

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Sledování stability vybraných sulfonovaných derivátů antrachinonu  
v průtočných bateriích a v technologii odsiřování koksárenského plynu

Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Ladislav Klouček**  
Osobní číslo: **C20528**  
Studijní program: **N0531A130028 Analytická chemie**  
Téma práce: **Sledování stability vybraných sulfonovaných derivátů antrachinonu v průtočných bateriích a v technologii odsiřování koksárenského plynu**  
Zadávající katedra: **Katedra analytické chemie**

## Zásady pro vypracování

1. V dostupné literatuře vyhledejte a rešeršně zpracujte tematiku průtočných baterií a zaměřte se na možnosti využití sulfonovaných antrachinonů v těchto aplikacích.
2. Popište možnosti využití sulfonovaných antrachinonů v technologii odsiřování koksárenských plynů.
3. Navrhněte a optimalizujte HPLC metodu pro separaci a kvantifikaci sulfonovaných derivátů antrachinonu v elektrolytech průtočných baterií a v technologických roztocích odsiřovacího Stretford procesu.
4. Zaměřte pozornost na další analytické nástroje vhodné pro monitoring kvality sulfonovaných antrachinonů v obou zmíněných procesech.
5. Dosažené výsledky vyhodnoťte a diskutujte v kontextu s elektrochemickými experimenty, respektive odsiřovací technologií.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:  
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jan Fischer, CSc.**  
Katedra analytické chemie  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jan Vyňuchal, Ph.D.**  
Synthesia a.s. Pardubice

Datum zadání diplomové práce: **7. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Karel Ventura, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 21. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Sledování stability vybraných sulfonovaných derivátů antrachinonu v průtočných bateriích a v technologii odsiřování koksárenského plynu jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne.....

.....

Ladislav Klouček

## **Anotace**

Tato diplomová práce je zaměřena na sledování sulfonovaných antrachinonů v elektrolytech redoxních průtočných baterií a na navržení vhodných metod pro jejich kvalitativní analýzu a stanovení. Dále se práce zabývá sledováním sulfonovaných antrachinonů jako účinné látky během Stretford procesu při odsiřování koksárenského plynu.

## **Klíčová slova**

Sulfonované antrachinony, Stretford proces, HPLC, redoxní průtočné baterie.

## **Title**

Monitoring the stability of selected sulphonated anthraquinone derivatives in flow batteries and in the coke oven gas desulphurisation technology

## **Annotation**

This diploma thesis is focused on the monitoring of sulphonated anthraquinones in the electrolytes of redox flow batteries and on the design of suitable methods for their qualitative analysis and determination. Furthermore, the work deals with the monitoring of sulphonated anthraquinones as active substances during the Stretford process in coke oven gas desulphurization.

## **Keywords**

Sulphonated anthraquinones, Stretford process, HPLC, redox flow batteries.

## Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Janu Fischerovi, CSc. a konzultantům Ing. Janu Vyňuchalovi, Ph.D., Ing. Barboře Řehákové a Ing. Jakubu Valtrovi ze společnosti Synthesia, a.s. za odborné vedení při práci v laboratoři, nedocenitelné rady a za vstřícnost a ochotu, které se mi dostalo vždy, když bylo třeba. Dále děkuji Ing. Petru Mazúrovi, Ph.D. z VŠCHT Praha za umožnění spolupráce na výzkumu redoxní průtočné baterie provozované na jeho pracovišti, za dodání vybraných experimentálních dat a za cenné připomínky k práci.

V neposlední řadě děkuji své rodině a přítelkyni za trpělivost a podporu v průběhu studia.

# Obsah

<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>10</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>12</b>
<b>SEZNAM ZKRATEK</b> .....	<b>13</b>
1 Úvod a cíle práce .....	15
2 Teoretická část .....	17
2.1 Synthesia, a.s. ....	17
2.2 Sulfonované anthrachinony .....	18
2.2.1 Antrachinon .....	18
2.2.2 Sulfonované deriváty anthrachinonu .....	19
2.2.3 Výroba anthrachinon disulfonových kyselin a příslušné deriváty .....	20
2.2.3.1 Antrachinon-2,6-disulfonová kyselina .....	20
2.2.3.2 Antrachinon-2,7-disulfonová kyselina .....	21
2.2.3.3 Anthrachinon-2-sulfonová kyselina .....	22
2.3 Průtočné baterie .....	22
2.3.1 Princip redoxních průtočných baterií .....	23
2.3.2 Membrány .....	23
2.3.2.1 Intově výměnné membrány .....	24
2.3.3 Elektrody .....	24
2.3.4 Základní parametry redoxních průtočných baterií .....	25
2.3.5 Porovnání Li-Ion baterií a průtočných baterií .....	25
2.3.6 Druhy průtočných baterií .....	26
2.3.6.1 Anorganické průtočné baterie .....	26
2.3.6.2 Vodné organické redoxní průtočné baterie .....	30
2.3.6.3 Katolyty pro vodné redoxní průtočné baterie .....	31
2.3.6.4 Anolyty pro vodné redoxní průtočné baterie .....	32
2.3.6.5 Elektrolyty na bázi solí anthrachinon-disulfonových kyselin .....	33
2.4 Stretford proces .....	34
2.4.1 Clausův proces .....	36
2.5 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie .....	36
2.5.1 Princip HPLC .....	36
2.5.2 Instrumentace HPLC .....	37
2.5.3 Detekce a detektor s diodovým polem .....	38
2.6 Možnosti analýzy sulfonovaných anthrachinonů .....	38

2.6.1	HPLC/MS .....	38
2.6.2	Kapilární elektroforéza.....	39
2.7	Cíle práce.....	39
3	Experimentální část .....	41
3.1	Chemikálie .....	41
3.2	Přístroje a vybavení .....	42
3.3	Podmínky měření sulfonovaných anthrachinonů .....	44
3.4	Příprava mobilních fází .....	45
3.5	Příprava kalibračních řad sulfonovaných anthrachinonů.....	45
3.6	Příprava analyzovaných vzorků pro HPLC.....	46
3.7	Příprava analyzovaných vzorků pro UV-VIS analýzu .....	46
3.8	Příprava solí disulfonovaných anthrachinonů.....	46
3.8.1	Příprava vápenaté, disodné a diamonné soli anthrachinondisulfonové kyseliny .....	47
3.9	Měření celkové koncentrace sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech pro průtočné baterie.....	49
3.10	Stanovení dalších látek ve vzorcích sulfonovaných anthrachinonů .....	49
3.11	Vzorky elektrolytů redoxních průtočných baterií.....	49
3.12	Vzorky plstěných elektrod .....	50
3.13	Příprava vzorků pro látkovou bilanci .....	50
4	Diskuse a výsledky .....	51
4.1	Optimalizace separace sulfonovaných anthrachinonů pomocí HPLC .....	51
4.2	Kalibrační měření pro HPLC .....	53
4.3	Rozpustnost solí sulfonovaných anthrachinonů v destilované vodě .....	54
4.4	Sledování sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech vodných redoxních průtočných baterií .....	55
4.4.1	Sledování koncentrace solí sulfonovaných anthrachinonů pomocí HPLC-DAD.....	55
4.4.1.1	Srovnání koncentrací solí sulfonovaných anthrachinonů v roztoku elektrolytu před a po cyklování .....	56
4.4.1.2	Analýza a porovnání vstupních komerčních vzorků s laboratorně připravenými vzorky .....	56
4.4.1.3	Porovnání separace vstupního vzorku a elektrolytů připravených z tohoto vzorku.....	58
4.4.2	Sledování změn koncentrace sulfonovaných anthrachinonů pomocí UV spektrometrie.....	60
4.4.3	Bilance sulfonovaných anthrachinonů v průtočné baterii.....	62



4.4.4	Shrnutí výsledků analýz sulfonovaných anthrachinonů ve vodných redoxních průtočných bateriích.....	63
4.4.5	Barevnost standardů solí sulfonovaných anthrachinonů v závislosti na změně pH .....	66
4.4.6	Vliv světelného záření na změnu barevnosti roztoku sulfonovaných anthrachinonů.....	69
4.5	Sledování koncentrace sulfonovaných anthrachinonů v odsiřovacím Stretford procesu .....	70
4.5.1	Sledování AQDS pomocí HPLC-DAD .....	70
4.5.2	UV spektrofotometrické sledování AQDS.....	71
5	Závěr .....	73
6	Literatura .....	75
	Přílohy.....	78

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: 9,10-Anthrachinon .....	18
Obrázek 2: Oxidace anthracenu na 9,10-anthrachinon.....	18
Obrázek 3: Syntéza anthrachinonu Friedel–Craftsovou reakcí .....	19
Obrázek 4: Aromatická sulfonace .....	19
Obrázek 5: Sulfonace anthrachinonu oleem za zvýšené teploty .....	20
Obrázek 6: Reakce dvouelektronového přenosu 2,7-AQDS během elektrochemického namáhání .....	21
Obrázek 7: Obecné schéma průtočné baterie s membránou.....	22
Obrázek 8: Plstěná uhlíková elektroda (vlastní foto).....	25
Obrázek 9: Schéma vanadové redoxní průtočné baterie .....	27
Obrázek 10: Schéma celoželezné redoxní průtočná baterie.....	29
Obrázek 11: Schéma H <sub>2</sub> -Br <sub>2</sub> redoxní průtočné baterie.....	29
Obrázek 12: Schéma Zn-Br redoxní průtočné baterie.....	30
Obrázek 13: Modifikace ferrocenu FcNCl a FcN <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	31
Obrázek 14: 4-hydroxy-TEMPO .....	32
Obrázek 15: 2,6-dihydroxyanthrachinon .....	33
Obrázek 16: Viologen.....	33
Obrázek 17: Schéma Stretford procesu .....	35
Obrázek 18: HPLC instrumentace.....	37
Obrázek 19: Redoxní průtočná baterie na pracovišti VŠCHT Praha.....	42
Obrázek 20: Kapalinový chromatograf Agilent 1260 Infinity II (vlastní foto) .....	43
Obrázek 21: Sulfonační aparatura s Vertex teploměrem pro přípravu 2,7-AQDS .....	48
Obrázek 22: Chromatogram směsného roztoku standardů složek AQDS včetně izomerů .....	52
Obrázek 23: Chromatogram komerčního vzorku K1 .....	57
Obrázek 24: Chromatogram laboratorně připraveného vzorku L3 a komerčních vzorků K1 a K2.....	57
Obrázek 25: Chromatogram laboratorně připraveného vzorku 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> (L3)..	58
Obrázek 26: Chromatogram elektrolytu 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> před cyklováním ze vstupního vzorku L3 .....	59
Obrázek 27: Chromatogram elektrolytu 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> po cyklování ze vstupního vzorku L3 .....	59

Obrázek 28: Normalizovaná spektra izomerů sulfonovaného anthrachinonu. ....	60
Obrázek 29: UV spektrum roztoku 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> (vzorek L3) před a po elektrochemickém cyklování .....	61
Obrázek 30: Sledování změn koncentrace 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (vzorek L4) pomocí UV spektrometrie.....	61
Obrázek 31: Sledování pH analytu (2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> ) v průběhu elektrochemického namáhání .....	65
Obrázek 32: Sledování absorbance analytu (2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> ) v průběhu elektrochemického namáhání .....	65
Obrázek 33: Změna barevnosti standardu 2,6-AQDS-Na <sub>2</sub> .....	67
Obrázek 34: Změna barevnosti 0,45M roztoku 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> P.C.....	67
Obrázek 35: EPR analytu 0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> po elektrochemickém cyklování..	68
Obrázek 36: Změna absorbance 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> po působení světla .....	69
Obrázek 37: Změna barevnosti 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> po působení světla a po probublání vzduchem.....	70
Obrázek 38: Absorpční pásy vzorků AQDS ve Stretford procesu .....	72

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Porovnání parametrů klasických Li-Ion baterií a RFB.....	26
Tabulka 2: Podmínky měření HPLC-DAD .....	44
Tabulka 3: Optimalizace metody .....	51
Tabulka 4: Optimalizované podmínky gradientové eluce .....	52
Tabulka 5: Identifikace sledovaných složek AQDS .....	52
Tabulka 6: Parametry kalibračních křivek pro nižší koncentrace.....	53
Tabulka 7: Parametry kalibračních křivek pro vyšší koncentrace.....	53
Tabulka 8: Rozpustnost připravených solí AQDS v destilované vodě.....	54
Tabulka 9: Informace ke vstupním vzorkům.....	55
Tabulka 10: Složení komerčních vzorků 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> .....	56
Tabulka 11: Procentuální poklesy koncentrací složek AQDS u jednotlivých experimentů .....	59
Tabulka 12: UV-VIS měření elektrolytů cyklovaných v glove-boxu .....	61
Tabulka 13: Látková bilance 2,7-AQDS v průtočné baterii.....	63
Tabulka 14: Komplexní výsledky analýz elektrolytů .....	64
Tabulka 15: Vliv pH na barevnost elektrolytů .....	66
Tabulka 16: Relativní zastoupení AQDS.....	71
Tabulka 17: Absorbance technologických roztoků AQDS dle UV spekter.....	72

## SEZNAM ZKRATEK

1-AQS	sůl anthrachinon-1-sulfonové kyseliny
2-AQS	sůl anthrachinon-2-sulfonové kyseliny
2,6-AQDS	sůl anthrachinon-2,6-disulfonové kyseliny
2,6-DHAQ	2,6-dihydroxyanthrachinon
2,7-AQDS	sůl anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny
AO-RFB	vodná organická redoxní průtočná baterie
AQ	anthrachinon
AQDSH <sub>2</sub>	anthrachinondisulfonová kyselina
c	molární koncentrace
c <sub>m</sub>	hmotnostní koncentrace
CZE	kapilární zónová elektroforéza
DAD	detektor diodového pole
FcNCl	(ferocenylmethyl)trimethylamoniumchlorid
FcN <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	N1-ferocenylmethyl-N1,N1,N2,N2,N2-pentamethylpropan-1,2-diamoniumdibromid
GC	skelný uhlík (glassy carbon)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
Li-Ion	lithiově-iontový akumulátor (baterie)
MeOH	methanol
MF	mobilní fáze
MS	hmotnostní spektrometrie
PANI	polyanilin
PR.C.	před cyklováním
P.C.	po cyklování
RFB	redoxní průtočná baterie
SF	stacionární fáze
SHE	standardní vodíková elektroda

TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
TEOA	triethanolamin
VRFB	vanadové redoxní průtočné baterie

# 1 Úvod a cíle práce

Elektrická energie je nezbytnou součástí každodenního života. Její spotřeba neustále vzrůstá a její uskladňování bylo a stále je diskutovaným problémem obzvláště v této době, kdy se svět odklání od klasických zdrojů elektrické energie. Pravděpodobně nejlepší řešení pro uskladnění velkého množství elektrické energie představují průtočné baterie, které se stávají zásobárnou obnovitelné energie. Přímé ukládání energie produkované alternativními zdroji, tj. zejména fotovoltaickými články a větrnými a vodními elektrárnami, skýtá značné výhody a předznamenává nové možnosti např. při nabíjení v elektromobilovém průmyslu.

