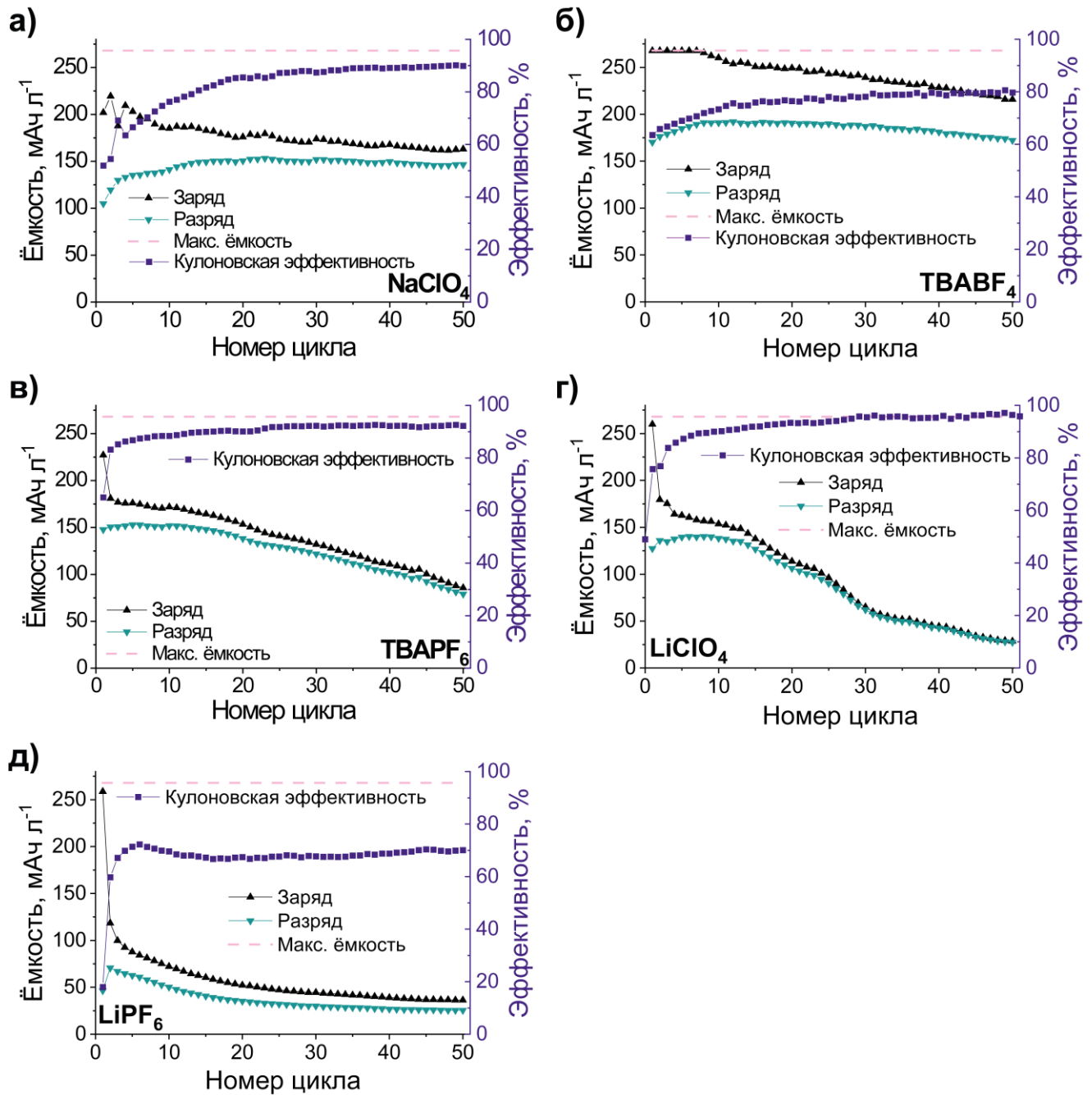
Рисунок А3. ЦВА растворов соединений М3, М4 (а) и М6, М7 (б). Состав электролитов: 3 мМ редокс-активного соединения, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.



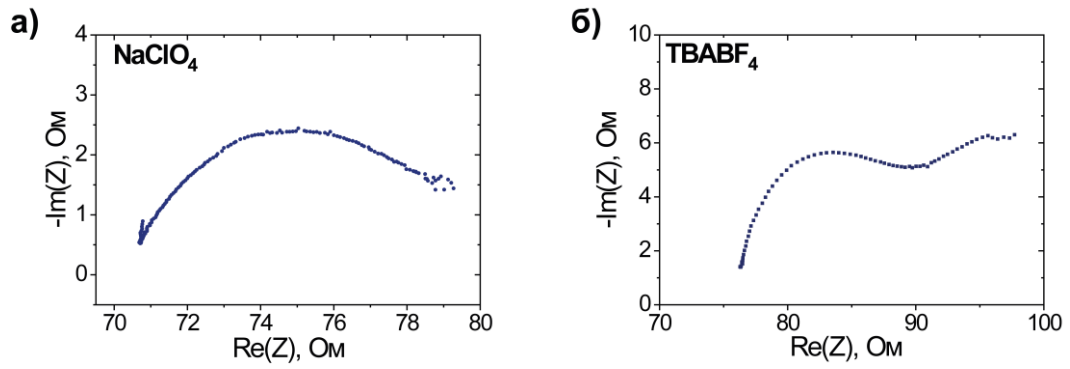
**Рисунок А4.** ЦВА раствора соединения **М3** с различным содержанием воды в растворителе (**а - г**). Состав электролита: 10 мМ **М3**, 0.25 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>.

**Таблица А2.** Значения рН различных электролитов (концентрация соли в электролите 0.1 М)

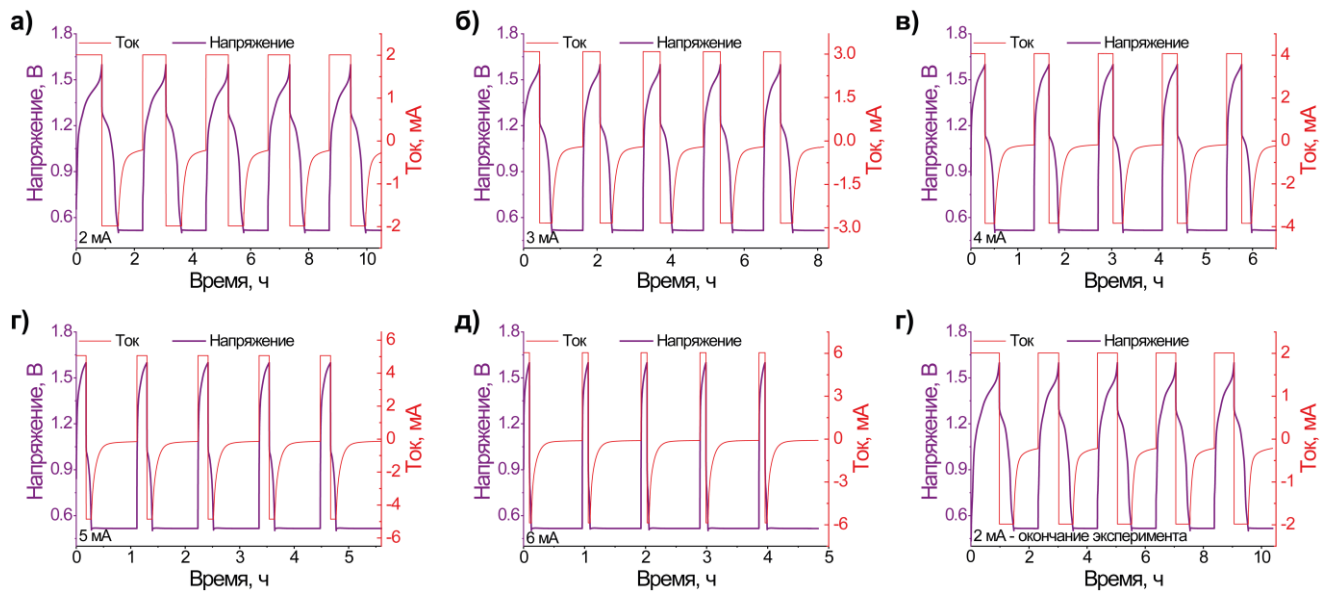
Фоновый электролит	MeCN	LiPF <sub>6</sub>	LiClO <sub>4</sub>	ТВАВF <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>	ТВАРF <sub>6</sub>
рН	7.6	3.4	4.5	7.5	6.7	6.4



**Рисунок А5.** Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточных аккумуляторов на основе редокс-активных соединений **М3** и **А1** с мембраной Neosepta АНА и различными солями: NaClO<sub>4</sub> (**а**), TBABF<sub>4</sub> (**б**), TBAPF<sub>6</sub> (**в**), LiClO<sub>4</sub> (**г**), LiPF<sub>6</sub> (**д**). Состав электролитов: смешанные электролиты, 10 мМ редокс-активных соединений **М3** и **А1**, 0.1 М соли / MeCN. Максимальная ёмкость 268 мАч л<sup>-1</sup>. Ток заряда-разряда 0.5 мА см<sup>-2</sup>.

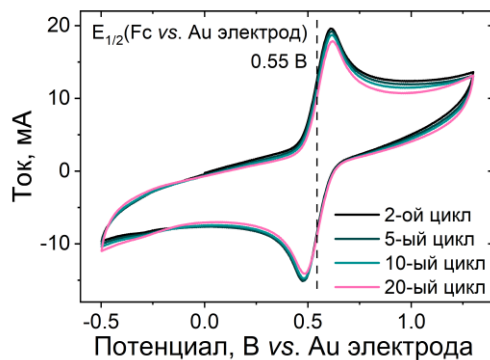


**Рисунок А6.** Диаграммы Найквиста проточных аккумуляторов с фоновыми электролитами **(а)** 0.1 М NaClO<sub>4</sub> / MeCN и **(б)** 0.1 М TBABF<sub>4</sub> / MeCN

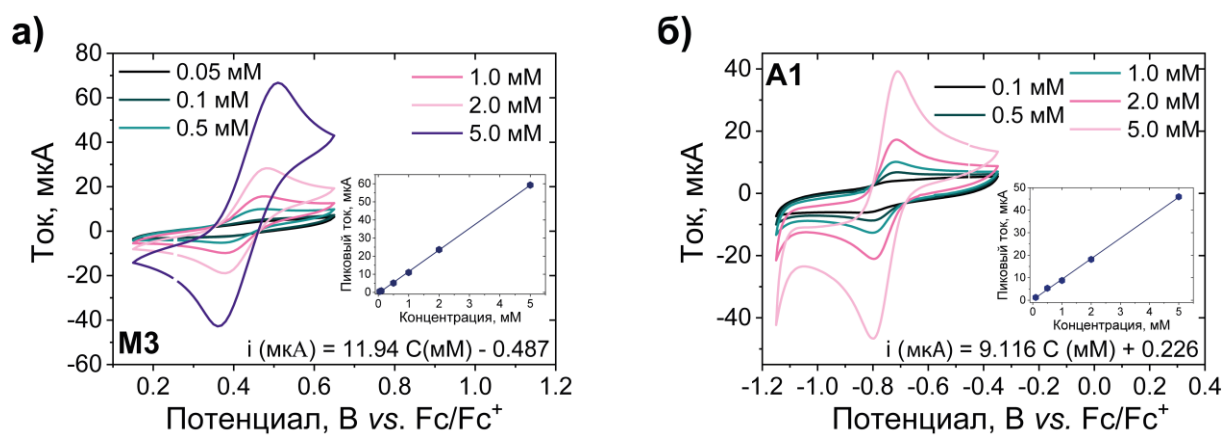


**Рисунок А7.** Зарядно-разрядные характеристики проточного аккумулятора на основе системы МЗ/А1 при разных зарядово-разрядных токах: **(а)** 2 мА, **(б)** 3 мА, **(в)** 4 мА, **(г)** 5 мА, **(д)** 6 мА, **(е)** 2 мА