Průtočné baterie představují konkurenci k tradičně používaným lithium-iontovým akumulátorům. Ty mají oproti průtočným bateriím výhodu v možnosti miniaturizace a ukládání i velkého množství energie v malém objemu. Nevýhodou je však vysoká poptávka po lithiu a jeho snižující se zásoby v přírodě. V případě průtočných baterií se předpokládá jejich neměnné umístění. Podstatnou výhodou je i možnost nezávislého nastavení výkonu a kapacity takové baterie. Dále také nehrozí nebezpečí exploze oproti lithiovému akumulátoru. U vanadových průtočných baterií je možné elektrolyty i jednoduše zregenerovat.

Koncem 80. let 20. století se začaly rozvíjet systémy průtočných baterií využívající redoxních vlastností vanadu, jehož neoddiskutovatelnou výhodou je možnost využití několika oxidačních stavů vanadu. V současné době jsou však snahy o vytvoření průtočné baterie, jejíž fungování je založeno na redoxních reakcích organických látek. V případě této diplomové práce se jedná o sulfonované anthrachinony, jež lze kvůli jejich oxidačně-redukčním vlastnostem využít jako aktivní látku záporného elektrolytu baterie. Zde nastává místo pro otázku, zda je roztok rozpuštěných solí sulfonovaných anthrachinonů vhodným a stabilním elektrolytem, jakým způsobem se během fungování průtočné baterie, tedy cyklického nabíjení a vybíjení, mění koncentrace solí anthrachinondisulfonových kyselin (dále pouze jako AQDS) a solí anthrachinonmonosulfonových kyselin (dále jako AQS) a také zda nedochází ke změně složení elektrolytu a vzájemné přeměně jednotlivých forem AQDS a AQS. Jak pro změny koncentrací, tak i pro kvalitativní popis forem AQDS a AQS lze použít HPLC-DAD analýzu.

Další část práce, která se zabývá analýzou vzorků odebraných při Stretford procesu, je úzce spjata s dopadem průmyslové výroby na životní prostředí a ochranou ovzduší. Během Stretford procesu je odstraněn sulfan  $H_2S$ , jenž představuje jednu z vedlejších složek koksárenského plynu vznikajícího při koksování černého uhlí. K oxidaci síry v  $H_2S$  na elementární síru je v tomto případě využito rozpuštěného vzdušného kyslíku a redoxních vlastností solí sulfonovaných anthrachinonů společně s katalytickými účinky vanadu.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Synthesia, a.s.

Historie společnosti Synthesia, a.s. se začala psát již roku 1920, kdy byla založena Československá akciová továrna na látky výbušné v Pardubicích. V období první republiky byla výroba továrny orientována zejména na anorganické látky, především na produkci kyseliny dusičné a sírové. Roku 1928 byl v Semtíně založen sesterský závod Synthesia, který zahájil v roce 1958 výrobu antrachinonových barviv a pigmentů.

Roku 2020 dosáhla společnost Synthesia sta let své existence. V průběhu staletí se z prvorepublikové pardubické továrny vyrábějící výbušniny stal rozsáhlý chemický komplex rozkládající se na 750 hektarech od Semtína po Rybitví. Společnost také přispěla k rozvoji chemického vzdělávání a na její popud byla v Pardubicích roku 1945 založena Střední průmyslová škola chemická a v roce 1950 Vysoká škola chemicko-technologická, od roku 2003 jako Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice <sup>1</sup>.

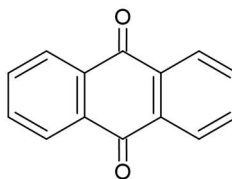
Společnost Synthesia se zabývá zejména výrobou organických pigmentů, barviv a účinných látek pro farmacii a zemědělství. Velmi úzce je spjata s dceřinou společností Výzkumným ústavem organických syntéz VUOS, a.s. sídlícím taktěž v semtínském areálu <sup>2</sup>.

## 2.2 Sulfonované anthrachinony

Sulfonované anthrachinony jsou aromatické organické sloučeniny, které nachází řadu uplatnění, mimo jiné při vývoji nových typů průtočných baterií, kde představují účinnou složku elektrolytu. Základním uhlovodíkem pro výrobu sulfonovaných anthrachinonů je anthracen s následným meziproduktem anthrachinonem<sup>3</sup>.

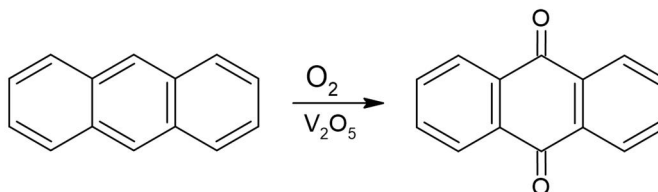
### 2.2.1 Anthrachinon

Mezi deriváty polyaromatického uhlovodíku anthracenu se řadí anthrachinony, aromatické organické sloučeniny, jež mají nejčastěji formu krystalického šedého až žlutého prášku nebo jehlicových krystalů. Jedná se o látku ve vodě jen málo rozpustnou, která se vyskytuje i v přírodě, a to v houbách, lišejnících nebo v rostlinách jako jsou aloe či rebarbora<sup>4</sup>.

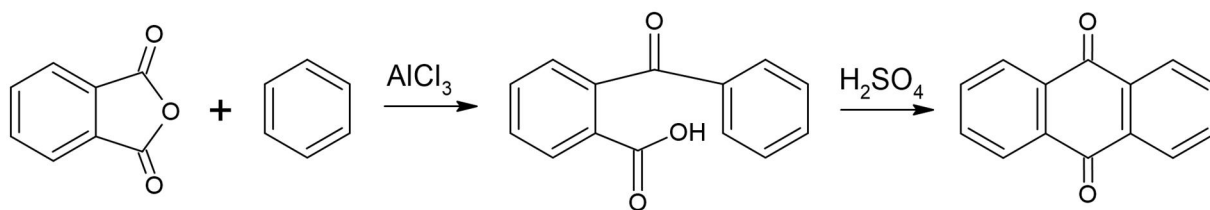


Obrázek 1: 9,10-Anthrachinon

Základní strukturu derivátů anthrachinonu tvoří 9,10-anthrachinon (obr. 1). Ten je možné připravit několika mechanismy, kterými jsou např. oxidace anthracenu oleem (obr. 2) nebo Friedel–Craftsovou reakcí (obr. 3), při níž dochází ke kondenzaci benzenu s ftalanhydridem za katalýzy  $\text{AlCl}_3$ <sup>5</sup>.



Obrázek 2: Oxidace anthracenu na 9,10-anthrachinon

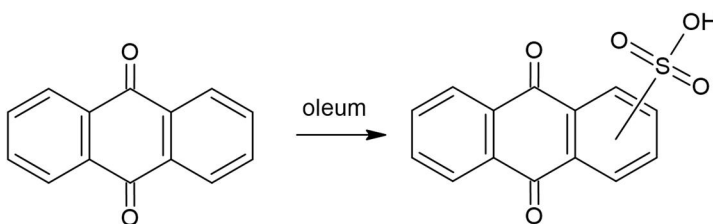


Obrázek 3: Syntéza anthrachinonu Friedel–Craftsovou reakcí

Použití anthrachinonu se vztahuje především na chemický průmysl, kde je nedílnou součástí výrobního procesu barviv nebo je využit jako katalyzátor při výrobě dřevoviny, jakožto papíru druhé a nižší jakostní kategorie. Vzhledem k rostoucí poptávce po alizarinu a dalších barvivech vyráběných z anthrachinonu vzrostla také jeho produkce, a to již ve 20. letech 19. století <sup>6</sup>.

### 2.2.2 Sulfonované deriváty anthrachinonu

Výroba sulfonovaných anthrachinonů spočívá v aromatické sulfonaci, reakci, při níž je vodíkový atom arenu nahrazen funkční skupinou sulfonované kyseliny (obr. 4). Aromatická sulfonace je nejčastěji realizována zahříváním aromatické sloučeniny s kyselinou sírovou za působení oxidu sírového jako elektrofilu. Jedná se o vratnou elektrofilní aromatickou substituci, kdy zpětná reakce, desulfonace, je prováděna v horkém a zředěném roztoku kyseliny <sup>7-8</sup>.

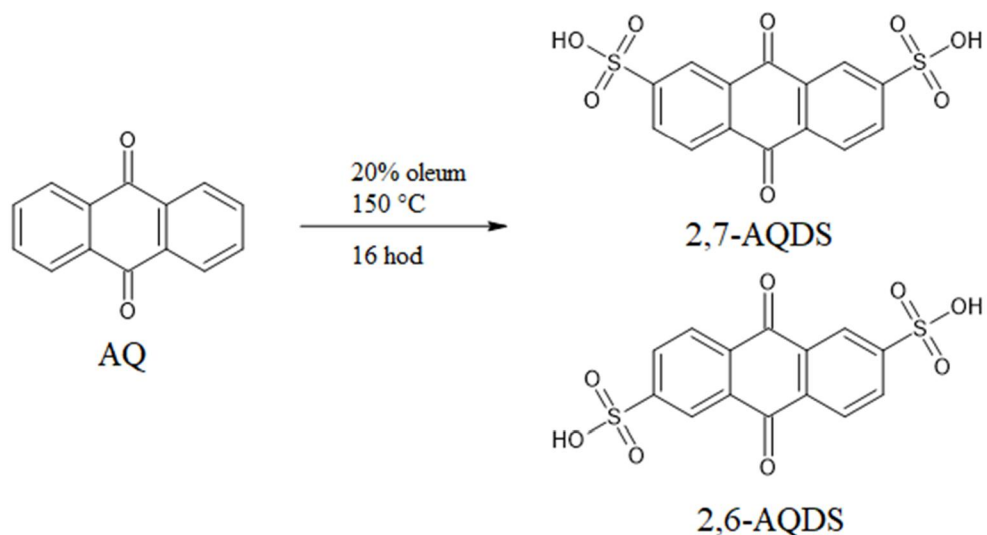


Obrázek 4: Aromatická sulfonace

Pro přípravu disulfonovaných anthrachinonů je využíváno oleum. Oleum, nebo také dýmavá kyselina sírová, je roztok oxidu sírového o různé koncentraci v kyselině sírové. Vzniká během průmyslové výroby H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> při rozpouštění SO<sub>3</sub> v koncentrované H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>9</sup>.

## 2.2.3 Výroba antrachinon disulfonových kyselin a příslušné deriváty

Výroba solí antrachinon disulfonových kyselin, jejichž analýzami se tato diplomová práce zabývá, je založena na reakci antrachinonu s 20% oleem (obr. 5). Reakce probíhá po dobu 16 hodin při teplotě 150 °C.



Obrázek 5: Sulfonace antrachinonu oleem za zvýšené teploty

Při sulfonaci antrachinonu oleem za nižší teploty po kratší dobu (6 hodin) vznikají izomery antrachinon monosulfonových kyselin 1-AQS a 2-AQS. Při zvýšené teplotě (150 °C) po dobu 16 hodin dochází ke vzniku dvou izomerů antrachinon disulfonovaných kyselin. Vznikají izomery 2,7-AQDSH<sub>2</sub> a 2,6-AQDSH<sub>2</sub> v poměru 1:1. Izomer 2,6-AQDSH<sub>2</sub> je podstatně méně rozpustný ve vodě, a proto při filtraci zůstává v koláči. Do filtrátu poté přechází izomer 2,7-AQDSH<sub>2</sub>. Oba tyto izomery nachází své využití v chemii <sup>10</sup>.

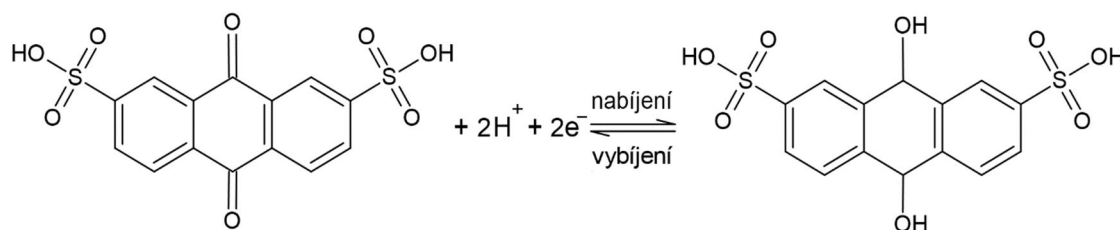
### 2.2.3.1 Antrachinon-2,6-disulfonová kyselina

V souvislosti v biologickými zdroji energie bývá často zmiňována forma 2,6-AQDSH<sub>2</sub>. Ta našla své uplatnění například v podobě imobilizovaných redoxních mediátorů při generaci bio-elektřiny v mikrobiálních palivových člancích. V nich je vyráběna elektřina za současného odbarvování azobarviva a přítomnou solí kyseliny 2,6-AQDSH<sub>2</sub> je usnadněn přenos elektronu z bakterie na anody a azobarviva.

V dvoustupňovém anaerobním systému bylo dosaženo s 2,6-AQDSH<sub>2</sub> vyšší účinnosti a urychlil se přenos elektronu ze substrátu do barviva<sup>11-12</sup>.

### 2.2.3.2 Antrachinon-2,7-disulfonová kyselina

Elektrochemické vlastnosti obou izomerů 2,6-AQDSH<sub>2</sub> a 2,7-AQDSH<sub>2</sub> jsou shodné, avšak sůl 2,7-AQDS je pro svoji vyšší rozpustnost preferována nad solí 2,6-AQDS při využití v průtočných bateriích. Při nižších koncentracích vykazuje 2,7-AQDS dvouelektronový přenos s téměř ideální chemickou reverzibilitou:



Obrázek 6: Reakce dvouelektronového přenosu 2,7-AQDS během elektrochemického namáhání

Při vyšších koncentracích však dochází ke vzniku intermolekulárních interakcí a chování 2,7-AQDS je složitější než při nižší koncentraci. V závislosti na fyzikálních a elektrochemických vlastnostech dochází ke změnám chování 2,7-AQDS. Při vyšších koncentracích než je 10 mmol/l, dochází k dimerizaci. V takovém případě úprava koncentrace 2,7-AQDS a pH roztoku má vliv na využitelnou kapacitu. Při kyselém pH roztoku je dostupných 1,5 elektronu na molekulu AQDS, v alkalickém prostředí však pouze 1 elektron<sup>13</sup>.

2,7-AQDS našla své uplatnění i ve formě GC/PANI/AQDS, kdy je na elektrodu ze skelného uhlíku (glassy carbon GC) nanesen polyanilinový (polyaniline PANI) film dopovaný 2,7-AQDS. Takto upravená elektroda vykazuje vysokou elektrokatalytickou aktivitu a nevratný elektronový přenos, jenž je charakteristický pro dvouelektronovou redukci kyslíku. Využitelná je např. v mikrobiálních palivových článcích<sup>14</sup>.

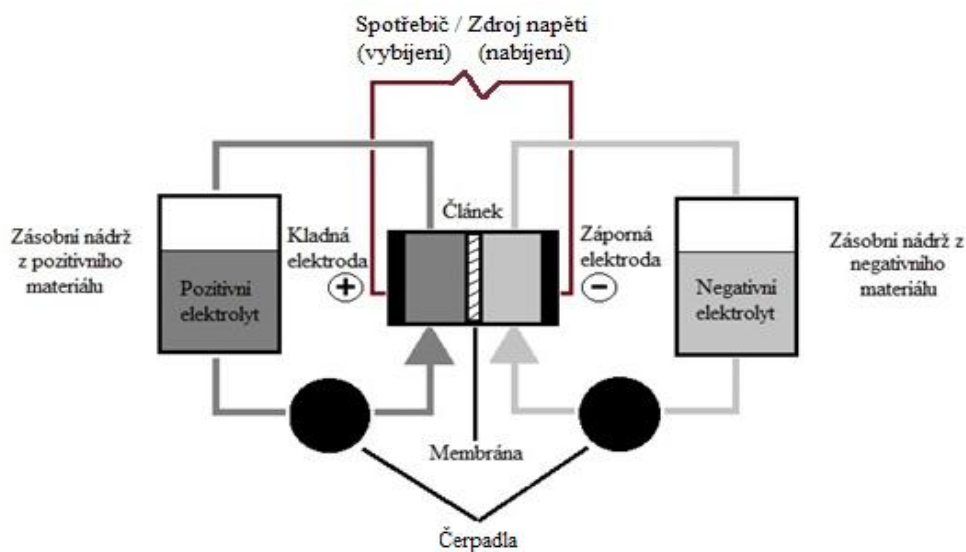
Soli 2,7-AQDS získaly své místo i v procesech biodenitrifikace, kde opět jako redoxní mediátory napomáhají k denitrifikaci dusičnanů zrychlením přenosu elektronů z NADH do nitrátoreduktázy přes komplex I a ubichinon<sup>15</sup>.

### 2.2.3.3 Anthrachinon-2-sulfonová kyselina

Sodná sůl anthrachinon-2-sulfonové kyseliny je ve vodě rozpustným derivátem anthrachinonu. 2-AQS je využívána zejména jako katalyzátor při výrobě alkalické buničiny. Výrobní proces AQS je podobný jako v případě 2,7-AQDS. 2-AQS je produktem aromatické sulfonace anthrachinonu, jež probíhá přidáním anthrachinonu do 25% olea a jeho zahříváním při teplotě 120 °C po dobu 4 hodin, následným zvýšením teploty a zahříváním při 140 °C a poté převedením látky do vody <sup>16</sup>.

## 2.3 Průtočné baterie

V posledních desetiletích bylo dosaženo mnoha inovací v oblastech zabývajících se ukládáním elektrické energie z obnovitelných zdrojů a průtočné baterie (dále jako Flow Battery (FB) či Redox Flow Battery (RFB)) představují moderní a účinné řešení pro uložení většího množství elektrické energie (obr. 6). Historie prvních průtočných baterií se začala psát již v 50. letech 20. století, kdy se vědci v Německu snažili o uložení elektrické energie v roztoku pomocí chloridu titaničitého  $TiCl_4$  a kyseliny chlorovodíkové  $HCl$ . Roku 1973 americká agentura NASA vytvořila pro ukládání elektrické energie na měsíční stanici první redoxní systém průtočné baterie založený na redoxních vlastnostech železa a chromu. Ze zkoumaných redoxních párů vhodných pro RFB se nejvíce osvědčily systémy celovanadové, jež se řadí mezi kovové průtočné baterie a obsahují sloučeniny vanadu jako elektrochemicky aktivní látky na obou stranách membrány <sup>17</sup>.



Obrázek 7: Obecné schéma průtočné baterie s membránou

### 2.3.1 Princip redoxních průtočných baterií

Průtočné baterie jsou tvořeny průtočným elektrochemickým článkem, jenž je v klasickém uspořádání připojen potrubní sítí ke dvěma rezervoárům (zásobním nádržím). Elektrolyt obsahuje jednu nebo více rozpuštěných elektroaktivních látek. Rozlišujeme kladný elektrolyt katolyt, který je přiváděn ke kladné elektrodě (katodě) a záporný elektrolyt anolyt – přiváděný k záporné elektrodě (anodě).

Elektroaktivní látkou se rozumí látka rozpuštěná v elektrolytu, jež se účastní elektrodové reakce. Z rezervoárů jsou elektrolyty pomocí čerpadel cirkulovány skrz příslušné elektrochemické poločlánky. V bateriovém svazku jsou jednotlivé články typicky zapojeny sériově z hlediska toku elektrického proudu v tzv. bipolárním uspořádání. Anoda a katoda je obvykle oddělena iontově výměnnou membránou, která umožňuje transport iontů vyrovnávajících celkový náboj v elektrolytech a současně zabraňuje vzájemnému smísení elektrolytů. K ukládání energie jsou využity dva redoxní páry a proces je založen na oxidačních a redukčních reakcích probíhajících typicky na inertních elektrodách.

### 2.3.2 Membrány

Stěžejní součástí redoxních průtočných baterií je membrána. Během desetiletí vývoje RFB bylo rozhodujícím problémem zkonstruování vhodných a komerčně dostupných membrán, jež dostatečně účinně oddělí roztoky elektrolytů, zabrání jejich mísení v průtočných bateriích a budou propustné jen pro určité ionty jako např. pro protony či sulfáty v případě RFB. Takové membrány jsou tvořeny porézním materiálem, který není propustný pro reaktivní částice elektrolytů a je chemicky stálý vůči oxidaci a kysele katalyzovaným reakcím, jakou je například hydrolýza. Při výběru vhodné membrány pro redoxní systém musí mít membrána dobrou chemickou stabilitu v daném prostředí a odolnost vůči vysoce oxidačnímu prostředí elektrolytu kladného poločlánku.<sup>18</sup>

V současné době jsou používány komerčně dostupné porézní mikrofiltrační membrány s velikostí pórů nad 100 nm, ultrafiltrační s póry kolem 2 nm a nanofiltrační membrány do 2 nm<sup>19</sup>.

### 2.3.2.1 Ionově výměnné membrány

Ionově výměnné membrány lze rozlišit na kationtové a aniontové a to dle typu měněné částice. Membrány propustné pro kationty (Cation Exchange Membranes CEMs) jsou tvořeny polymery substituovanými kyselými skupinami a obsahují negativně nabitě funkční skupiny jako např.  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  nebo  $-\text{COO}^-$ . Oproti tomu aniontové výměnné membrány mají kladné funkční skupiny jako  $-\text{NH}_3^+$  či  $-\text{NRH}_2^+$ .

### 2.3.3 Elektrody

Důležitou komponentu průtočných baterií jsou elektrody. Elektrody se nesmí účastnit elektrochemické reakce, pouze poskytují aktivní prostředí pro redoxní reakci části redoxního páru. Musí být dostatečně stabilní v prostředí, ve kterém se v průtočné baterii nachází, např. u elektrod ve vanadových redoxních průtočných bateriích (dále jako VRFB) je požadována vysoká odolnost vůči silně kyselému prostředí. Dále je vyžadována jejich vysoká elektrochemická stabilita v potenciálovém okně, v němž dané průtočné baterie pracují a vysoká elektrická vodivost pro rychlý přenos náboje.

Nejvhodnějším materiálem pro elektrody průtočných baterií se stal uhlík. Uhlíkové materiály a materiály na bázi grafitu mají velký specifický povrch, vysokou elektrickou vodivost, výbornou chemickou stabilitu (i v silně kyselém prostředí) a široká potenciálová okna. Jako elektrody se uplatnily grafitové plsti, uhlíkové plsti (obr. 8), uhlíkový papír, uhlíková nanovlákná, uhlíkové nanotrubičky nebo grafen oxid. Během vývoje prošly uhlíkové elektrody mnoha modifikacemi a povrchovými úpravami. Jednou z modifikací je tepelná karbonizace polymerů (např. polyakrylonitrilu) nanosených na povrch uhlíkové elektrody, což vede ke zvýšení specifického povrchu elektrody. Dalším způsobem úpravy povrchu elektrody je ošetření teplem, jenž vede k zabudování kyslíkových funkčních skupin do povrchu elektrody. Uhlíkové papírové elektrody představují další typ uhlíkových elektrod, které jsou velmi porézní, mají malou hustotu a elektrický odpor. Vzhledem k velmi malé pracovní ploše a vysokému přepětí nejsou příliš rozšířené. Grafen díky svým specifickým vlastnostem, především 2D struktuře, velké aktivní ploše a velmi vysoké vodivosti, představuje spolu s grafen oxidem další typ elektrod<sup>20</sup>.





Obrázek 8: Plstěná uhlíková elektroda (vlastní foto)

### **2.3.4 Základní parametry redoxních průtočných baterií**

Průtočné baterie mohou být charakterizovány celou řadou parametrů popisujících jejich vlastnosti. Jsou to např. energetická kapacita, hustota energie a výkonu, účinnost (coulombická, napěťová, energetická), pokles kapacity, cyklovatelnost nebo celkový výkon průtočného bateriového systému.

### **2.3.5 Porovnání Li-Ion baterií a průtočných baterií**

Lithium-iontový akumulátor (zkráceně jako Li-Ion baterie) představuje podobně jako RFB baterii, jež je možné opakovaně nabíjet a vybíjet, na rozdíl např. od alkalické baterie. Mezi Li-Ion bateriemi a průtočnými bateriemi je však několik zásadních rozdílů. Zatímco u Li-Ion baterií je energie ukládána v elektrodovém materiálu, RFB ukládají energii v elektrolytu. Li-ion baterie, jež je běžně používána ve spotřební elektronice, je schopná uložit relativně velké množství energie v malém objemu. Její místo je tedy zejména v elektrických spotřebičích či přenosných přístrojích, kde je snaha o miniaturizaci, dosažení co nejnižší hmotnosti nebo snadnou manipulaci. RFB takové schopností nemají a jsou zaměřeny zejména na uložení velkého množství energie bez ohledu na prostorovou náročnost celého průtočného systému.

V tabulce 1 jsou porovnány vybrané parametry Li-Ion baterií a některých typů redoxních průtočných baterií. Nabíjecí (coulombická) účinnost vyjadřuje poměr velikosti elektrického náboje během vybíjení a během nabíjení. Hustota energie vyjadřuje množství energie uložené v daném systému nebo určitém prostoru na jednotku objemu. Čím vyšší je hustota energie v elektrolytu, tím více energie může být uloženo v daném stejném objemu. Životnost baterie lze vyjádřit v počtech

nabíjecích cyklů, které můžeme na dané baterii aplikovat, než její využitelná kapacita poklesne o 20 %. Oproti Li-Ion baterii disponují průtočné baterie nižší hustotou energie. Svoji účinností se však průtočné baterie blíží bateriím klasickým (tab. 1). U průtočných baterií také nehrozí nebezpečí výbuchu či vznícení a u některých typů (vanadové RFB) je životnost podstatně vyšší než u Li-Ion baterií <sup>21-22</sup>.