## Приложение к Главе 4

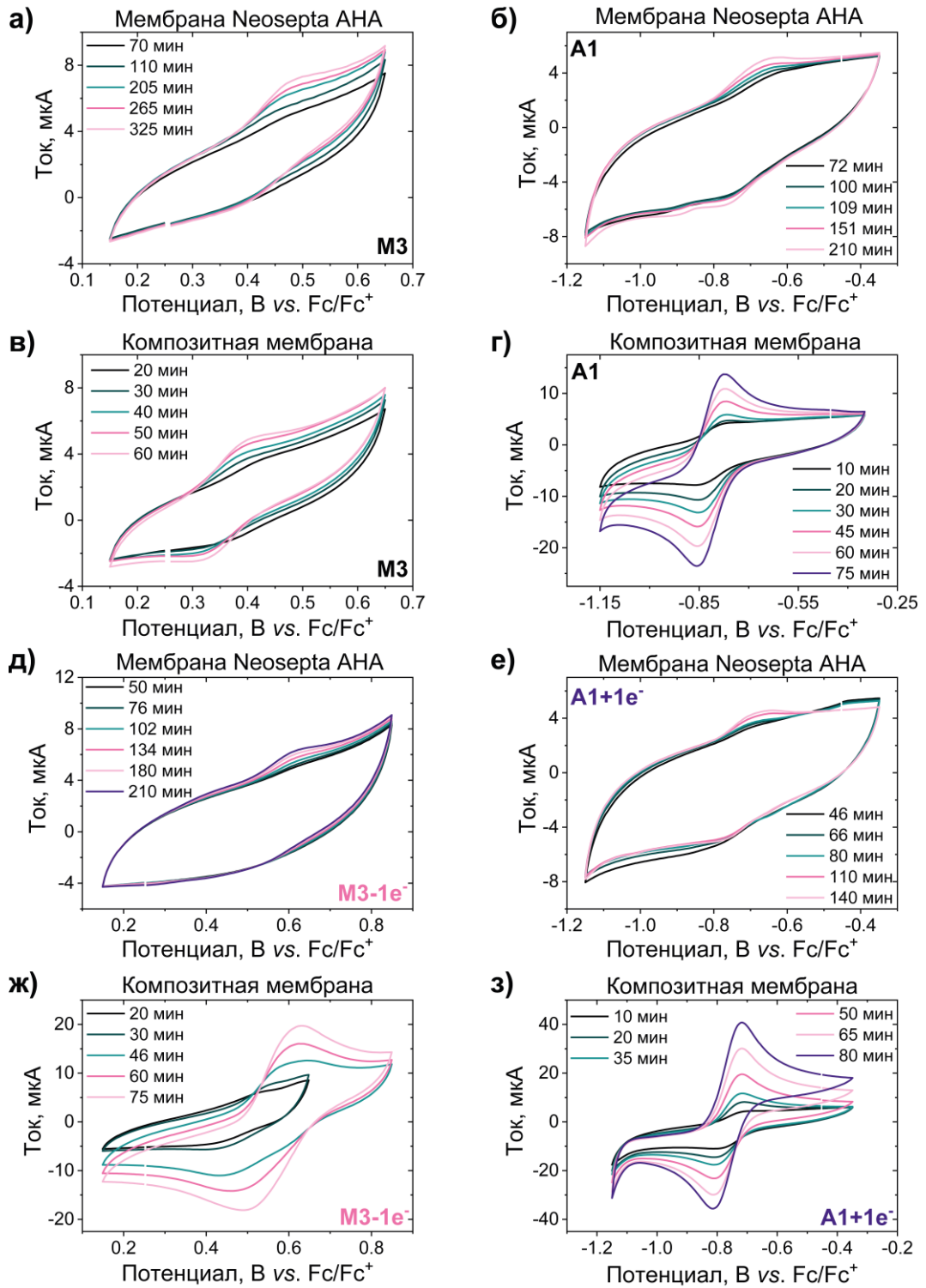


**Рисунок А8.** Калибровка электрода сравнения на основе золотой проволоки. ЦВА 2.5 мМ ферроцена в 0.1 М LiClO<sub>4</sub> / MeCN.

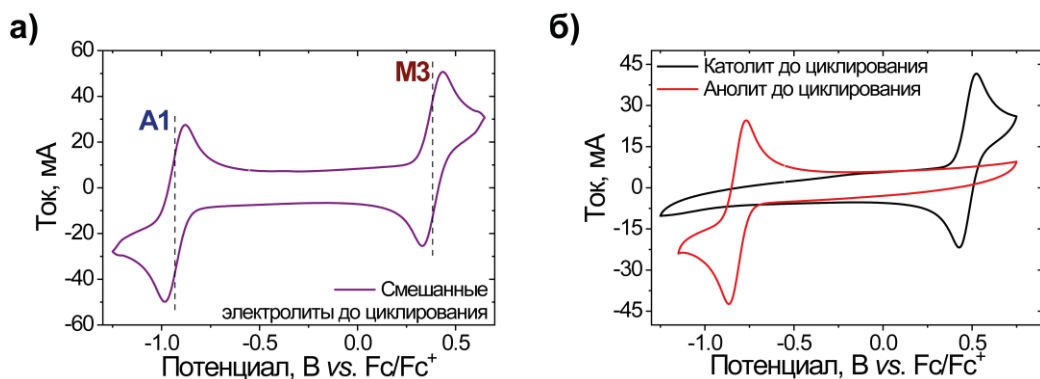


**Рисунок А9.** ЦВА растворов соединений **M3** (а) и **A1** (б) с разными концентрациями редокс-активных соединений, а также калибровочные графики зависимости пикового тока от концентрации редокс-активного соединения. Состав фоновго электролита: 0.5 LiClO<sub>4</sub> / MeCN.

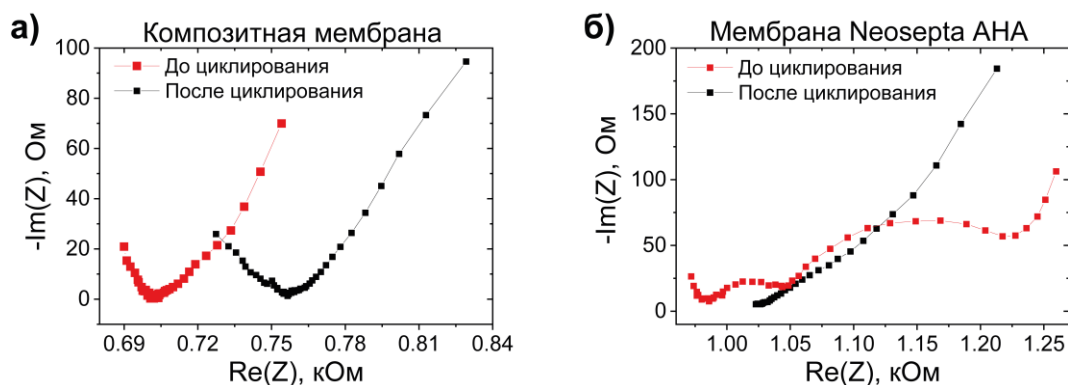




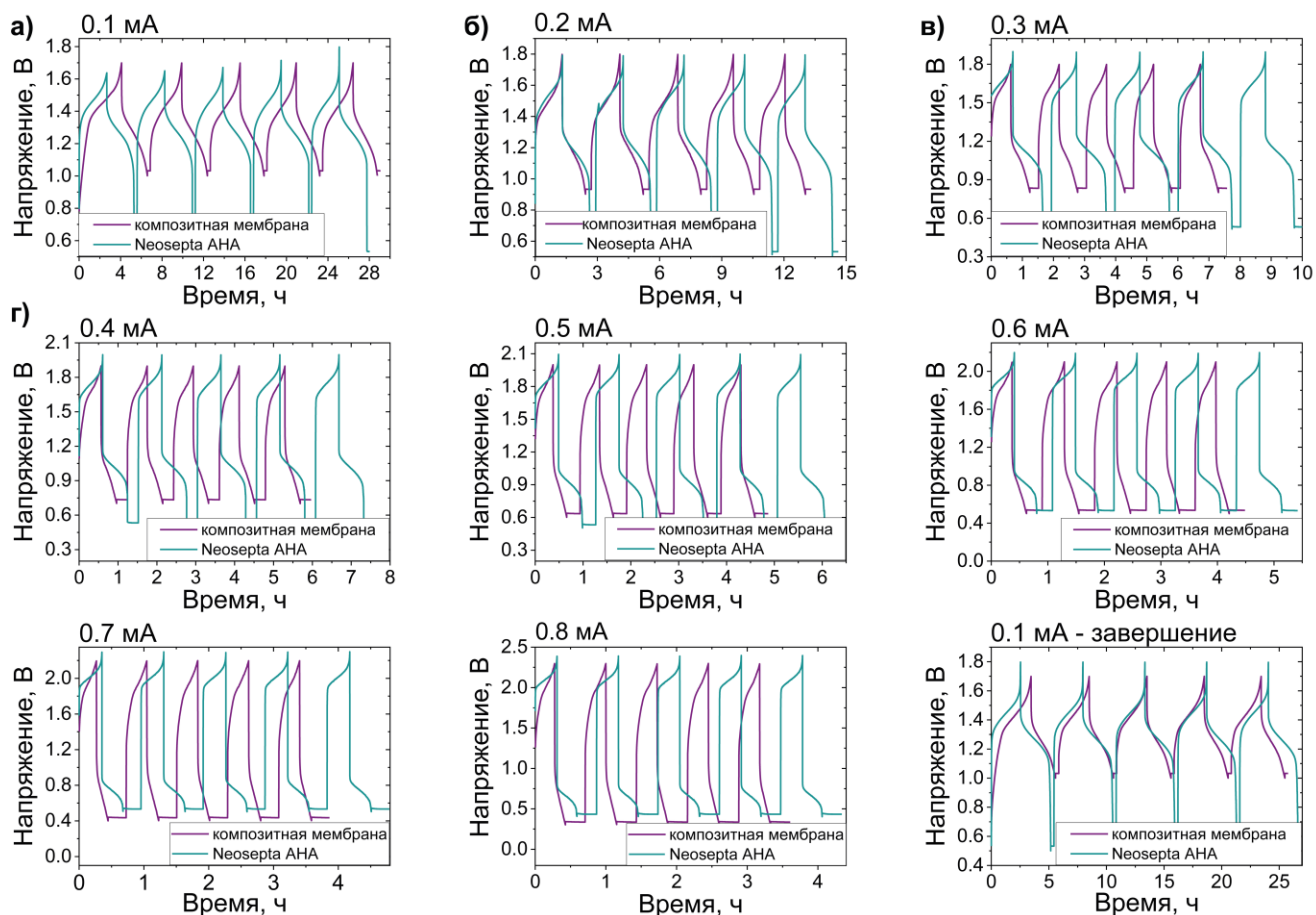
**Рисунок А10.** ЦВА соединений МЗ (а, в, д, ж) и А1 (б, г, е, з) полученные при измерении проницаемости мембраны Neosepta АНА (а, б, д, е) и новой композитной мембраны (в, г, ж, з).



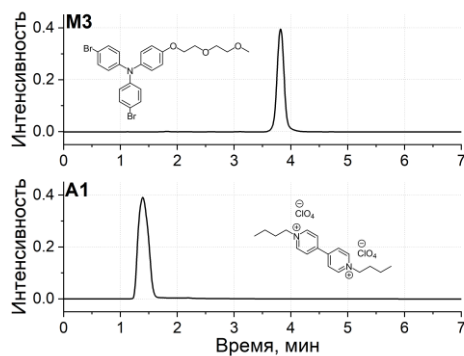
**Рисунок А11.** (а) ЦВА смешанных электролитов до циклирования в аккумуляторах. Состав электролитов: 2.0 мМ А1, 2.0 мМ М3, 0.1 М LiClO<sub>4</sub>/MeCN, скорость развёртки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>; (б) ЦВА несмешанных электролитов до циклирования в аккумуляторах. Состав электролитов: 5 мМ А1 (анолит), 5 мМ М3 (катодит), 0.1 М LiClO<sub>4</sub>/MeCN; скорость развёртки потенциала 100 мВ с<sup>-1</sup>.