Tabulka 1: Porovnání parametrů klasických Li-Ion baterií a RFB

Druh baterie	Typ baterie	Hustota energie [Wh/L]	Účinnost [%]	Životnost [počet cyklů]	Lit.
Li-Ion	klasická	250-693	80-90	400-1200	<sup>21</sup>
Zn-Br	anorganická RFB	15-65	75,9	>2000	<sup>23</sup>
Vanad-Vanad	anorganická RFB	16-33	70-80	1500-15000	<sup>24</sup>
AQDS	organická RFB	12,5	70-85	300	<sup>25 22</sup>

### 2.3.6 Druhy průtočných baterií

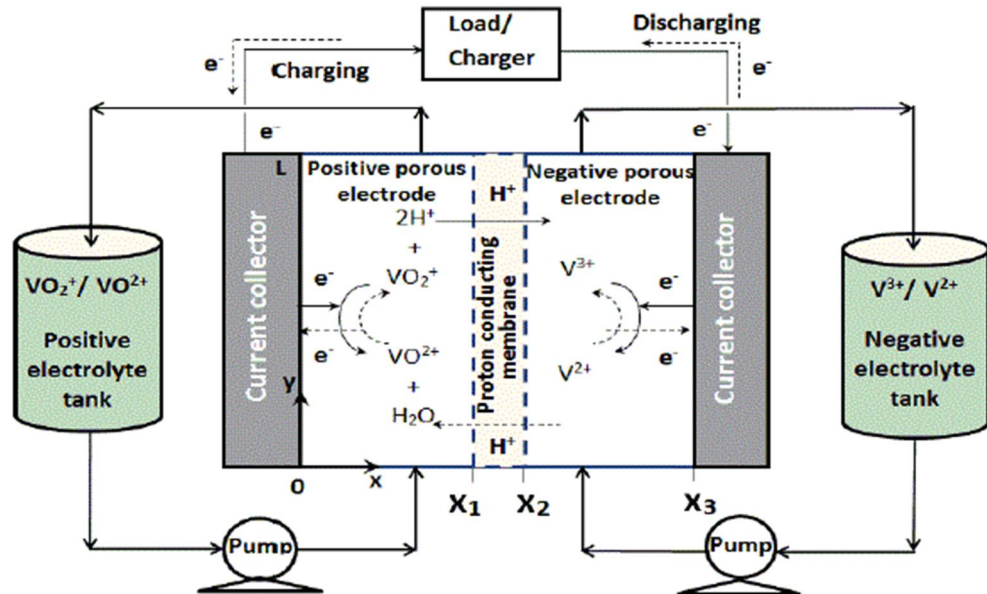
Průtočné baterie lze dělit na základě druhu elektrochemicky aktivních částic vyměňujících elektrony v elektrolytu na anorganické a organické. Typickým zástupcem anorganických RFB jsou celovanadové redoxní průtočné baterie. V případě organických RFB se jedná například o AQDS RFB s různými typy katolytů na druhé straně membrány.

#### 2.3.6.1 Anorganické průtočné baterie

Anorganické průtočné baterie jsou založeny na redoxním systému, v němž jsou elektrochemicky aktivní látky rozpuštěny v elektrolytu. Využíván je stejně jako u organických RFB především heterogenní přenos elektronu a elektroaktivní látkou jsou nejčastěji kovové ionty (vanad, chrom, železo), případně další anorganické sloučeniny (Br, I, S).

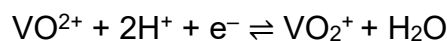
Vanadové redoxní průtočné baterie (VRFB) v současné době platí za nejvyužívanější a nejrozvinutější průtočné baterie. Na obou stranách membrány jsou použity ionty vanadu různého oxidačního stavu, které jsou rozpustné a stabilní v kyselém prostředí, což přináší značné výhody (obr. 9). Ve vlastnostech průtočné baterie se to projevuje tak, že je zamezeno případné kontaminaci přechodem

elektrolytů přes membránu při dlouhodobém používání, což představuje zásadní výhodu i oproti průtočným bateriím s poločlánky s odlišnými elektroaktivními kovy (např. Fe/Cr). VRFB tak získává velmi dlouhou životnost (15 000 – 20 000 cyklů) <sup>18</sup>.

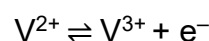


Obrázek 9: Schéma vanadové redoxní průtočné baterie <sup>26</sup>

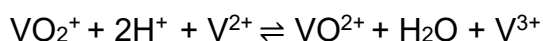
VRFB jsou díky relativně nízké ceně vanadu a jeho dobré dostupnosti velmi perspektivní. Poté co VRFB přesáhne životnost, je možné vanad v roztocích elektrolytů dále využít v jiných odvětvích průmyslu (např. v metalurgii při výrobě legovaných ocelí) a minimalizovat tak odpad. Vanad lze považovat za ideální elektroaktivní látku vzhledem k tomu, že je schopen se oxidovat a redukovat do čtyř oxidačních stavů  $V^{+II}$ ,  $V^{+III}$ ,  $V^{+IV}$  a  $V^V$ . Původní stále hojně využívaná vanadová průtočná baterie, označována jako VRB první generace G1, je tvořena vanadovými solemi a kyselinou sírovou v obou poločláncích. Proces nabíjení je založen na redukcí  $V^{3+}$  na  $V^{2+}$  na záporné elektrodě



a dále na oxidaci  $VO^{2+}$  na  $VO_2^+$  na kladné elektrodě



Obě poloreakce na anodě a katodě tvoří výslednou úplnou reakci, která popisuje zleva doprava vybíjecí proces a zprava doleva nabíjecí proces.

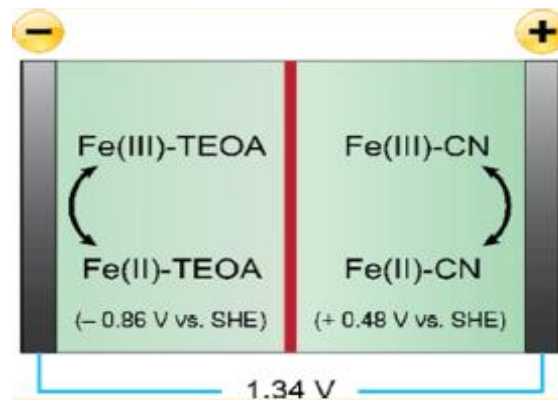


Při procesu vybíjení probíhají reakce opačným směrem. U VRB G1 bývá dosaženo maximální koncentrace elektrolytu 2 M. Na původní VRB navazují VRB druhé generace G2, u nichž dosahuje koncentrace vanadového elektrolytu až 4 M <sup>26</sup>.

Stěžejní součástí VRFB je membrána oddělující elektrolyty. Při výběru vhodné membrány je nutné mít na paměti, že pro redoxní systém vanadu musí mít membrána dobrou chemickou stabilitu v kyselém prostředí, odolnost vůči vysoce oxidačnímu prostředí elektrolytu kladného poločlánku. Membrána musí být průchozí pouze pro vybrané ionty. Nesmí docházet k mísení roztoků elektrolytů.

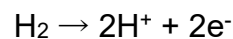
Celovanadové průtočné baterie (VRFB) v současné době dominují průtočným bateriím svojí vysokou energetickou účinností, která dosahuje i více než 80 % a dlouhým životním cyklem. Přes všechny přínosy je stále snaha najít alternativy k VRFB, a to zejména kvůli snížení spotřeby vanadu <sup>27</sup>.

Mezi další zkoumané a vyvíjené anorganické průtočné baterie lze zařadit baterie Fe-Fe, H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub>, Zn-Br nebo Zn-Air. Tzv. celoželezné (Fe-Fe) baterie jsou vyvíjeny jako další finančně nenáročný systém pro skladování energie z obnovitelných zdrojů disponující plynulým a spolehlivým výkonem. Obdobně jako u celovanadových baterií je zde zamezeno vzájemné kontaminaci elektrolytů použitím redoxně aktivní látky se stejným kovem na obou stranách membrány (FeSO<sub>4</sub>). Přídavkem 0,1M 1-ethyl-3-methylimidazoliumchloridu (EMIC) je dosaženo zvýšení rozpustnosti FeSO<sub>4</sub> až na 2,2 mol/l. Tento systém využívá mikroporézní membrány ze skelných vláken. Vedle toho byly popsány i baterie na bázi železa, kde je železo vázáno v odlišných sloučeninách v katolytu a anolytu (aktivními látkami jsou na jedné straně [Fe(TEOA)OH]<sup>-</sup> / [Fe(TEOA)OH]<sup>2-</sup> a na druhé jsou redoxním párem Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> / Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, obr. 10). U tohoto systému neplatí výhoda celoželezných baterií, kterou je absence vzájemné kontaminace elektrolytů přes membránu <sup>28-29</sup>.

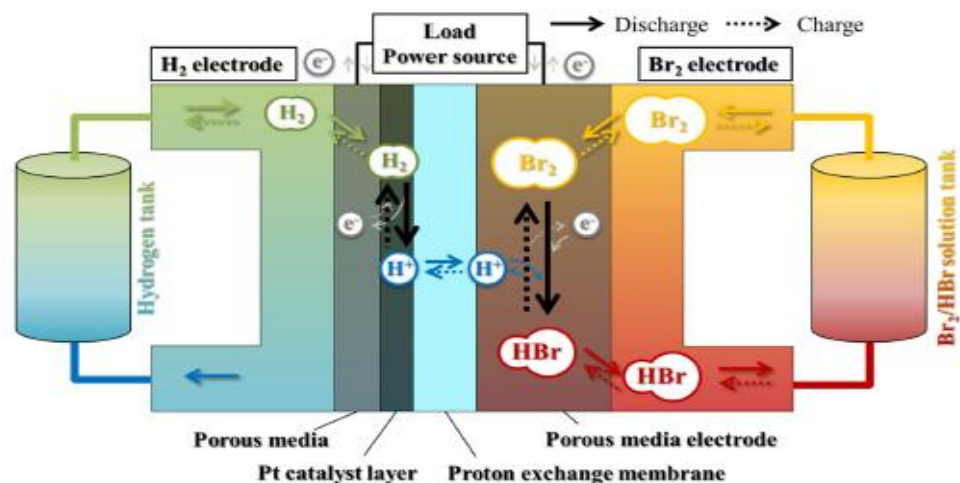
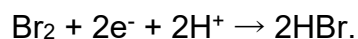


Obrázek 10: Schéma celoželezné redoxní průtočná baterie <sup>28</sup>

RFB s redoxním párem  $\text{H}_2\text{-Br}_2$  představují další systém anorganických průtočných baterií. Při vývoji tohoto systému bylo důležité se vypořádat s korozivitou  $\text{Br}_2$  pro většinu materiálů a také s toxicitou  $\text{Br}_2$ . Kvůli bezpečnosti byla upravena konstrukce dvojité nádrže a neutralizace. Elektrody jsou odděleny proton-výměnnou membránou (obr. 11). Výkon článku je omezen redoxními procesy na vodného roztoku  $\text{Br}_2/\text{HBr}$  na kladné elektrodě, které jsou mnohem pomalejší než redoxní procesy plynného vodíku  $\text{H}_2$  probíhající na záporné elektrodě. Na vodíkové elektrodě dochází k reakci:



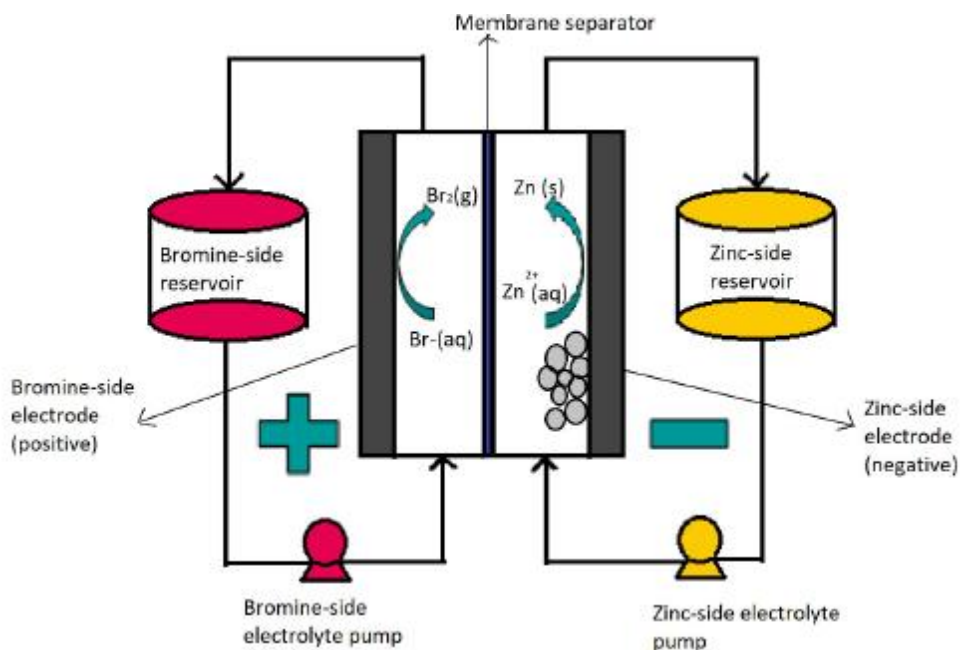
Na bromové elektrodě probíhá reakce:



Obrázek 11: Schéma  $\text{H}_2\text{-Br}_2$  redoxní průtočné baterie <sup>30</sup>

V důsledku transportu iontů přes membránu dochází k ohmické ztrátě, která může významně přispívat k celkovému poklesu napětí. Při vysokém napětí dochází k dehydrataci membrány<sup>30</sup>.

Zn-Br systém je na rozdíl od celozelezného a celovanadového systému dvouiontový. Je tedy nutné zvolit membránu, která znemožní kontaminaci elektrolytů, v jejíž důsledku dochází ke snížení účinnosti. Obdobně jako u systému Zn-Br je i zde nutné klást důraz na bezpečnost. Na kladné elektrodě při nabíjení přechází Br<sup>-</sup> na Br<sup>0</sup>. Na záporné elektrodě se redukuje Zn<sup>2+</sup> na Zn<sup>0</sup> (obr. 12). Pro tento systém je charakteristická nízká cena materiálu a vysoká energetická hustota až 70 Wh/kg. Jako membrána je využit Nafion. Nafion je syntetický fluorovaný polymer na bázi sulfonovaného tetrafluorethylenu disponující iontovými vlastnostmi. Nafion je v tomto případě před použitím upraven pro zvýšení elektrochemického výkonu<sup>31</sup>.



Obrázek 12: Schéma Zn-Br redoxní průtočné baterie<sup>23</sup>

### 2.3.6.2 Vodné organické redoxní průtočné baterie

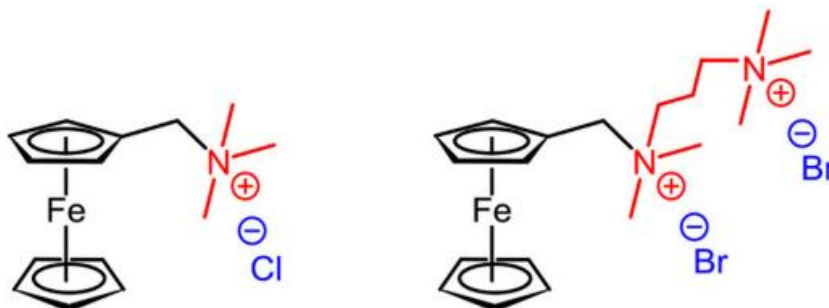
Výsledkem snahy nalézt vhodnou alternativu k VRFB jsou vodné organické redoxní průtočné baterie (aqueous organic redox flow battery AO-RFB). Tento druh průtočných baterií obsahuje elektrolyty na bázi ve vodě rozpustných organických molekul podléhajících rychlé elektrochemické kinetice. Elektroaktivní látky, které jsou

součástí elektrolytů, jsou strukturně rozmanité a poskytují širší výběr redoxního potenciálu.