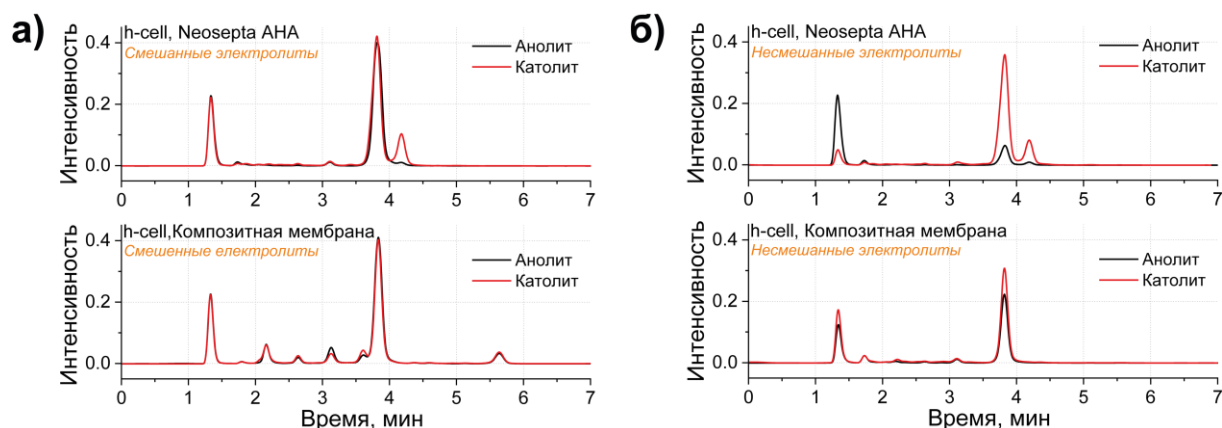
**Рисунок А12.** Диаграммы Найквиста непроточных ячеек с композитной мембраной (а) и мембраной Neosepta ANA (б). Состав электролитов: смешанные электролиты, 2.0 мМ М3, 2.0 мМ А1, 0.1 М LiClO<sub>4</sub>/MeCN.



**Рисунок A13.** Зарядно-разрядные характеристики непроточных ячеек с композитной мембраной и мембраной Neosepta AHA на основе системы **M3/A1** при разных зарядово-разрядных токах: **(а)** 0.1 мА, **(б)** 0.2 мА, **(в)** 0.3 мА, **(г)** 0.4 мА, **(д)** 0.5 мА, **(е)** 0.6 мА, **(ж)** 0.7 мА, **(з)** 0.8 мА, **(и)** 0.2 мА.



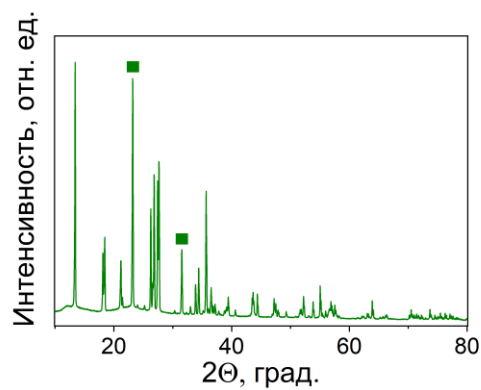
**Рисунок A14.** Хроматограммы, полученные для растворов чистых соединений **M3** и **A1** с концентрацией 2 мМ. Элюент 100% MeCN, обращенная фаза, длина волны детектора 290 нм.



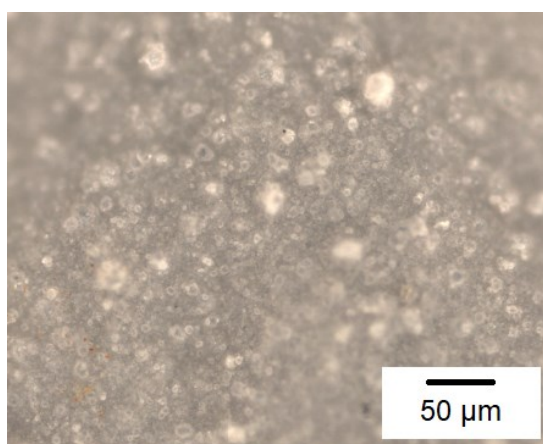
**Рисунок A15.** Хроматограммы, полученные для катодитов и анолитов после циклирования в непроточных ячейках в течение 50 зарядно-разрядных циклов для ячеек со (а) смешанными электролитами, (б) несмешанными электролитами. Элюент 100% MeCN, обращенная фаза, длина волны детектора 290 нм.

**Таблица A3.** Зависимость эффективности непроточных ячеек от использования различных мембран и смешанных или несмешанных электролитов.

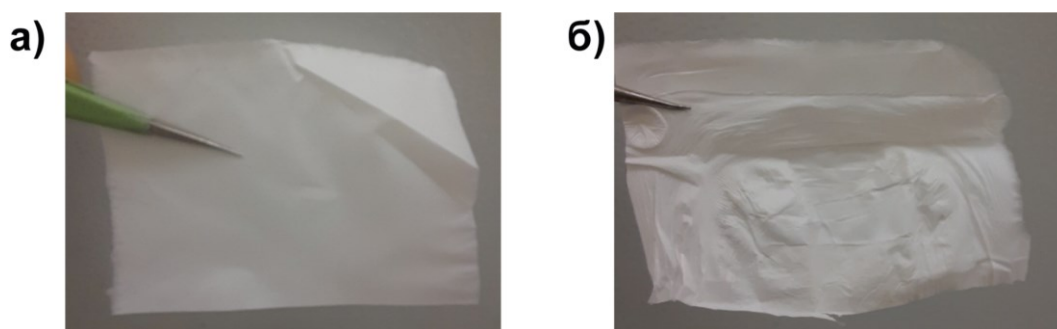
Условия эксперимента	Средняя эффективность по току, %	Средняя эффективность по напряжению, %	Средняя эффективность по энергии, %
Смешанные электролиты Композитная мембрана	94.5	68.8	65.1
Смешанные электролиты Мембрана Neosepta АНА	98.4	55.7	54.8
Несмешанные электролиты Композитная мембрана	97.4	52.8	51.4
Несмешанные электролиты Композитная Neosepta АНА	98.8	54.8	54.2



**Рисунок А16.** Рентгенограмма порошка  $\text{LiClO}_4$ . Пики, обнаруженные в рентгенограмме композитной мембраны после циклирования, отмечены зелеными квадратами.



**Рисунок А17.** Оптическая микрофотография композитной мембраны после работы в проточном аккумуляторе.



**Рисунок А18.** Фотографии композитной мембраны до (а) и после (б) работы в проточном аккумуляторе.

## Приложение к Главе 5

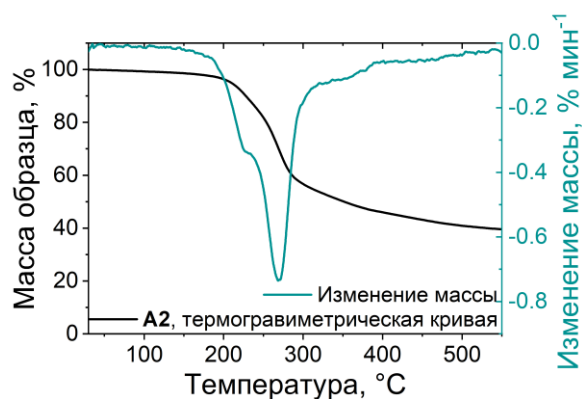


Рисунок А19. Термогравиметрическая кривая соединения А2.

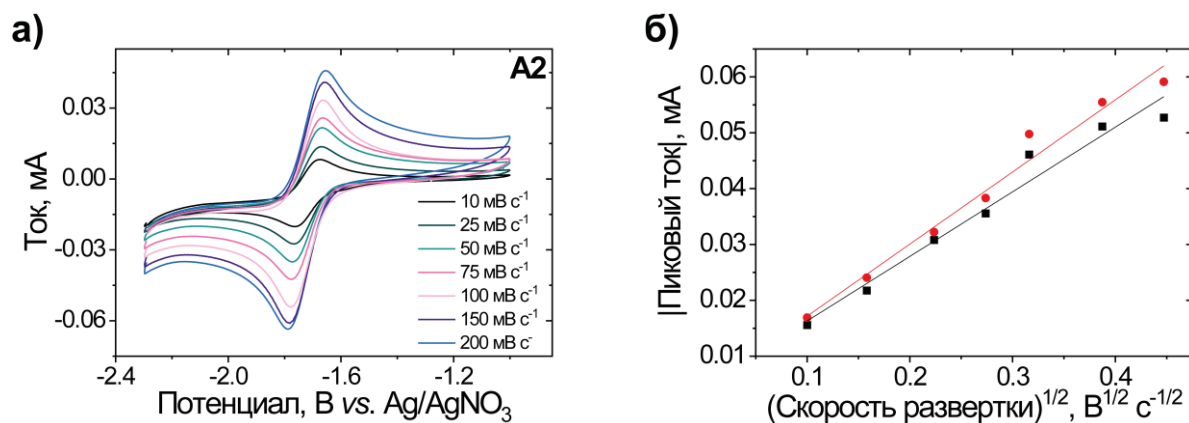


Рисунок А20. (а) Циклические вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала для соединения А2, (б) зависимость пикового тока восстановления и обратного окисления соединения А2 от скорости развертки потенциала. Состав электролита: 3 мМ А2, 0.1 М ТВАВF<sub>4</sub>/MeCN.

## Приложение к Главе 6

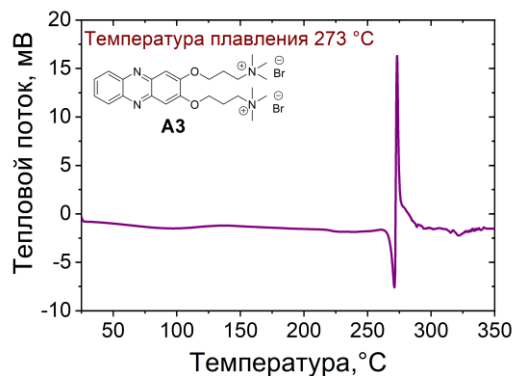
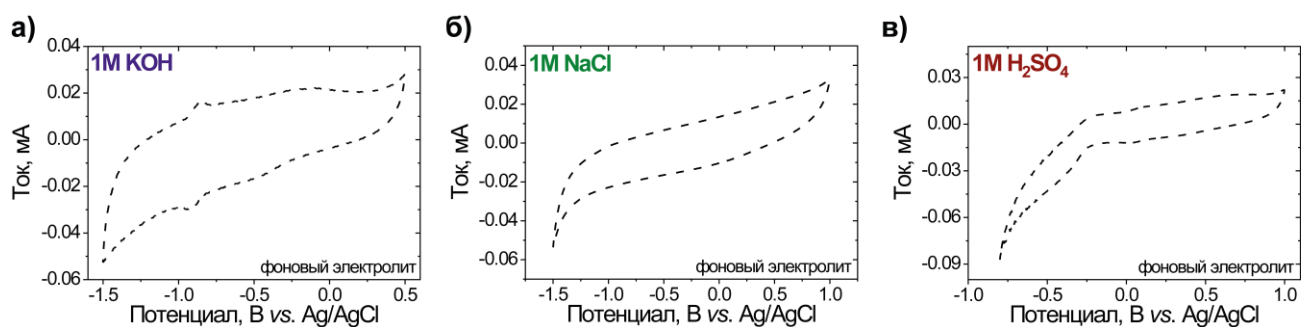
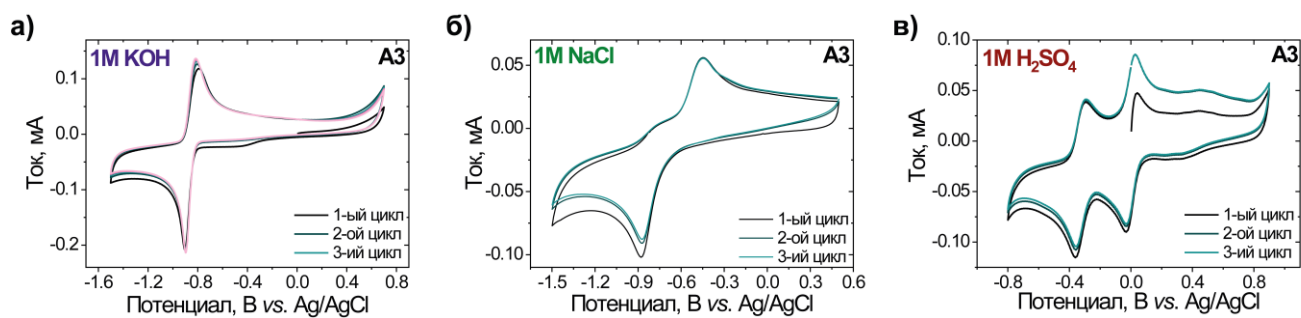
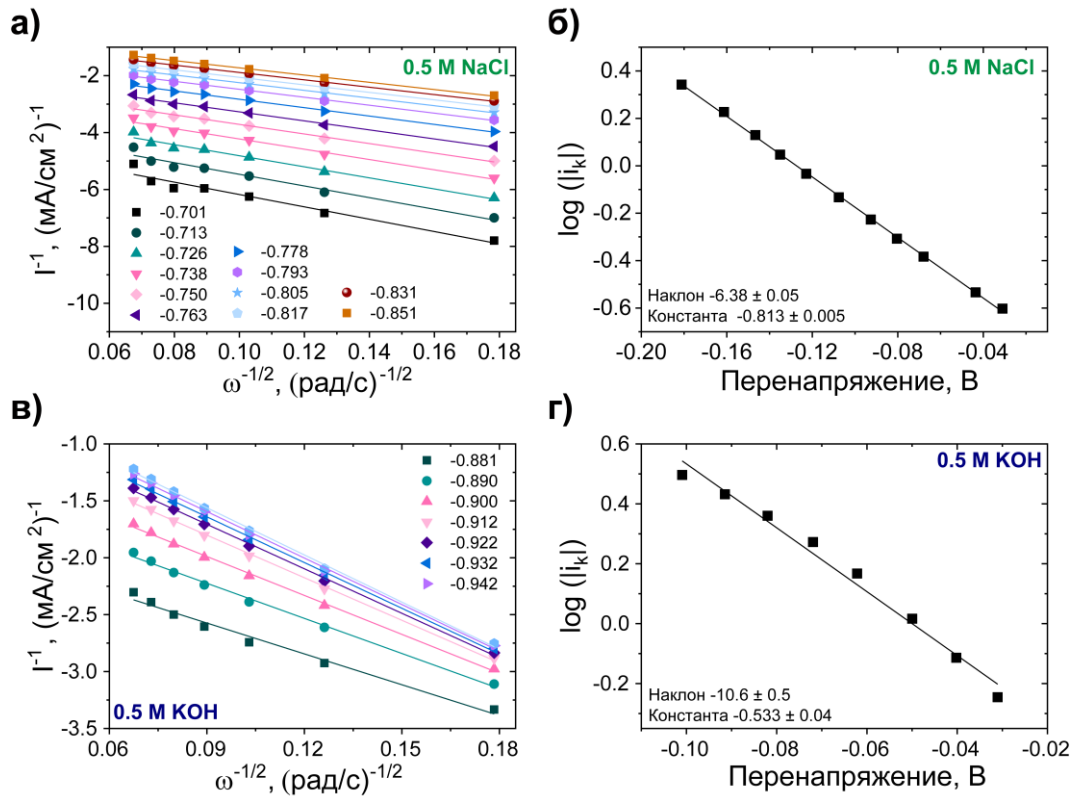
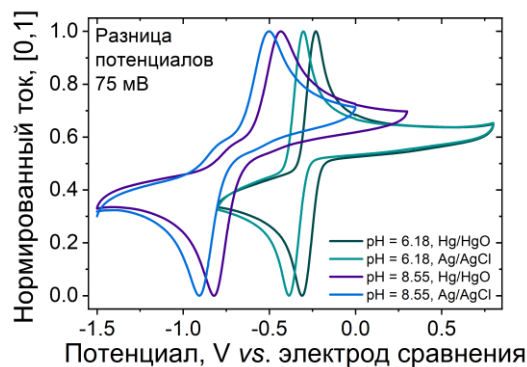