### 2.3.6.3 Katolyty pro vodné redoxní průtočné baterie

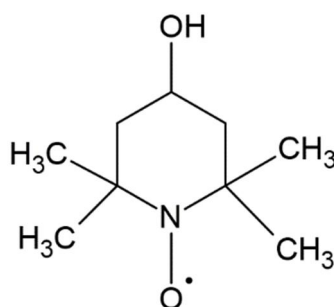
Vodné organické redoxní průtočné baterie (AO-RFB) představují technologii skladování elektrické energie, jenž se ukládá v elektrolytech tvořených organickými ve vodě rozpustnými redoxními sloučeninami. Takové sloučeniny jsou strukturně rozmanité a představují širší výběr redoxního potenciálu či rozpustnosti ve vodě. V současnosti se zájem ubírá zejména k pH-neutrálním AO-RFB, využívajícím nekorozivní a nehořlavé pH-neutrální vodné elektrolyty s cenově příznivějšími anorganickými solemi jako podpurnými elektrolyty a vyznačují se vysokou bezpečností, nízkou korozivitou a relativně nízkou cenou.<sup>22</sup>

Jednou z možností jsou organokovové katolyty. Ferrocen je typickou organokovovou sloučeninou, jenž je tvořena dvěma cyklopentadienovými aromatickými kruhy s koordinovaným dvojmocným železem mezi kruhy. Železo ve ferrocenu podléhá jedoelektronovému přenosu při přibližně 0,4 V oproti standardní vodíkové elektrodě (SHE). Vzhledem k téměř nulové rozpustnosti ferrocenu ve vodě je snaha převést molekulu ferrocenu do rozpustné formy. Jedna z možností je např. modifikace jednou či dvěma amino skupinami, kdy byly syntetizovány sloučeniny (ferrocenylmethyl)trimethyl-amoniumchlorid (FcNCl) a N1-ferrocenylmethyl-N1,N1,N2,N2,N2-pentamethylpropan-1,2-diamoniumdibromid (FcN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, obr. 13). Obě tyto sloučeniny se vyznačují vysokou rozpustností (4 mol/l v H<sub>2</sub>O pro FcNCl a 3,1 mol/l v H<sub>2</sub>O pro FcN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)<sup>22</sup>.



Obrázek 13: Modifikace ferrocenu FcNCl a FcN<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>22</sup>

Nitroxidové radikály představují další typ katolytu. Pro aplikaci ve vodných redoxních průtočných bateriích je využíván 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (dále jako TEMPO, obr. 14). TEMPO je stabilní nitroxidový radikál s delokalizovaným elektronovým párem mezi dusíkem a kyslíkem, který je schopný odevzdat jeden elektron a vytvořit oxoammoniovou sůl po anodické reakci. Protože TEMPO není rozpustné ve vodě, pro využití v AO-RFB byly připraveny deriváty s navázanou hydrofilní skupinou zaručující zvýšenou rozpustnost. První aplikací v pH neutrální AO-RFB byla sloučenina 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (4-hydroxy-TEMPO), který se vyznačuje vysokým redoxním potenciálem 0,8 V (vs SHE) a rozpustností ve vodě 2,1 mol/l. Další možností je nahrazení hydroxylové skupiny v 4-hydroxy-TEMPO vysoce hydrofilní trimethylamoniovou skupinou, aby bylo zamezeno reakci hydroxylové skupiny s kationtem oxoammonia a aby byla zvýšena rozpustnost<sup>32</sup>.



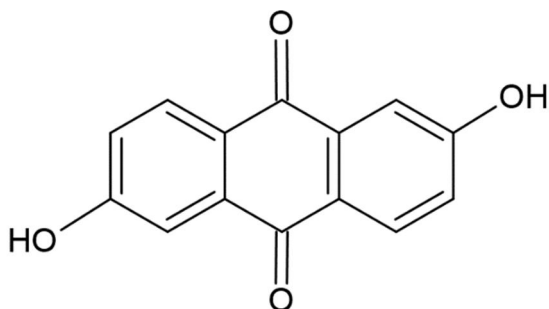
Obrázek 14: 4-hydroxy-TEMPO

#### 2.3.6.4 Analyty pro vodné redoxní průtočné baterie

Jako analyty pro AO-RFB jsou využívány především široce prozkoumané anthrachinony a jejich deriváty. 2,7-AQDSH<sub>2</sub> je využívána v bateriích s kyselým pH analytu zejména kvůli vysoké redoxní stabilitě a rychlé kinetice elektrodového děje. Prvně byla 2,7-AQDSH<sub>2</sub> použita se systémem HBr/Br<sub>2</sub> jako katolytem. Toxicita bromového katolytu byla ovšem nežádoucí, a proto bylo vhodnou alternativou použití 2,6-dihydroxyanthrachinonu (2,6-DHAQ) v alkalických RFB (obr. 15). 2,6-DHAQ má mnohem nižší redoxní potenciál -0,68 V (vs SHE) a brom může být nahrazen netoxickým hexakynoželeznanem draselným. Pro využití anthrachinonů v pH neutrálních elektrolytech bylo nutné zajistit jejich velmi dobrou rozpustnost ve vodě.

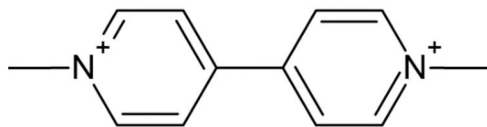


Ta byla dosažena sulfonací anthrachinonu a převedením vzniklé málo rozpustné vápenaté soli na sodné nebo amonné soli 2,7-AQDS s vysokou rozpustností ve vodě.



Obrázek 15: 2,6-dihydroxyanthrachinon

Vedle derivátů anthrachinonu lze jako anolyt využít i heterocyklické aromatické sloučeniny. 1,1'-disubstituované 4,4'-bipyridiniové ionty nazývané Viologeny ( $Vi^{2+}$ , obr. 16) představují typické redoxně aktivní heterocyklické aromatické sloučeniny obsahující dusík, které umožňují při neutrálním pH jednoelektronový přechod ve dvou krocích, nejdříve za vzniku radikál kationtu ( $Vi^{+*}$ ), který je velmi stabilní díky  $\pi$ -konjugovanému systému a dále za vzniku nenabité částice ( $Vi^0$ ), která je velmi málo rozpustná. V AO-RFB je využíván první reverzibilní krok <sup>33</sup>.



Obrázek 16: Viologen

### 2.3.6.5 Elektrolyty na bázi solí anthrachinon-disulfonových kyselin

Oxidovaná část redoxního páru, kterou je u těchto látek anion příslušné soli nebo kyseliny, je při nabíjení v záporném elektrolytu převedena na nabitou, tedy redukovanou formu (obr. 6). V praktických aplikacích jsou nejčastěji používány sodné a amonné soli anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny (2,7-AQDS- $Na_2$  resp. 2,7-AQDS- $(NH_4)_2$ ), které jsou pro daný účel dostatečně rozpustné. V kyselých elektrolytech je redoxní potenciál AQDS +0,21 V oproti SHE, což snižuje celkové napětí baterie (článek). Problémy chemické stability a korozní povaha anolytů na bázi anthrachinonu představují omezení pro praktické aplikace při ukládání energie v kyselých i alkalických AO-RFB. Silně kyselé nebo bazické prostředí také ovlivňuje

stabilitu anolytů, kdy např. velmi často používaný katolyt  $K_4[Fe(CN)_6]$  není stabilní v alkalickém prostředí. Tyto problémy mohou být eliminovány přechodem do pH-neutrálních podmínek a využitím rozpustných solí AQDS. Diamonná sůl 2,7-AQDS- $(NH_4)_2$ , u které bylo dosaženo rozpustnosti 1,9 mol/l, je přibližně třikrát více rozpustná než 2,7-AQDS- $Na_2$ . U anolytu diamonné soli AQDS bylo možné dosáhnout při spojení s katolytem  $NH_4I$  vynikající cyklické stability i po 300 nabíjecích cyklech <sup>25</sup>.

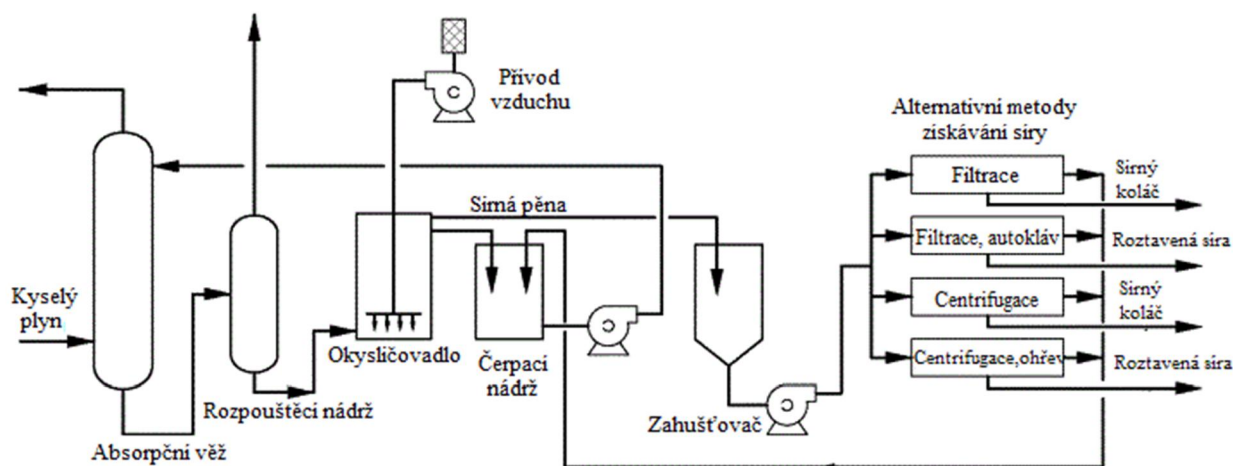
V prostředí kyseliny sírové, která je hlavní součástí anolytu, je volná forma 2,7-AQDSH<sub>2</sub> lépe rozpustná než její sodná sůl a rozpustnost 2,7-AQDSH<sub>2</sub> klesá s vyšší koncentrací kyseliny sírové (vliv iontové síly na rozpustnost). Z hlediska rozpustnosti není tedy kyselé prostředí pro využití 2,7-AQDS jako anolytu výhodné a je snaha o udržení vyššího pH elektrolytu <sup>34</sup>.

## 2.4 Stretford proces

Vzhledem ke snaze zabránit uvolňování sulfanu do atmosféry v petrochemickém a hutním průmyslu byly vyvinuty procesy jeho přímé konverze, které chemickou reakcí převádějí vznikající sulfan na elementární síru S<sup>0</sup> a redukují tím jeho produkci na úroveň limitovanou dle předpisů ochrany životního prostředí.

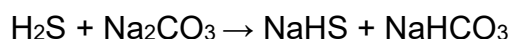
Pro potřeby ropného a uhelného průmyslu zbavit koncové plyny sulfanu, byl objeven a zaveden v Anglii v 50. letech 20. století tzv. Stretford proces (obr. 17), který je založen na desulfurizaci neboli odsíření plynu, a to převedením přítomné síry ve formě sulfanu na elementární síru S<sup>0</sup> ve vodném roztoku o pH=9 oxidací za přítomnosti vanadu jako oxidantu v podobě  $NaVO_3$  a soli disulfonovaného anthrachinonu. Redukovaný V<sup>IV</sup> je oxidován přidávaným vzduchem. AQDS je vhodnou látkou (mediátorem) pro použití ve Stretford procesu z důvodu vysoké rozpustnosti, dobré dostupnosti a relativně nízké finanční náročnosti <sup>35</sup>.

Proud plynu se promyje vodným roztokem uhličitanu sodného, vanadičnanu sodného a AQDS. Oxidovaný roztok vanadu přechází z čerpací nádrže do horní části absorpční věže, kde přichází do styku s proudem plynu v protisměrném toku. Z reakční nádrže absorpční věže přechází redukovaný roztok vanadu do rozpouštěcí nádrže, umístěné nad okysličovadlem a odtud do dna okysličovací nádoby. Do okysličovací nádoby je vháněn vzduch, který primárně oxiduje redukovanou formu AQDS na AQDS,

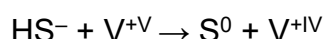


Obrázek 17: Schéma Stretford procesu <sup>36</sup>

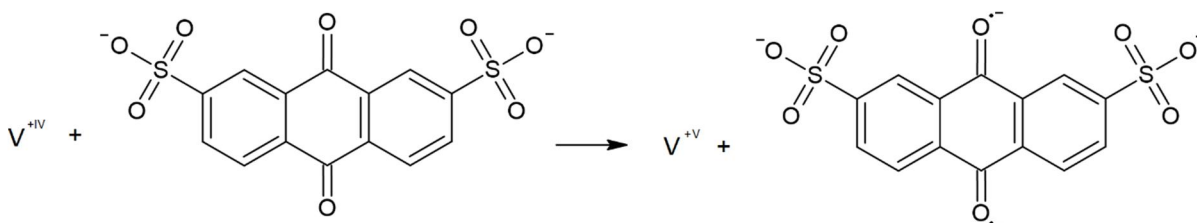
kteřá následně oxiduje redukovanou formu vanadu  $V^{+IV}$  zpět na  $V^{+V}$  a většina zoxidovaného roztoku přechází do čerpací nádrže. Uvolněná síra se usazuje v horní části oxidačního zařízení ve formě sírné pěny a dále přechází do zahušťovače k dalšímu zpracování. Funkcí zahušťovače je zvýšit koncentraci síry, která je čerpána dále do jedné z alternativních metod získávání síry filtrací, filtrací s autoklávy, odstředováním nebo odstředováním s ohřevem. Procesy zahrnují chemické reakce:



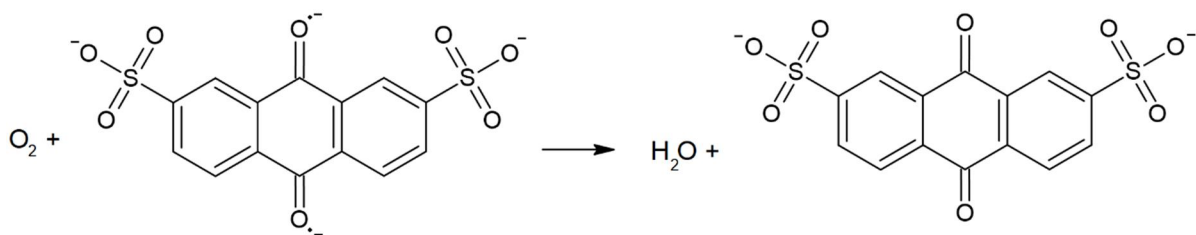
Uhlíčan sodný poskytuje alkalický roztok pro počáteční adsorpci  $H_2S$  a tvorbu hydrogensulfidu ( $HS^-$ ). Hydrogensulfid se oxiduje reakcí s vanadičnanem sodným za vysrážení síry:



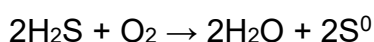
AQDS reaguje s vanadem  $V^{IV}$  a převádí jej zpět na  $V^V$



Kyslík ze vzduchu převádí redukovanou AQDS zpět do oxidovaného stavu.

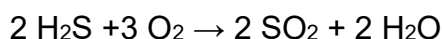


Celková reakce je

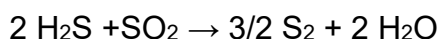


### 2.4.1 Clausův proces

Další metodou odsiřování je Clausův proces, který je v současné době považován za nejpoužívanější metodu pro odsíření ropy a zemního plynu z odpadního kyselého plynu vzniklého rafinací ropy a zemního plynu. Tento proces patentovaný roku 1883 německým chemikem Carlem Friedrichem Clausem je současně hlavním průmyslovým procesem pro výrobu síry. Reakce přeměny sulfanu na elementární síru probíhá ve dvou krocích. Sulfan je spalován na  $\text{SO}_2$



$\text{SO}_2$  je následně katalyticky reaguje se zbylým sulfanem za vzniku elementární síry.



## 2.5 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie

Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) je v současnosti jedna z nejvyužívanějších chromatografických separačních technik. Ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS) představuje analytický laboratorní systém, který dokáže poskytnout naprostou většinu požadovaných analytických informací o neznámém vzorku, tedy kompletní kvalitativní i kvantitativní analýzu.

### 2.5.1 Princip HPLC

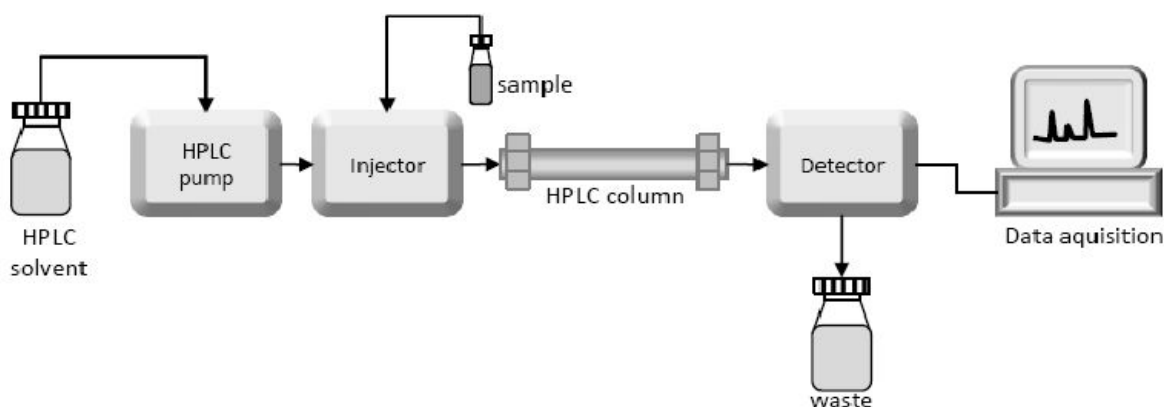
HPLC je nástupcem kapalinové chromatografie (LC). Ve snaze zvýšit účinnost separací a urychlit dobu analýzy byly provedeny změny v instrumentaci. Základem úspěchu byl zejména pokrok ve vývoji stacionárních fází kolon, kdy se staly komerčně

dostupnými kolony s menšími částicemi stacionární fáze a z materiálů odolných vůči vysokému tlaku.

Jedná se o techniku schopnou separovat většinu organických látek, jak jednoduchých, tak i složitých polymerů. HPLC poskytuje kvalitativní i kvantitativní informace. K separaci látek dochází v koloně, a to dle jejich rozdílné distribuce mezi dvě fáze – pevnou stacionární fází (SF) ukotvenou uvnitř kolony a pohyblivou mobilní fází (dále jako MF). MF je tak tlačena kolonou vysokým tlakem a po nadávkování unáší vzorek kolonou a umožňuje jeho rychlou a účinnou separaci. Chromatograf může být vybaven automatickým dávkovačem (autosamplerem), který minimalizuje chyby dávkování a umožňuje automatizaci analýz <sup>37</sup>.

## 2.5.2 Instrumentace HPLC

Kompletní HPLC systém (obr. 18) je složen z jednoho či více čerpadel MF, na základě toho, zda se jedná o měření izokratické s jednou a neměnnou MF po celou dobu analýzy či měření gradientové, kdy se složení MF mění dle programu gradientové eluce. Běžné čerpadlo pro HPLC musí zaručovat průtok v rozsahu 0,1 – 5 (10) ml/min s přesností do 1 %. Před kolonou je umístěn dávkovač (sampler), kterým je zaveden analyt do kolony. V mnoha případech je kolona temperována pomocí termostatu, v němž je umístěna. Po průchodu kolonou jsou rozseparované analyty unášeny do detektoru a z něj do odpadní nádoby.



Obrázek 18: HPLC instrumentace <sup>38</sup>

### 2.5.3 Detekce a detektor s diodovým polem

Úkolem detektoru je převést údaj o koncentraci, resp. množství analytu v detekční cele detektoru na nejčastěji elektrický signál, který je dále zpracován. Pro detekci lze využít několik typů detektorů. Nejpoužívanějšími detektory jsou UV-VIS disponující pro většinu aplikací dostatečnou citlivostí a univerzálností. Dále jsou využívány fluorescenční, vodivostní detektory nebo hmotnostní spektrometr použitý jako detektor.

Princip detektoru s diodovým polem (dále jako DAD) je založen na snímání celého spektra v reálném čase bez přerušení separace. DAD je tvořen zdrojem záření, z něhož prochází paprsek štěrbinou, čočkou, clonou a celou detektoru. Na holografické mřížce dochází ke spektrálnímu rozkladu prošlého paprsku a takto rozložený paprsek dopadá na pole fotodiod (512–2048 fotodiod), kde každá z nich detekuje pouze určitou malou část spektra (0,5–2 nm) podle počtu fotodiod. Spojením signálů z jednotlivých fotodiod vzniká celé spektrum sejmuté v daném čase. Frekvence snímání spekter u moderních detektorů s diodovým polem dosahuje až 200 Hz.

## 2.6 Možnosti analýzy sulfonovaných anthrachinonů

K analýze sulfonovaných anthrachinonů lze použít jak neselektivní metody (UV-VIS spektrometrie) přinášející informaci o celkovém obsahu všech izomerů a forem, tak i separační techniky, jako jsou vysokoúčinná kapalinová chromatografie (resp. ve spojení s hmotnostní spektrometrií) nebo elektromigrační separační techniky, které umožňují separaci jednotlivých izomerů.

### 2.6.1 HPLC/MS

Vhodnou technikou pro analýzu sulfonovaných anthrachinonů ve spojení s HPLC je i hmotnostní spektrometrie (MS) s ionizací elektrosprejem (ESI). Technika ESI představuje vhodnou techniku pro určení molekulové hmotnosti a celkového počtu sulfo-skupin. Při spojení HPLC-MS Holčapek et al. dosáhl určení molekulových hmotností jednotlivých složek směsí mono- a disulfonovaných sloučenin při analýze barviv. S mobilní fází 10 % MeOH ve vodném roztoku octanu amonného (o koncentraci 5 mmol/l) bylo na koloně Separon SGX C18 (150x3 mm) za průtoku 0,6 ml/min dosaženo dostatečné separace mono- a disulfonovaných sloučenin. HPLC-MS

s ionizací elektrosprejem ovšem není vhodnou technikou pro analýzu komplexních struktur obsahujících více než 2 sulfoskupiny. Zároveň uvádí, že pro rutinní analýzy komplexních polysulfonovaných sloučenin je vhodnější metodou kapilární zónová elektroforéza (CZE) <sup>39</sup>.

## 2.6.2 Kapilární elektroforéza

Ze separačních metod lze pro analýzu sulfonovaných anthrachinonů kromě HPLC využít i kapilární elektroforézu, která představuje velmi účinnou separační techniku, oproti chromatografickým metodám méně náročnou na spotřebu rozpouštědla i pořizovací cenu a využitelnou pro různé druhy maticí <sup>40</sup>.

Williams et al. se ve své práci zabýval analýzou derivátů sulfonovaných anthrachinonů pomocí kapilární elektroforézy (dále jako CE) a vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Kapilární elektroforézou se podařilo rozseparovat izomery AQDS při použití borátového pufru s pH=10 v 72(50) cm x 50  $\mu$ m kapiláře do 17 min. HPLC analýzou na koloně ODS Hypersil 25x4.5 mm s použitím mobilní fáze acetonitril/voda 60:40 s přídavkem 0,8 % cetyltrimethylamonium bromidu při 40 °C a průtoku 1 ml/min se podařilo rozdělit všechny požadované mono- a disulfonované anthrachinony ve stejném čase jako u CE analýzy a detekovat je UV detektorem při vlnové délce 254 nm. Obě tyto metody za výše zmíněných podmínek jsou schopné rozseparovat požadované izomery sulfonovaných anthrachinonů. Ve srovnání s HPLC CE poskytuje vyšší účinnost separace a tedy užší zóny na záznamu, zatímco HPLC nabízí lepší rozlišení izomerů 1-AQS a 2-AQS <sup>41</sup>.

## 2.7 Cíle práce

V první části diplomové práce, která je zaměřena na zkoumání elektrolytů redoxních průtočných baterií, je cílem stanovit kvantitativní i kvalitativní změny v roztocích elektrolytů vybraných solí AQDS elektrochemicky testovaných za zvolených podmínek jako koncentrace aktivní látky, přítomnost kyslíku a typ reakce probíhající na protielektrodě. Následně zhodnotit přínos HPLC-DAD jako nástroje pro sledování výše popsaných procesů.

V druhé části práce, která je zaměřena na analýzu účinného roztoku AQDS při odsiřování koksárenského plynu během Stretford procesu, je cílem stanovit

prostřednictvím HPLC-DAD a UV spektrometru koncentrace sledovaných složek vzorků odebraných v průběhu Stretford procesu, porovnat obě metody a zhodnotit jejich přínos pro kontrolu v průmyslové výrobě koksu.



## 3 Experimentální část

### 3.1 Chemikálie

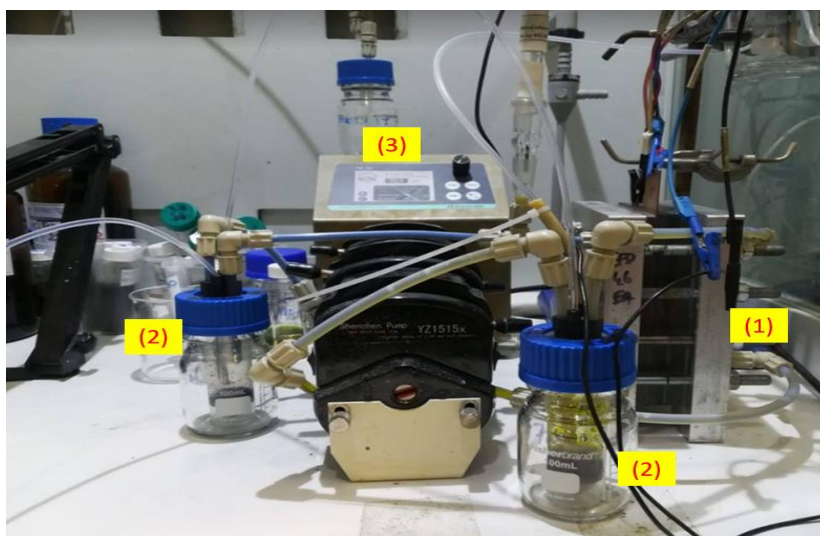
- Disodná sůl antrachinon-2,6-disulfonové kyseliny ( $\geq 98,0\%$ ), TCI (Zwijndrecht, Belgie)
- Disodná sůl antrachinon-2,7-disulfonové kyseliny ( $\geq 97,0\%$ ), TCI
- Sodná sůl antrachinon-1-sulfonové kyseliny ( $\geq 98,0\%$ ), TCI
- Sodná sůl antrachinon-2-sulfonové kyseliny ( $\geq 98,0\%$ ), Sigma-Aldrich (St Louis, USA)
- Methanol (HPLC) ( $\geq 99,7\%$ ), Sigma-Aldrich
- Uhličitan vápenatý p.a., Penta (Chrudim, Česká republika)
- Hydroxid vápenatý p.a., Penta
- Oleum 20%, Synthesia (Rybitví, Česká republika)
- Antrachinon, DEZA (Valašské Meziříčí, Česká republika)
- Deionizovaná voda byla připravena přístrojem na úpravu vody Demiwa 10 ROSA a IWA 20 iol, Watek (Ledeč nad Sázavou, ČR)

Komerční vzorky solí anthrachinonsulfonových kyselin:

- Vzorek K1: Disodná sůl antrachinon-2,7-disulfonové kyseliny (90,0 %)
- Vzorek K2: Disodná sůl antrachinon-2,7-disulfonové kyseliny (80,0 %)
- Vzorek T1: Stredford proces - před přidáním AQDS 20% (1.10.)
- Vzorek T2: Stredford proces - po přidání ADA 20% (4.10.)
- Vzorek T3: Stredford proces - před přidáním AQDS 20% (13.10.)
- Vzorek T4: Stredford proces - po přidání ADA 20% (25.10.)
- Vzorek T5: Stredford proces - po přidání AQDS 20% (31.10.)