Рисунок A21. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии соединения A3.

Рисунок A22. ЦВА растворов фоновых электролитов: (а) 1.0 М KOH, (б) 1.0 М NaCl, (в) 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.Рисунок A23. ЦВА растворов соединения A3 (30 мМ) в 1.0 М KOH (а), 1.0 М NaCl (б) и 1.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в). Скорость развертки потенциала 100 мВ с<sup>-1</sup>.

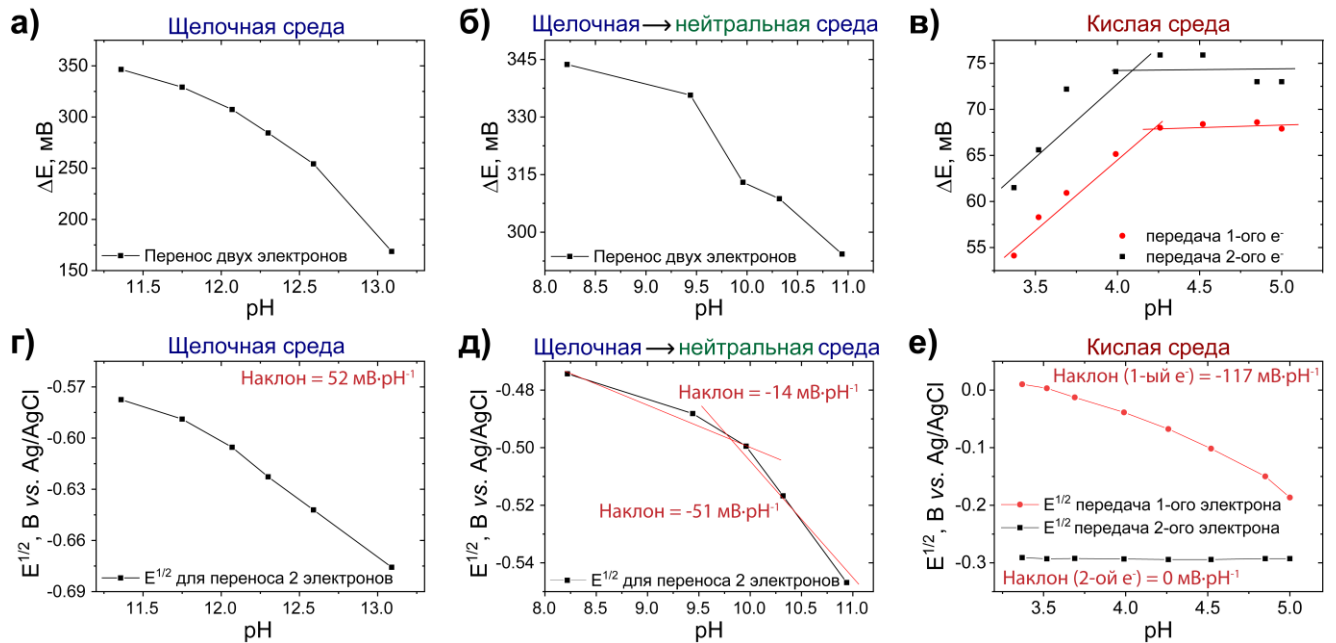


**Рисунок А24.** Графики Коутецкого – Левича (а, в) и зависимости логарифма токов массопереноса от перенапряжения (б, г) для соединения АЗ в нейтральной (а, б) и щелочной (в, г) средах. Полученные значения для нейтральной среды  $k_0 = 2.59 \times 10^{-4} \text{ см с}^{-1}$  и  $\alpha = 0.94$ ; для щелочной среды  $k_0 = 5.16 \times 10^{-4} \text{ см с}^{-1}$  и  $\alpha = 0.90$ .

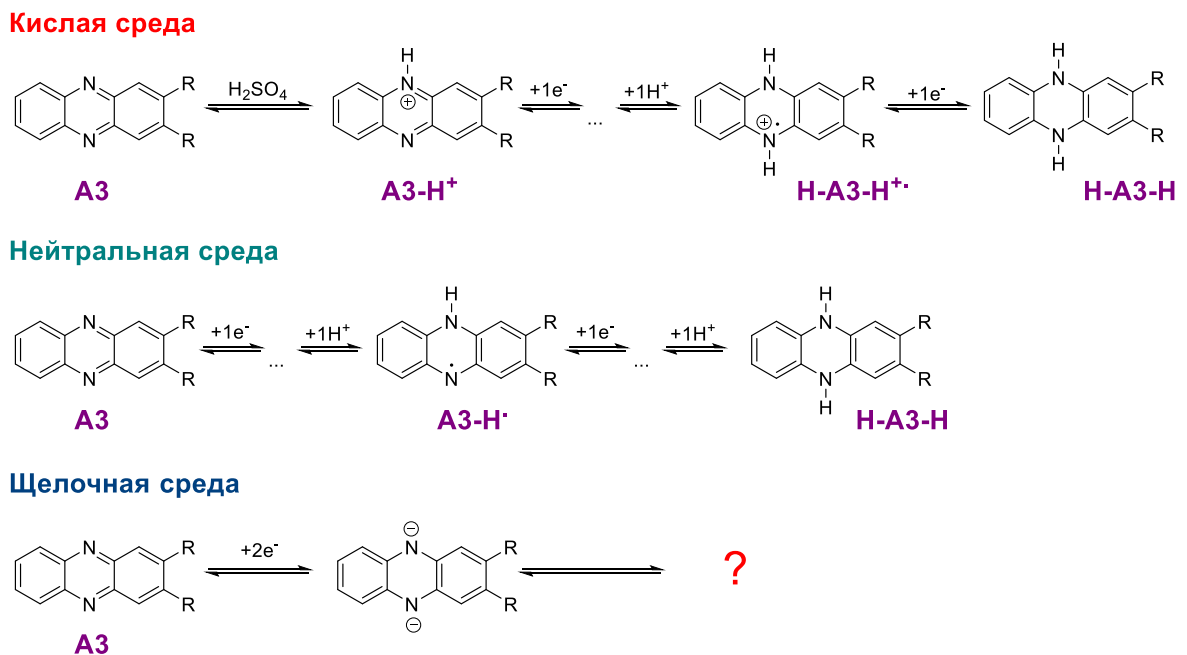


**Рисунок А25.** Калибровка электрода сравнения Hg/HgO относительно электрода сравнения Ag/AgCl. ЦВА записаны со скоростью развертки потенциала  $100 \text{ мВ с}^{-1}$  при значениях pH растворов 6.18 и 8.55.

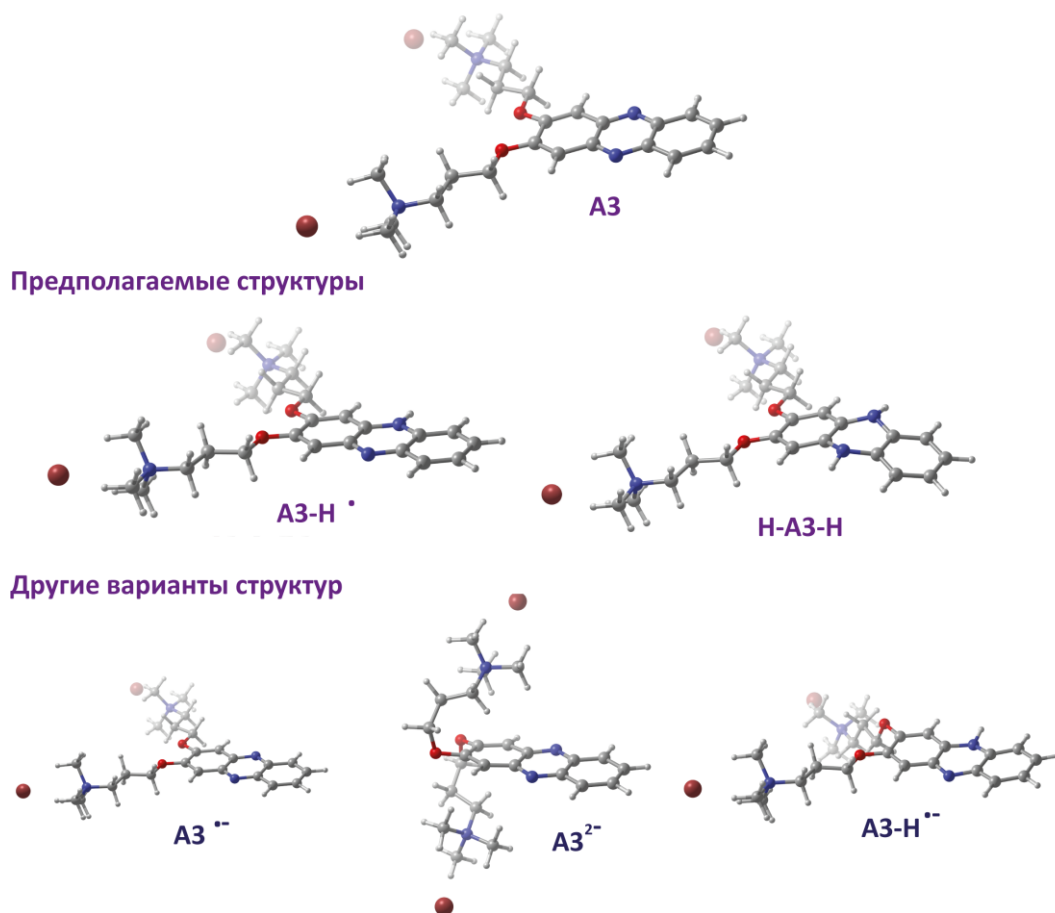




**Рисунок А26.** Зависимости степени расщепления пиков восстановления и окисления для соединения **A3** в зависимости от рН среды: **(а)** в щелочной среде; **(б)** в щелочной среде, переходящей в нейтральную; **(в)** в кислой среде. Зависимости потенциалов полуволны ( $E^{1/2}$ ) от значения рН среды: **(г)** в щелочной среде; **(д)** в щелочной среде, переходящей в нейтральную; **(е)** в кислой среде.