## 3.2 Přístroje a vybavení

Na obrázku 19 je fotografie modelové průtočné baterie v laboratoři VŠCHT Praha, na které byly prováděny všechny dále uváděné experimenty. Baterie sestává z těla baterie, rezervoárů s elektrolyty (anolytem a katolytem) a peristaltického čerpadla zajišťujícího průtok elektrolytů elektrodovými prostory baterie. Experimentální uspořádání umožňuje vedle měření elektrochemických vlastností baterie měřit také pH elektrolytů a jejich absorbanci ve viditelné oblasti záření. Jako elektroda byla použita uhlíková plst. Pro zamezení přístupu vzduchu, a tedy vyloučení vlivu kyslíku byly všechny experimenty prováděny v glove-boxu s inertní atmosférou.



Obrázek 19: Redoxní průtočná baterie na pracovišti VŠCHT Praha

Pro analýzu AQDS byl využit kapalinový chromatograf Agilent 1260 Infinity II (obr. 20). Chromatograf byl složen z kvarterního čerpadla, jehož nejvyšší dosažitelný tlak činí 800 bar a umožňuje nastavení průtoku v rozsahu 0,1–5 ml/min. Automatizačním prvkem přístroje je autosampler se schopností dávkovat objem 0,1–100  $\mu$ l. Dalšími součástmi je kolonový termostat (10–80  $^{\circ}$ C) a detektor s diodovým polem (DAD) s rozsahem vlnových délek 190–950 nm, který umožňuje záznam měření až při 8 vlnových délkách současně.



Obrázek 20: Kapalinový chromatograf Agilent 1260 Infinity II (vlastní foto)

### Přístroje

- HPLC chromatograf Agilent 1260Infinity II, Agilent Technologies (Santa Clara, USA)
- UV spektrometr SPECORD 50 plus, Analytik Jena (Jena, Německo)
- Analytické váhy AE 200, Mettler (Toledo, USA)
- Sušicí váhy Sartorius, (Göttingen, Německo)
- Ultrazvuková lázeň, Sonorex (Bandelin, Německo)
- Elektrický vařič Eta (Hlinsko, ČR)
- Míchačka MR Hei-Tec, Heidolph (Schwabach, Německo)

### Vybavení

- Předkolona Poroshell 120 EC–C18, 3.0 x 5 mm, 2,7  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies (Santa Clara, USA)
- Kolona Poroshell 120 EC–C18, 150 x 3 mm, 2,7  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies (Santa Clara, USA)

- Automatické pipety o různém objemu, Fisherbrand (Waltham, Massachusetts, USA)
- Sušárna Memmert UN, Memmert (Německo)
- Stříkačkové filtry membránové PTFE 0,2 µm, VWR Chemicals (USA)
- Injekční stříkačky Norm-Ject 3 ml, VWR Chemicals (USA)
- Křemenné kyvety pro UV/VIS s optickou dráhou 1 cm Hellma (Fisher Scientific, Pardubice)

### 3.3 Podmínky měření sulfonovaných anthrachinonů

Pro HPLC-DAD měření sulfonovaných anthrachinonů prostřednictvím kapalinového chromatografu Agilent 1260 Infinity II, na němž byla provedena veškerá chromatografická měření, byla využita optimalizovaná metoda s gradientovou elucí, která byla schopna rozlišit jednotlivé formy mono- a disulfonovaných anthrachinonů 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 1-AQS a 2-AQS. Podmínky měření jsou přehledně shrnuty v tabulce č. 2. Všechny vzorky v této práci byly připraveny třikrát a každý takto připravený vzorek byl třikrát změřen.

Tabulka 2: Podmínky měření HPLC-DAD

Přístroj	Kapalinová chromatograf Agilent 1260 Infinity II
Kolona	Poroshell 120 EC-C18, 1000 bar, 150 x 3 mm, 2.7 µm
Předkolona	Poroshell 120 EC-C18, 3.0 x 5 mm, 2.7 µm
Teplota	35 °C
MF A	Voda + octan amonný (1 g/l)
MF B	Methanol
Průtok	0.6 ml/min
Objem nástřiku	1 µm
Detekce	260, 380, 480 nm (kvantifikace při: 260 nm)

V případě měření UV spekter sulfonovaných antrachinonů byly analýzy prováděny s přednastaveným snímáním spektra v rozmezí vlnových délek 200–450 nm.

### 3.4 Příprava mobilních fází

První část MF tvořila demineralizovaná voda a octan amonný. Byl navážen 1 g octanu amonného na analytických vahách a navážka byla rozpuštěna v jednolitrové odměrné baňce. Roztok byl promíchán a přefiltrován přes filtr s velikostí částic 0,2  $\mu\text{m}$ . Následně byl roztok přelit do zásobní lahve z tmavého skla, která brání rozkladu pufru octanu amonného. Druhou část MF tvořil 100% methanol HPLC kvality.

### 3.5 Příprava kalibračních řad sulfonovaných antrachinonů

Byly připraveny kalibrační řady sledované sodné soli sulfonovaných antrachinonů a to: 2,6-AQDS- $\text{Na}_2$ , 2,7-AQDS- $\text{Na}_2$ , 1-AQS- $\text{Na}$  a 2-AQS- $\text{Na}$ . Pro tyto soli byly připraveny vždy dvě kalibrační řady, z nichž první byla sestavena z nižších koncentrací a druhá z koncentrací vyšších.

Při přípravě kalibrační řady pro sodné soli 1-AQS, 2-AQS a 2,6-AQDS byly zásobní roztoky připraveny rozpuštěním navážky 100 mg do 100 ml odměrné baňky a po rysku byla doplněna 50% methanolem. Ze zásobního roztoku byl následně odpipetován daný objem (viz Přílohy 1 až 4 a 9 až 16) do 10 ml odměrné baňky a ta byla doplněna 50% methanolem po rysku. Dávkován byl vždy 1  $\mu\text{l}$  roztoku.

Při přípravě kalibrační řady pro 2,7-AQDS- $\text{Na}_2$  byly zásobní roztoky připraveny rozpuštěním navážky 100 mg ve 50ml odměrné baňce a doplněním 50% methanolem po rysku. Dále bylo postupováno stejně jako při přípravě ostatních tří kalibrací (viz Přílohy 5 až 8).

Jako standard disodné soli 2,7-AQDS- $\text{Na}_2$  pro přípravu kalibračních řad byl použit vzorek nejčistší připravené soli 2,7-AQDS- $\text{Na}_2$  s čistotou 92,0 % hm. zjištěnou pomocí komerčního standardu TCI. U této soli byla stanovena vlhkost (4,7 % hm.) a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,2 % hm.).

### **3.6 Příprava analyzovaných vzorků pro HPLC**

Vzorky, které byly v této diplomové práci analyzovány, lze rozdělit do dvou částí. V části první jsou zahrnuty vzorky elektrolytů z redoxních průtočných baterií. V druhé části jsou analyzovány vzorky odebrané z nádrží obsahující aktivní látky (sloučeniny pro Stretford proces) v koksárně aplikující Stretford proces.

Vzorky elektrolytů byly důkladně zhomogenizovány, protřepány, vloženy na 5 min do ultrazvuku a následně přefiltrovány přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,2  $\mu\text{m}$  pro odstranění nečistot, které by mohly způsobit zanesení kolony. Roztoky elektrolytů o koncentraci 0,1 mol/l byly ředěny odpipetováním 750  $\mu\text{l}$  vzorku do 100 ml odměrné baňky a doplněny po rysku 50% methanolem, u vyšších koncentrací 0,2 mol/l a 0,3 mol/l pak bylo ředěno 500  $\mu\text{l}$  vzorku do 100 ml. U analýzy uhlíkových plstí tvořících membránu, byla plst vždy vložena do 15 ml 50% methanolu a ponechána v ultrazvuku po dobu 15 minut. Roztok byl přefiltrován přes nylonový filtr a ředěn 10x.

Vzorky ze Stretford procesu byly protřepány, vloženy na 5 min do ultrazvuku a následně přefiltrovány přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,2  $\mu\text{m}$ . Zhomogenizovaný vzorek byl následně ředěn 5x odpipetováním 2 ml roztoku do 10ml odměrné baňky a doplněny po rysku 50% methanolem.

### **3.7 Příprava analyzovaných vzorků pro UV-VIS analýzu**

Pro analýzu vzorků UV-VIS spektrofotometrií byly vzorky protřepány, vloženy do ultrazvuku, přefiltrovány přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,2  $\mu\text{m}$  a dále byla provedena úprava naředěním všech vzorků ze Stredford procesu tisíckrát, resp. 10000x u roztoků elektrolytů. Naředěnými vzorky byly poté naplněny kyvety s optickou dráhou 1 cm a ty vloženy do spektrofotometru. Odečítána byla hodnota absorpance při vlnové délce 258 nm.

### **3.8 Příprava solí disulfonovaných anthrachinonů**

Pro potřeby pokusů prováděných na redoxních průtočných bateriích bylo nutné připravit dostatečné množství solí 2,7-AQDS o vysoké čistotě.

### 3.8.1 Příprava vápenaté, disodné a diamonné soli anthrachinon disulfonové kyseliny

Disodná sůl anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny byla připravena laboratorně za využití sulfonační aparatury, jež se sestávala z Kellerovy sulfonační baňky se třemi postranními tubusy. Do tubusů byl umístěn teploměr Vertex, skleněný teploměr se zábrusem a skleněná nálevka se zábrusem. Do centrálního tubusu byla upevněna laboratorní hřídelová míchačka s vrtulovým míchadlem. Vertex teploměr byl připojen k termostatu a propojen s topným hnízdem (obr. 21). Do sulfonační baňky bylo nálevkou nalito 145 ml (resp. 280 g) 20% olea. Bylo zapnuto pomalé míchání cca 50 ot./min a postupně bylo přidáno 86 g anthrachinonu.

Po úplném převedení anthrachinonu do 20% olea bylo pod Kellerovu sulfonační baňku připraveno topné hnízdlo. Na Vertex teploměru byla nastavena teplota 150 °C a směs byla zahřívána v sulfonační baňce. Při nastavené teplotě byla směs sulfonována po dobu 14 hodin. Po ukončení sulfonace byla směs přelita na led a přidáním 269 g vápenatého hydrátu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  neutralizována z kyselého pH = 0,98 na neutrální pH = 7. Během přidávání vápenatého hydrátu byla pozorována barevná změna směsi ze sytě oranžové na sytě fialovou. Vznikla směs o přibližném celkovém objemu 3 l. Ta byla ponechána v klidu pro ustanovení rovnováhy. Následně byla směs přefiltrována a zbavena  $\text{CaSO}_4$ . Filtrát vápenatých solí athrachinonsulfonových kyselin o hmotnosti 2,1 kg byl rozdělen na dvě stejné části z nichž jedna byla použita pro převedení na sodnou sůl.

K podílu filtrátu o hmotnosti 1065 g bylo přidáno 300 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a promícháno. Vápenatá sůl tak byla převedena na sodnou a vyloučil se nerozpustný  $\text{CaCO}_3$ . Po odfiltrování vysráženého  $\text{CaCO}_3$  byl objem filtrátu sodné soli zredukován ke krystalizaci odpařením na objem 500 ml. Zbýlý druhý podíl filtrátu vápenaté soli byl zredukován ke krystalizaci na objem 400 ml. Vyloučené krystaly solí byly následně odfiltrovány na Büchnerově nálevce a koláče byly sušeny při 90 °C.



Obrázek 21: Sulfonační aparatura s Vertex teploměrem pro přípravu 2,7-AQDS

Vzhledem k celkově malému výtěžku sodných solí AQDS získaných výše uvedeným postupem byla pro dosažení většího výtěžku 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> vyzkoušena metoda vysrážení antisolventem. Jako antisolvent byl vzhledem k výborné rozpustnosti 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> ve vodě zvolen nepolární metanol. Filtrát s antisolventem byl ponechán 16 hodin, poté byl přefiltrován a následně sušen při 90 °C. Vzhledem k sytě fialovému zbarvení 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> i 2,7-AQDS-Ca a průkaznému znečištění dalšími barevnými sulfonovanými deriváty antrachinonu bylo nutné sole vyčistit. Sole byly přelity methanolem, vloženy do ultrazvuku po dobu 15 minut a následně přefiltrovány přes Büchnerovu nálevku a usušeny. Tímto postupem připravené sodné soli jsou dále označeny jako vzorky L2 a L3.

Při přípravě diamonné soli bylo postupováno obdobně jako při přípravě sodné soli. K filtrátu po neutralizaci Ca(OH)<sub>2</sub> byl přidán uhličitán amonný (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za vzniku uhličitanu vápenatého a diamonné soli. Tímto postupem připravené amonné soli jsou dále označeny jako vzorky L1 a L4.



### **3.9 Měření celkové koncentrace sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech pro průtočné baterie**

Odebrané vzorky elektrolytů z průtočných baterií byly podle potřeby naředěny destilovanou vodou tak, aby při měření v 1cm kyvetě nebyla ve sledované oblasti spektra překročena hodnota absorbance 1,5 AU.