**Рисунок А27.** Предполагаемый механизм восстановления производного феназина **A3** в кислой, нейтральной и щелочной средах.



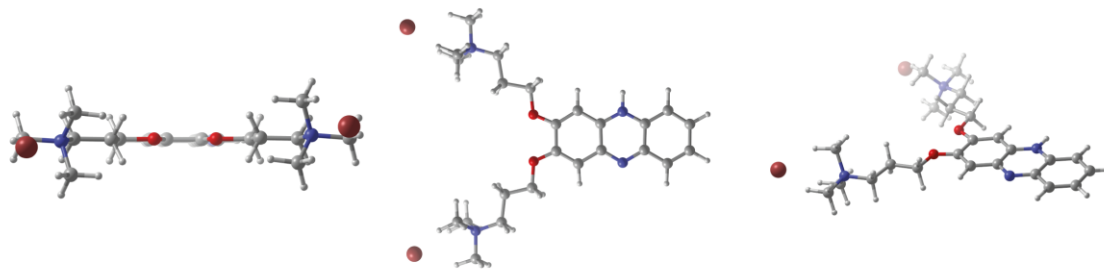
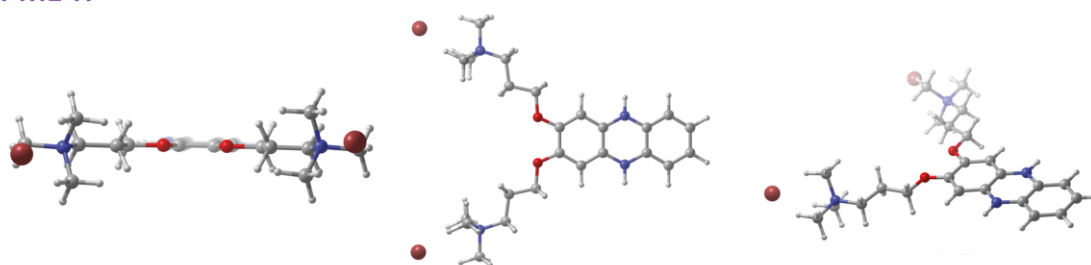
**Рисунок A28.** Теоретически рассчитанные структуры для соединения **A3**, восстановленной формы **A3-H•** ( $A3 + 1e^- + 1H^+$ ), восстановленной формы **H-A3-H** ( $A3 + 2e^- + 2H^+$ ) и других теоретически возможных структур в нейтральной среде.

**Таблица A4.** Расчётные и измеренные значения потенциалов восстановления соединения **A3** в нейтральной среде.

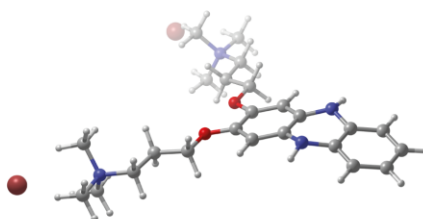
Реакция	$A3 + e^- + H^+ \rightarrow A3-H\cdot$	$A3-H\cdot + e^- + H^+ \rightarrow H-A3-H$
Расчётное значение потенциала восстановления (В) vs. NHE	-0.446 В	-0.065 В
Измеренное значения потенциала восстановления (В) vs. NHE 1M NaCl	-0.460 В	

**Таблица A5.** Расчётные значения потенциалов восстановления других, теоретически возможных, побочных реакций соединения **A3** в нейтральной среде.

Реакция	$A3 + e^- \rightarrow A3^{\cdot-}$	$A3 + 2e^- \rightarrow A3^{2-}$	$A3 + 2e^- + H^+ \rightarrow A3-H\cdot$
Расчётное значение потенциала восстановления (В) vs. NHE	-2.615 В	-3.942 В	-1.422 В

M1-H<sup>+</sup>H-M1-H<sup>+</sup>

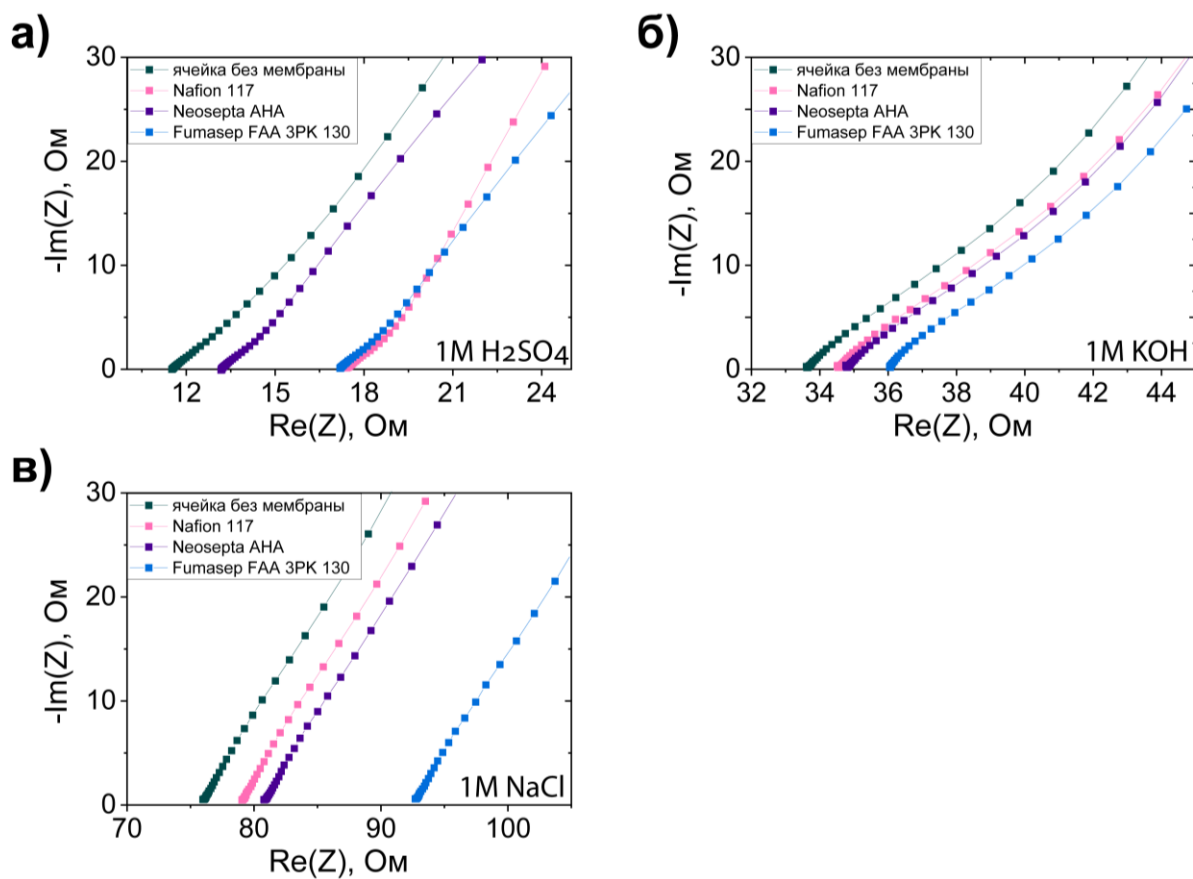
H-M1-H



**Рисунок A29.** Теоретически рассчитанные структуры для соединения **A3-H<sup>+</sup>**, восстановленной формы **A3-H<sup>+</sup>** ( $A3 + 1e^- + 1H^+$ ), восстановленной формы **H-A3-H** ( $A3 + 2e^- + 2H^+$ ) в кислой среде.

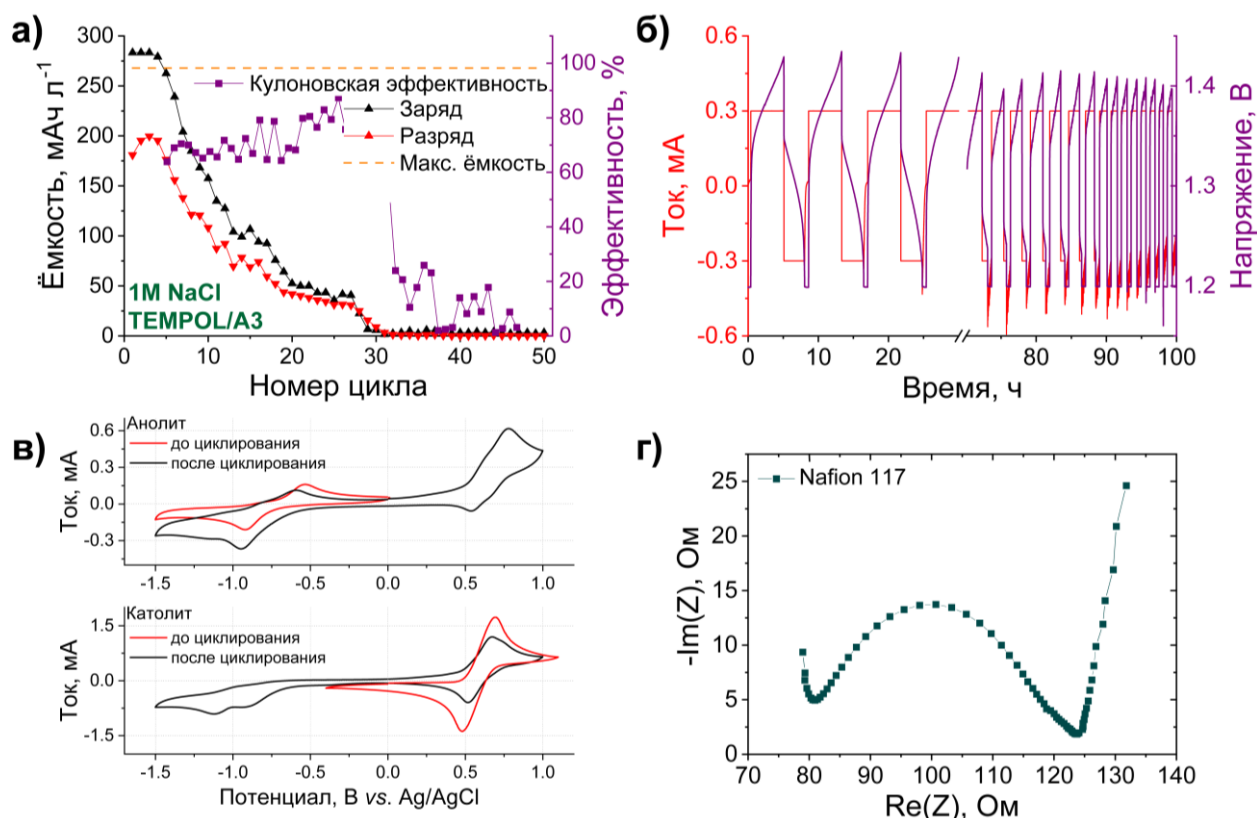
**Таблица A6.** Расчётные и измеренные значения потенциалов восстановления соединения **A3** в кислой среде.

Реакция	$A3-H^+ + e^- + H^+ \rightarrow H-A3-H^+$	$H-A3-H^+ + e^- \rightarrow H-A3-H$
Расчётное значение потенциала восстановления (В) vs. NHE	0.298 В	-0.073 В
Измеренные значения потенциала восстановления (В) vs. NHE 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.26 В	-0.05 В



**Рисунок А30.** Диаграммы Найквиста непроточных ячеек типа h-cell с мембранами Nafion 117, Neosepta АНА, Fumasep-FAA-3-РК и без мембраны (для оценки сопротивления раствора): **(а)** кислая среда, **(б)** щелочная среда, **(в)** нейтральная среда.

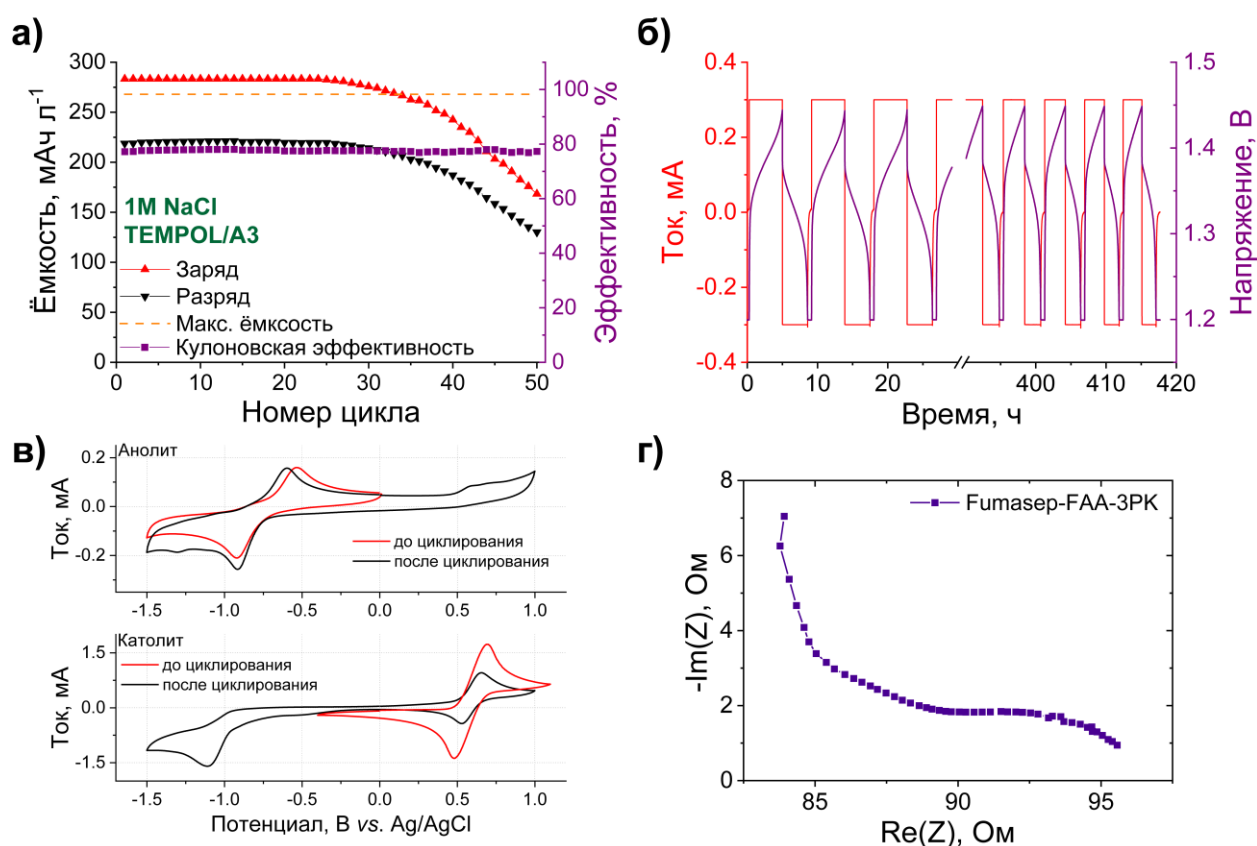
## h-cell, мембрана Nafion 117



**Рисунок А31.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с **TEMPOL** в качестве католита и **A3** в качестве анолита и мембраной Nafion 117. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 30 часов и 70-100 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста непроточной ячейки после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты, **A3** – 5.0 мМ, **TEMPOL** - 50.0 мМ, NaCl – 1.0 М в деионизированной воде. Время заряда и разряда батареи было ограничено 18 000 секунд, что соответствует 108% от теоретической ёмкости батареи.

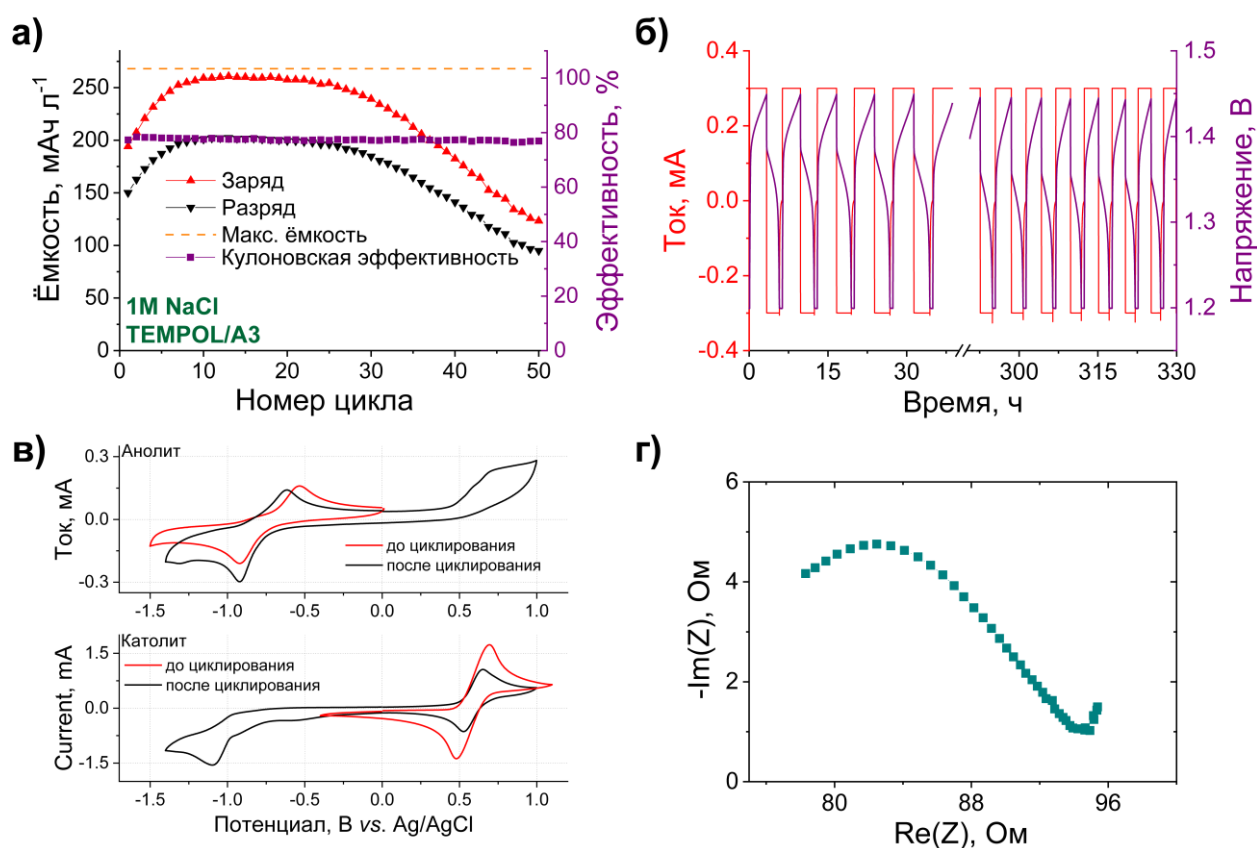
### h-cell, мембрана Fumasep FAA-3PK-130



**Рисунок А32.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с **TEMPOL** в качестве католита и **A3** в качестве анолита и мембраной Fumasep FAA-3PK-130. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 30 часов и 390-420 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста непроточной ячейки после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты, **A3** – 5.0 мМ, **TEMPOL** – 50.0 мМ, NaCl – 1.0 М в деионизированной воде. Время заряда и разряда батареи было ограничено 18 000 секунд, что соответствует 108% от теоретической ёмкости батареи.

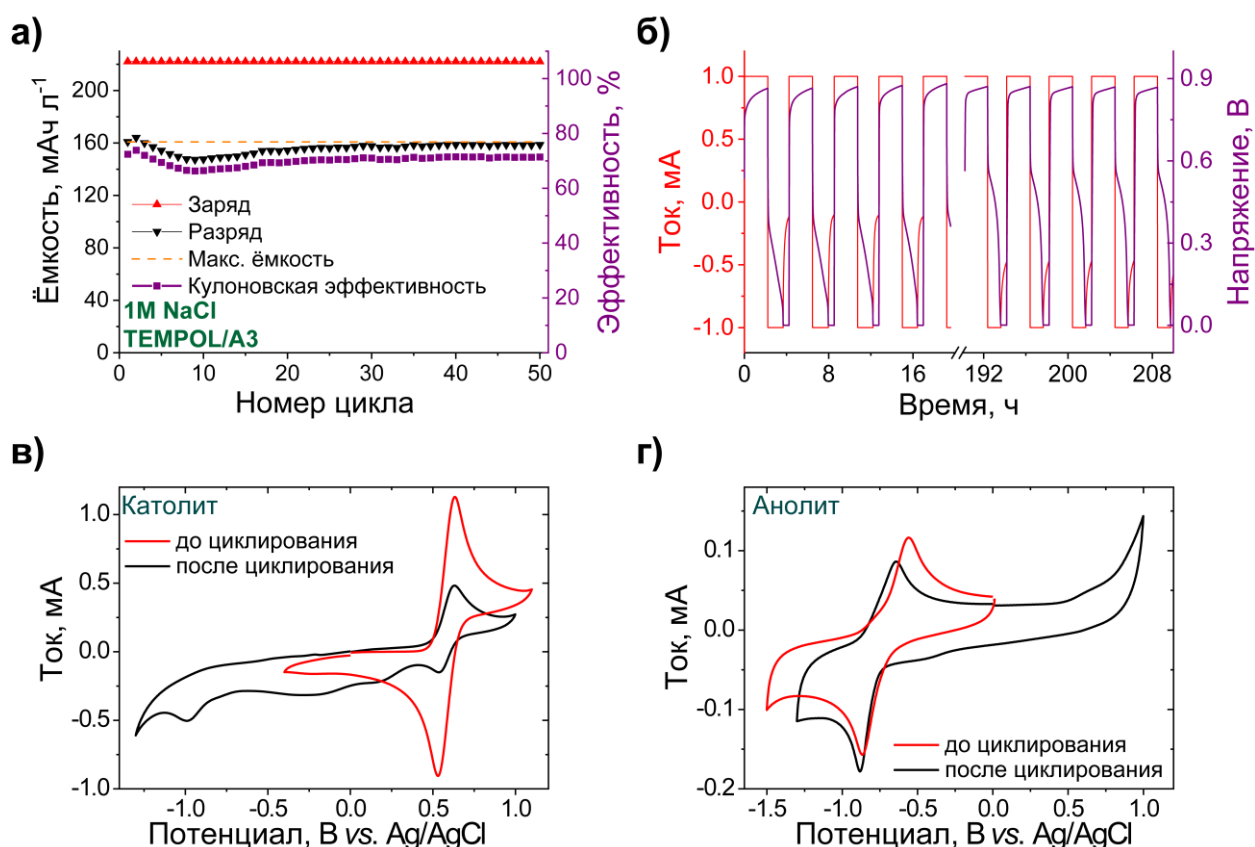
### h-cell, мембрана Neosepta ANA membrane



**Рисунок А33.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с **TEMPOL** в качестве католита и **A3** в качестве анолита и мембраной Neosepta ANA. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 40 часов и 190-330 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста непроточной ячейки после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты, **A3** – 5.0 мМ, **TEMPOL** – 50.0 мМ, NaCl – 1.0 М в деионизированной воде. Время заряда и разряда батареи было ограничено 18 000 секунд, что соответствует 108% от теоретической ёмкости батареи.

## Проточный аккумулятор, мембрана Neosepta ANA

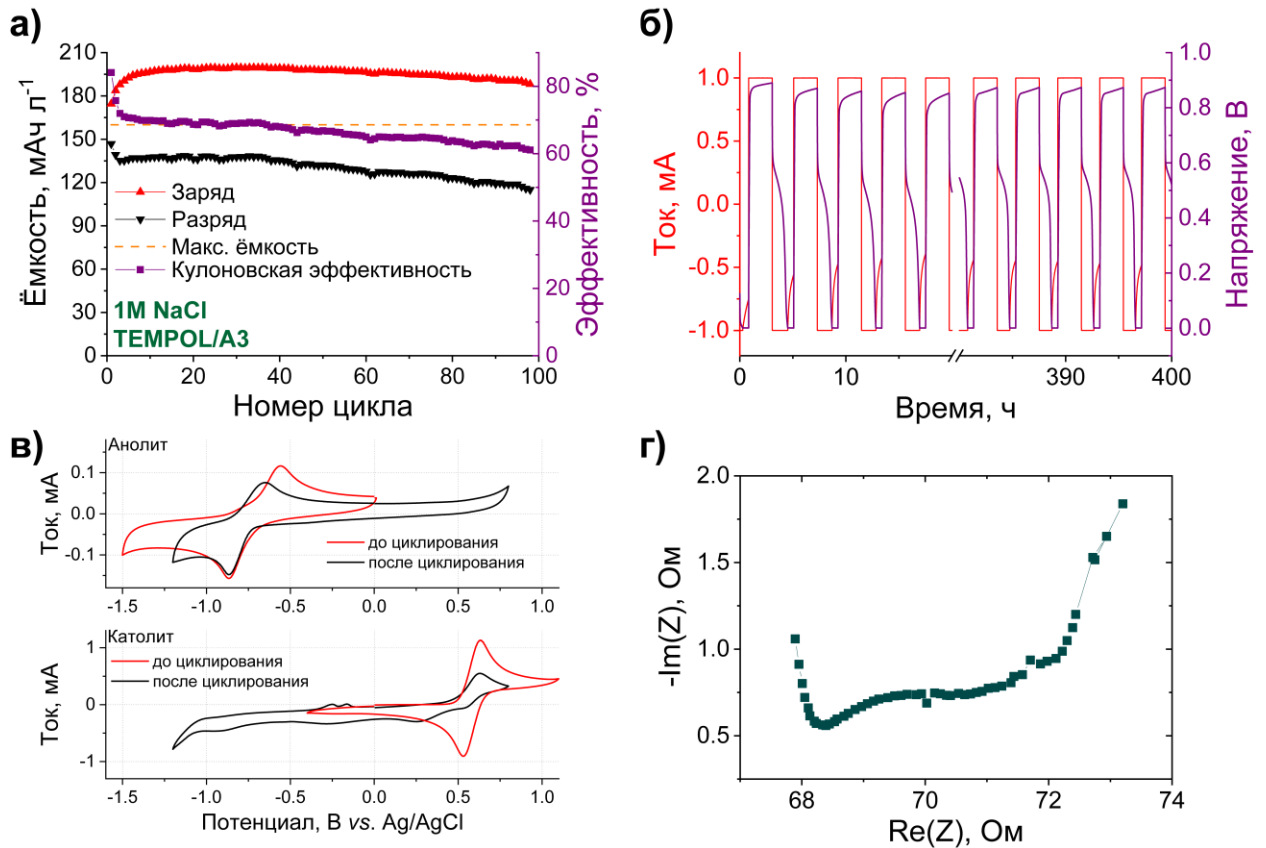


**Рисунок А34.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора с **TEMPOL** в качестве католита и **A3** в качестве анолита и мембраной Neosepta ANA. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 20 часов и 190-210 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста проточного аккумулятора после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты, **A3** – 3.0 мМ, **TEMPOL** – 30.0 мМ, NaCl – 1.0 М в деионизированной воде. Время заряда и разряда батареи было ограничено 8 000 секунд, что соответствует 138% от теоретической ёмкости батареи.



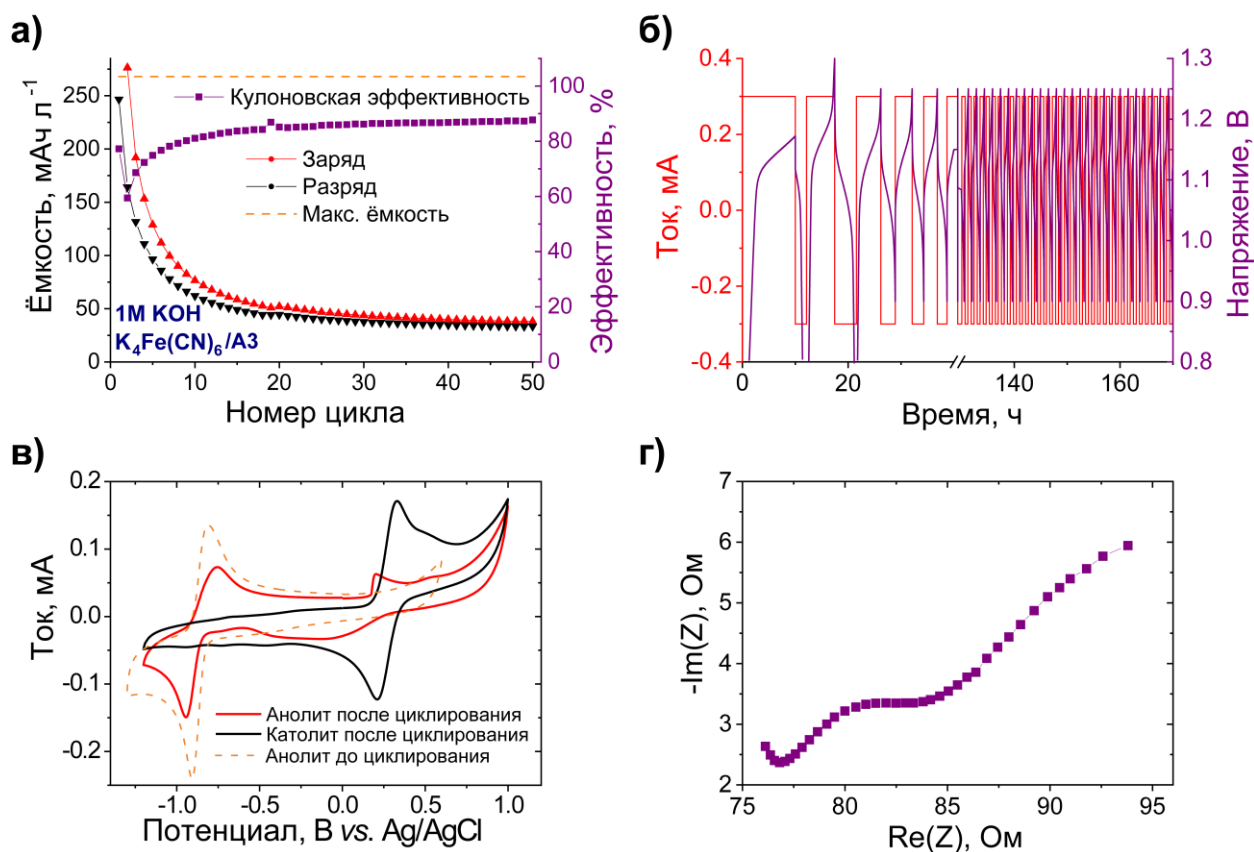
## Проточный аккумулятор, мембрана Neosepta АНА



**Рисунок А35.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для проточного аккумулятора с **TEMPOL** в качестве католита и **A3** в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 20 часов и 190-210 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста проточного аккумулятора после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты, **A3** – 3.0 мМ, **TEMPOL** – 30.0 мМ, NaCl – 1.0 М в деионизированной воде. Время заряда и разряда батареи было ограничено 8 000 секунд, что соответствует 138% от теоретической ёмкости батареи.

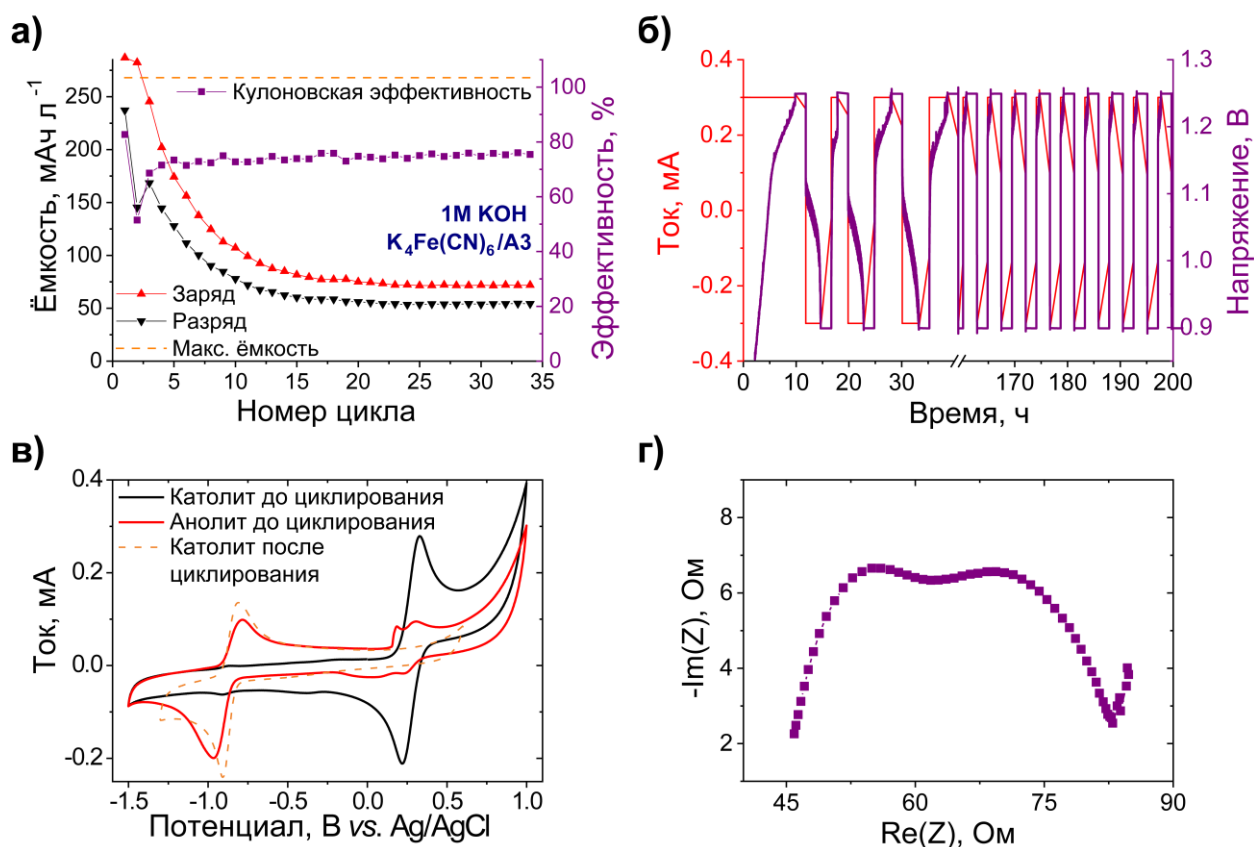
## h-cell, мембрана Neosepta АНА



**Рисунок А36.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в качестве католита и А3 в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 30 часов и 140-170 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста непроточной ячейки после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  – 15 мМ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  – 7.5 мМ, КОН – 1.0 М в деионизированной воде; анолит: А3 – 5.0 мМ, КОН – 1.0 М в деионизированной воде.

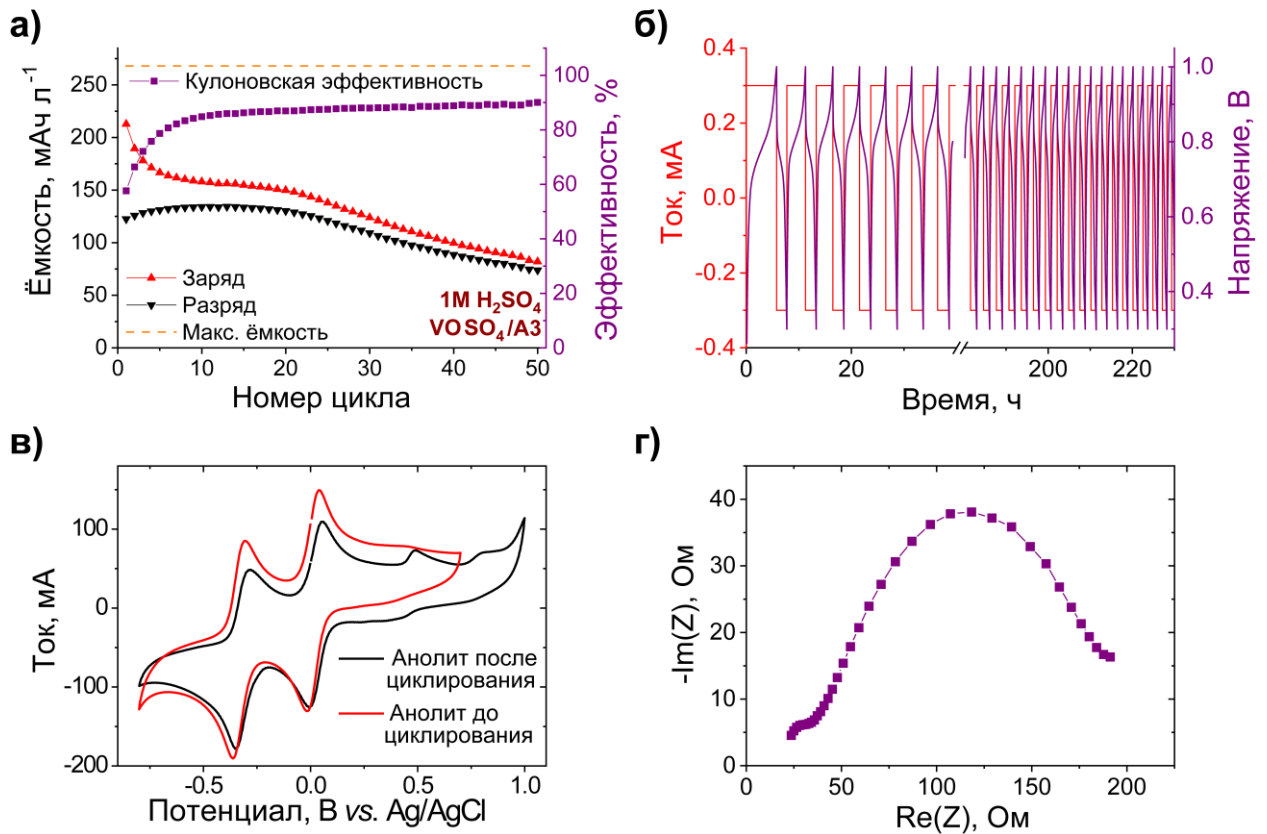
## h-cell, мембрана Neosepta АНА



**Рисунок А37.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в качестве католита и АЗ в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 40 часов и 160-200 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита и католита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста непроточной ячейки после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит:  $K_4Fe(CN)_6$  – 15 мМ,  $K_3Fe(CN)_6$  – 7.5 мМ, KOH – 1.0 М в деионизированной воде; анолит: АЗ – 5.0 мМ, KOH – 1.0 М в деионизированной воде.

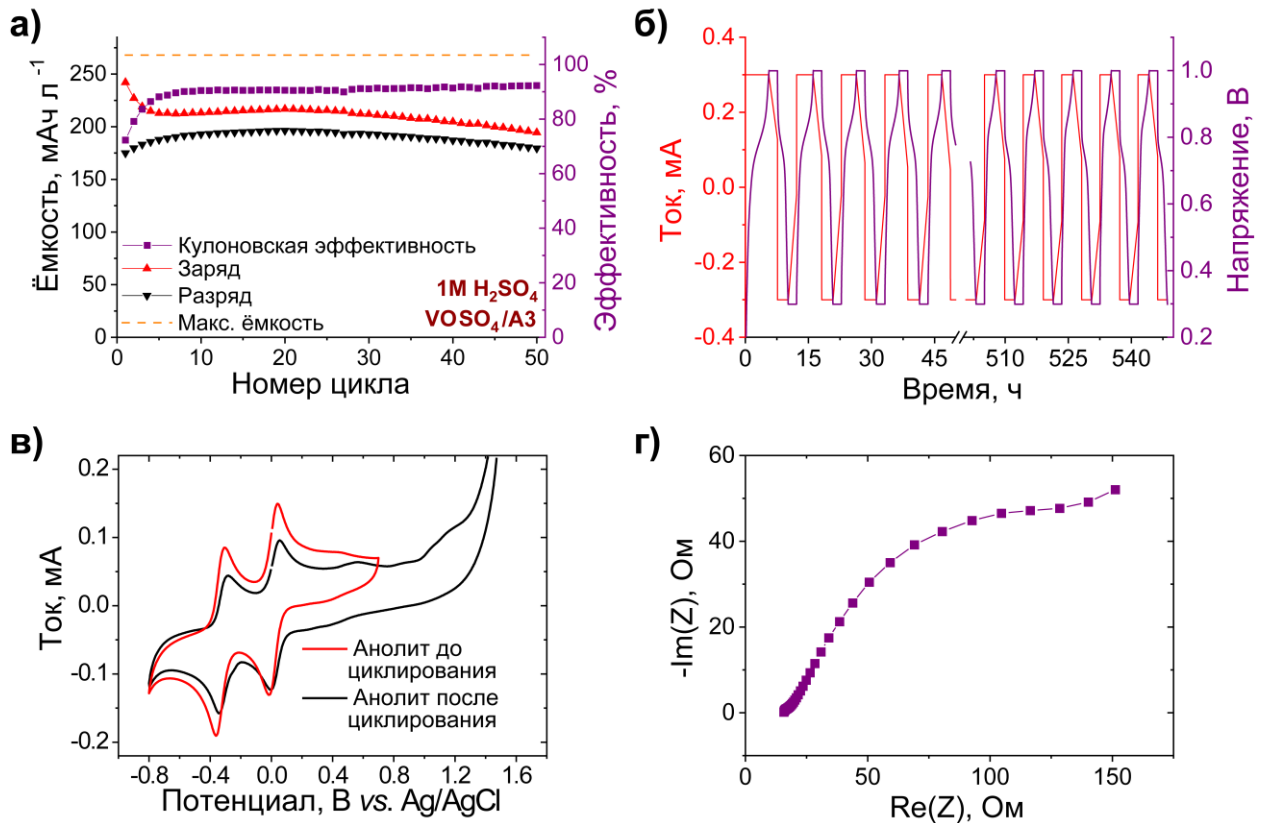
### h-cell, мембрана Neosepta АНА



**Рисунок А38.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с VOSO<sub>4</sub> в качестве католита и АЗ в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 40 часов и 190-230 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста проточного аккумулятора после циклирования.

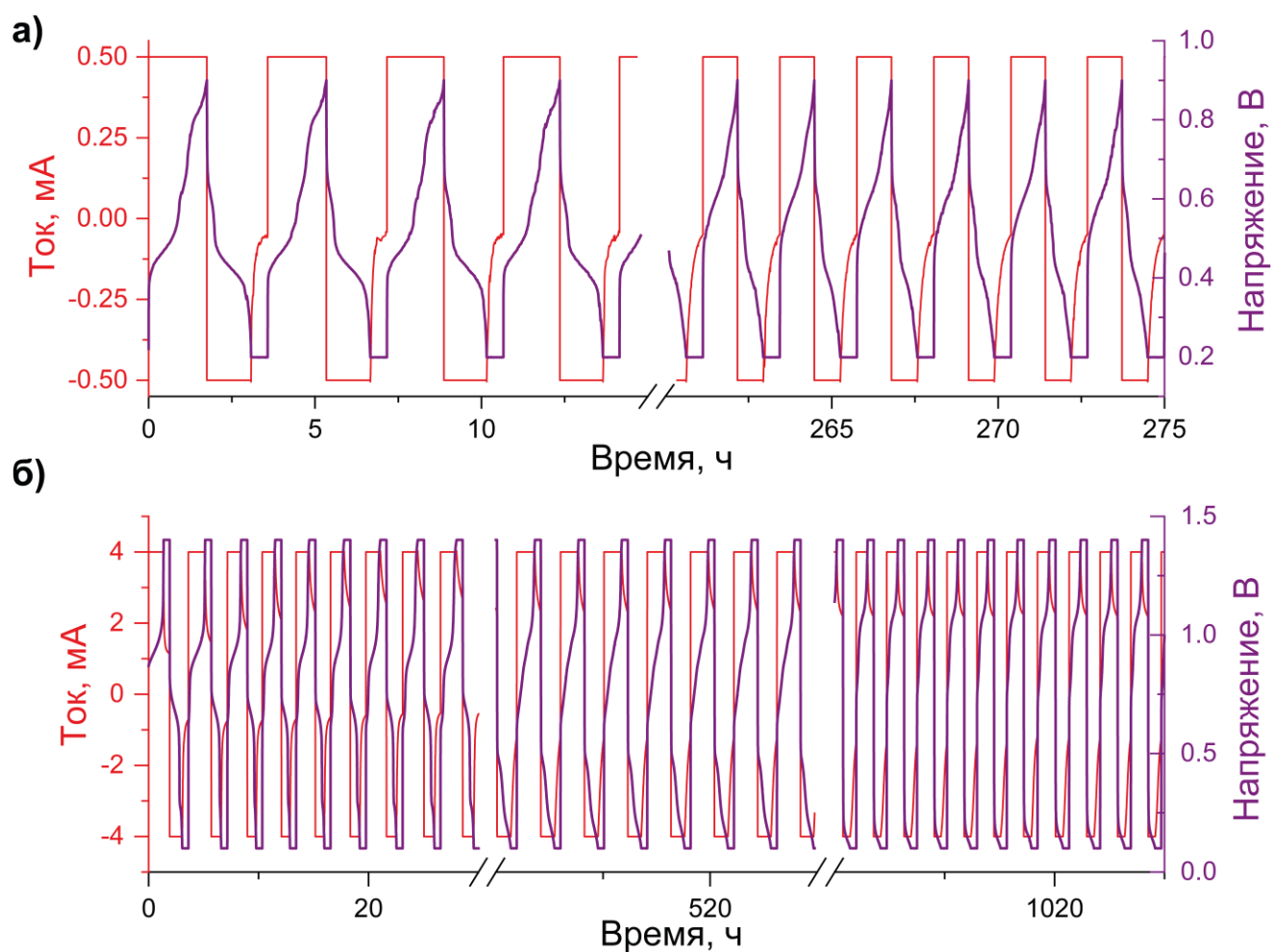
Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит: VOSO<sub>4</sub> – 15 мМ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1.0 М в деионизированной воде; анолит: АЗ – 5.0 мМ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1.0 М в деионизированной воде.

### h-cell, мембрана Neosepta ANA



**Рисунок А39.** (а) Зависимости зарядной и разрядной ёмкости и Кулоновской эффективности от номера цикла для непроточной ячейки с VOSO<sub>4</sub> в качестве католита и А3 в качестве анолита и мембраной Neosepta ANA. (б) Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 50 часов и 500-550 часов работы батареи. (в) ЦВА анолита до и после циклирования батареи. (д) Диаграммы Найквиста проточного аккумулятора после циклирования.

Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит: VOSO<sub>4</sub> – 15 мМ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1.0 М в деионизированной воде; анолит: А3 – 5.0 мМ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1.0 М в деионизированной воде.



**Рисунок А40. (а)** Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 15 часов и 260-275 часов работы батареи проточного аккумулятора с  $\text{VOSO}_4$  в качестве католита и  $\text{A3}$  в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит:  $\text{VOSO}_4$  – 10 мМ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.0 М в деионизированной воде; анолит:  $\text{A3}$  – 3.0 мМ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.0 М в деионизированной воде. **(б)** Зависимость тока и напряжения батареи от времени на примере первых 30 часов, 500-530 и 1000-1030 часов работы проточного аккумулятора с  $\text{VOSO}_4$  в качестве католита и  $\text{A3}$  в качестве анолита и мембраной Neosepta АНА. Состав электролитов: несмешанные электролиты; католит:  $\text{VOSO}_4$  – 60 мМ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.0 М в деионизированной воде; анолит:  $\text{A3}$  – 20.0 м М,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.0 М в деионизированной воде.

**Список литературы, используемой в Приложении**

П1. Steen J.S., Nuismer J.L., Eiva V., Wiglema A.E.T., Daub N., Hjelm J., Otten E. Blatter Radicals as Bipolar Materials for Symmetrical Redox-Flow Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – V. 144, N. 11. – P. 5051–5058.

П2. Pasala V., Ramachandra C., Sethuraman S., Ramanujam K. A High Voltage Organic Redox Flow Battery with Redox Couples  $O_2$ /Tetrabutylammonium Complex and Tris(4-bromophenyl)amine as Redox Active Species // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165, N. 11. – P. A2696–A2702.

П3. Wu C., Djurovich P.I., Thompson M.E. Study of energy transfer and triplet exciton diffusion in hole-transporting host materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19, N. 19. – P. 3157–3164.