### **3.10 Stanovení dalších látek ve vzorcích sulfonovaných anthrachinonů**

Další látky v podobě síranů, uhličitánů, celkového dusíku a kovů byly analyzovány v připravených solích 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> a 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ve spolupráci ve společnosti VUOS a.s., jež disponuje přístroji a metodami pro jejich přesné stanovení a tyto experimenty nejsou přímou náplní diplomové práce. Síraný v připravených solích byly stanoveny titračně metodou standardního přídávku. Uhličitany a hydrogenuhličitany ve vstupních vzorcích byly stanoveny titračně. Celkový dusík byl stanoven jako součet dílčích stanovení sloučenin dusíku. Dusitanový a dusičnanový dusík byl stanoven průtokovou analýzou (CFA a FIA) a spektrometrickým stanovením. Dusitany byly stanoveny molekulární absorpční spektrofotometrickou metodou. Amonné ionty byly stanoveny automatizovanou spektrometrickou metodou. Kovy ve vzorcích byly stanoveny atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) po mikrovlnném rozkladu.

### **3.11 Vzorky elektrolytů redoxních průtočných baterií**

Roztoky elektrolytů pro analýzu byly poskytnuty VŠCHT Praha, kde bylo provedeno namíchání vstupních roztoků elektrolytů z připravených solí a jejich elektrochemické namáhání v laboratorním článku vodné redoxní průtočné baterie. Laboratorní článek od společností Pinflow energy storage (Praha) byl vybaven párem proprietárně upravených grafitových plstěných elektrod a kationvýměnnou perfluorovanou membránou zabraňující vzájemnému smísení aktivních složek obou elektrolytů. Experimenty byly prováděny s katolytem obsahujícím přebytek soli ferrokyanidu tak, aby pokles kapacity baterie odpovídal změně obsahu AQDS v anolytu. Následně po určitém počtu cyklů byly roztoky z AO-RFB odebrány

a analyzovány na pracovišti diplomanta. Experimentální redoxní průtočná baterie byla v průběhu experimentu umístěna v glove-boxu s inertní dusíkovou atmosférou (čistota 5.0), aby byl vyloučen vliv vzdušného kyslíku na průběh experimentů. Označení vzorků elektrolytů ve výsledkové části a přílohách diplomové práce odpovídá číslům experimentů prováděných s těmito elektrolyty na VŠCHT Praha.

### **3.12 Vzorky plstěných elektrod**

U vybraných experimentů byly analyzovány i plstěné uhlíkové elektrody z baterie s cílem zjistit, jak výrazný záchyt AQDS lze v plstích pozorovat. Před HPLC analýzou byly plstě vloženy do kádiny s 15 ml 50% MeOH a umístěny do ultrazvuku po dobu 10 minut. Plstě byly poté z kádiny vyjmuty a roztok byl přefiltrován přes nylonový filtr s velikostí pórů 0,2  $\mu\text{m}$ .

### **3.13 Příprava vzorků pro látkovou bilanci**

Znamé objemy roztoků elektrolytů anolytu resp. katolytu a roztoky oplachu rezervoárů anolytu a katolytu byly vloženy do ultrazvuku a následně byl každý vzorek převeden do 100ml odměrné baňky a doplněn 50% MeOH po rysku.

## 4 Diskuse a výsledky

### 4.1 Optimalizace separace sulfonovaných anthrachinonů pomocí HPLC

Pro potřeby analýzy sulfonovaných anthrachinonů byla optimalizována gradientová HPLC metoda separace. Na modelovou směs byly aplikovány tři různé metody s odlišným průběhem gradientu (tab. 3). Cílem bylo dosáhnout úplné separace všech požadovaných derivátů sulfonovaných anthrachinonů během co možná nejkratšího času. Ze zvolených gradientů byla optimální Metoda 2, při níž došlo k úplné separaci všech složek vzorku a analýza trvala 12 minut včetně reekvilibrace kolony na počáteční podmínky.

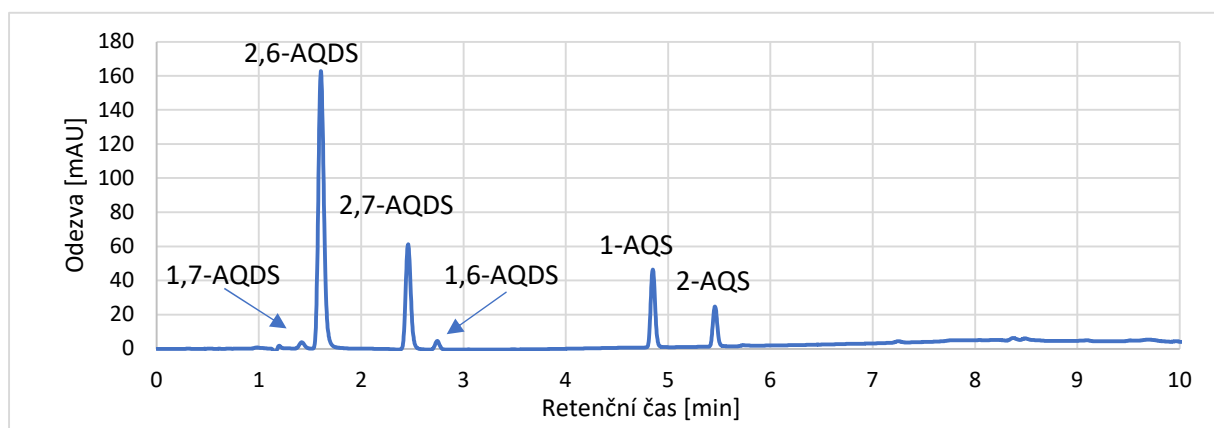
Tabulka 3: Optimalizace metody

Metoda 1		<b>Metoda 2</b>		Metoda 3	
čas [min]	% MF B	čas [min]	% MF B	čas [min]	% MF B
0.0	20	0.0	15	0.0	15
3.0	80	6.0	90	7.5	85
6.0	80	9.0	90	9.5	85
7.5	20	9.1	15	10.5	15
9.0	20	12.0	15	13.0	15

Analyzovány byly jednak samotné standardy sodných solí 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 1-AQS a 2-AQS pro jejich identifikaci v chromatogramu, tak i jejich směs. Separace směsi 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 1-AQS a 2-AQS za optimalizovaných podmínek je uvedena na obrázku 22, retenční časy hlavních složek jsou v tabulce 4. Na chromatogramu jsou vedle majoritních složek vidět i další izomery anthrachinonsulfonových kyselin (1,6-AQDS a 1,7-AQDS).

Tabulka 4: Optimalizované podmínky gradientové eluce

čas [min]	% MF B	Tlak [bar]
0.0	15	440
6.0	90	440
9.0	90	440
9.1	15	440
12.0	15	440



Obrázek 22: Chromatogram směsného roztoku standardů složek AQDS včetně izomerů  
 Kolona: Poroshell 120 EC-C18, 150 x 3 mm, 2,7 µm, MF lineární gradient 15-90% MeOH  
 v 0,1% octanu amonném ve vodě, průtok MF: 0,5 ml/min, detekce: UV, 260 nm

Tabulka 5: Identifikace sledovaných složek AQDS

Složka	retenční čas [min]
1,7-AQDS	1,43
2,6-AQDS	1,61
2,7-AQDS	2,46
1,6-AQDS	2,76
1-AQS	4,86
2-AQS	5,47

## 4.2 Kalibrační měření pro HPLC

Kalibrační řady jednotlivých sulfonovaných anthrachinonů pro HPLC analýzy byly připraveny dle postupu uvedeném v kapitole 3.5. Každý roztok kalibrační řady byl proměřen třikrát a byly sestaveny kalibrační závislosti ploch píků jednotlivých standardů na jejich koncentraci.

Data všech kalibračních závislostí a kalibrační křivky všech sledovaných sulfonovaných anthrachinonů jsou uvedeny v přílohách 1-16. Parametry kalibračních přímků pro nízké a vysoké koncentrace jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7. Hodnoty korelačních koeficientů R nebyly nižší než 0,9987, což je vyhovující pro lineární závislost. Mez detekce (LOD) a mez stanovitelnosti (LOQ) byla zjištěna nástrojem ANOVA v programu Excel při tvorbě kalibračních závislostí (tabulka 6). Pro vyšší rozsah koncentrací standardů nebyly parametry LOD a LOQ zjišťovány.

Tabulka 6: Parametry kalibračních křivek pro nižší koncentrace

Složka	c standardu od – do ( $\mu\text{g/ml}$ )	rovnice regrese	$R^2$	LOD [ppm]	LOQ [ppm]
2,6-AQDS	1,0-120,7	$y = 11911x - 2,8793$	0,9999	0,406	1,352
2,7-AQDS	2,0-244,6	$y = 11362x - 2,8711$	1,0000	0,462	1,540
1-AQS	0,1-2,2	$y = 12029x + 0,66$	0,9986	0,025	0,083
2-AQS	0,1-2,3	$y = 11727x + 1,9315$	0,9975	0,004	0,014

Tabulka 7: Parametry kalibračních křivek pro vyšší koncentrace

Složka	c standardu od – do ( $\mu\text{g/ml}$ )	rovnice regrese	$R^2$
2,6-AQDS	100,5-502,7	$y = 11836x + 33,668$	0,9998
2,7-AQDS	203,8-1019,0	$y = 11245x + 63,643$	0,9999
1-AQS	2,0-9,9	$y = 11644x - 0,0571$	0,9995
2-AQS	2-10,2	$y = 12094x + 1,426$	0,9993

Protože nebyly k dispozici standardy vápenatých a amonných solí anthrachinonsulfonových kyselin, byly jejich koncentrace ve vzorcích vypočteny přepočtem z kalibračních závislostí pro sodné soli anthrachinonsulfonových kyselin.

## 4.3 Rozpustnost solí sulfonovaných anthrachinonů v destilované vodě

Pro využití solí AQDS jako elektrolytu v redoxních průtočných bateriích je důležité kromě schopnosti nést a vyměňovat náboj, tedy podléhat redoxním vlivům, také dostatečná rozpustnost v roztoku elektrolytu, která by měla být pro efektivní využití kapacity elektrolytu v baterii co nejvyšší.

Byly porovnávány rozpustnosti solí 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>, 2,7-AQDS-Ca a 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (tabulka 8). Pro porovnání byl ve všech případech připraven jejich nasycený roztok do 5ml odměrných baněk. Navážka byla odhadnuta z teoretických rozpustností pro dané sole. Pro sodnou sůl bylo naváženo 2,0847 g, pro vápenatou 0,2491 g a 3,232 g pro amonnou. Po doplnění odměrných baněk destilovanou vodou po rýsku byly roztoky promíchány a ponechány po dobu 16 hodin pro ustanovení rovnováhy a nasycení roztoku. Před chromatografickým měřením bylo zkontrolováno, zda se na dně odměrné baňky nachází nerozpuštěný podíl a jedná se opravdu o nasycený roztok. Vzorky solí byly přefiltrovány přes teflonový filtr a roztok sodné a amonné soli byl následně 1000x zředěn a roztok vápenaté soli byl 100x zředěn.

Tabulka 8: Rozpustnost připravených solí AQDS v destilované vodě

vzorek	čistota [hm. %]	rozpustnost	
		[g/100ml roztoku]	[mol/l]
2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	92,0	30,14	0,73
2,7-AQDS-Ca	83,4	1,01	0,025
2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	89,2	62,25	1,55

Na základě výsledků analýz bylo zjištěno že 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> je přibližně 30x a 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 60x rozpustnější než 2,7-AQDS-Ca. Amonné a sodné soli anthrachinondisulfonových kyselin jsou tedy i vhodnější pro využití jako elektrolyt v redoxních bateriích (viz tabulka 8). Tyto výsledky jsou v dobré shodě s dříve publikovanými rozpustnostmi <sup>42</sup>.

## 4.4 Sledování sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech vodných redoxních průtočných baterií

Pro sledování AQDS v AO-RFB je možné využít jak sofistikovanější instrumentaci HPLC-DAD, kde lze sledovat změny koncentrací jednotlivých cílových složek elektrolytu, tak i jednodušší spektrofotometrickou UV-VIS metodu, kde je však možné pozorovat pouze změnu sumární koncentrace solí anthrachinonsulfonových kyselin.

### 4.4.1 Sledování koncentrace solí sulfonovaných anthrachinonů pomocí HPLC-DAD

Pro sledování poklesu koncentrací složek AQDS v roztocích elektrolytů byla zvolena metoda HPLC-DAD, jež umožňuje na rozdíl od UV metody rozlišit jednotlivé majoritní izomery 2,7-AQDS, 2,6-AQDS, 1-AQS a 2-AQS, tak i minoritní izomer 1,7-AQDS, který se eluuje před píkem 2,6-AQDS a izomer 1,6-AQDS, který se eluuje za píkem 2,7-AQDS (obr. 22). Tyto minoritní izomery se však ve sledovaných elektrolytech vyskytují jen ve velmi malých koncentracích nebo nebyly v chromatografických záznamech analýz elektrolytů vůbec nalezeny.

Analýzami elektrolytů odebraných z AO-RFB bylo dále zjištěno, že izomery 1-AQS a 2-AQS se v elektrolytech vyskytují pouze ve velmi nízkých koncentracích a v minoritním množství oproti majoritní složce 2,7-AQDS. Jejich nalezené koncentrace odpovídají koncentracím těchto izomerů ve vstupní 2,7-AQDS a tedy tyto izomery nejsou produktem elektrochemického namáhání elektrolytů během cyklů nabíjení/vybíjení (tab. 9).

Tabulka 9: Informace ke vstupním vzorkům

vzorek	označení	čistota [hm. %]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [hm. %]	vlhkost [hm. %]	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca [%]	hmotnost vzorku [g]
2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	L1	93,8	0,5	0,85	žádné	1,7000	22,9
2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	L2	89,6	0,2	0,91	žádné	0,0075	45,0
2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	L3	104,3	0,9	0,28	x	0,0039	26,6
2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	L4	96,2	0,9	1,28	x	0,0530	32,5

x – nebylo měřeno, čistota vztažena na standard TCI

#### 4.4.1.1 Srovnání koncentrací solí sulfonovaných anthrachinonů v roztoku elektrolytu před a po cyklování

U vzorků solí AQDS připravených pro elektrochemické experimenty byly provedeny analýzy HPLC-DAD pro zjištění obsahu hlavní účinné složky 2,7-AQDS. Dále byla změřena vlhkost na sušících vahách. Titrčně byly stanoveny sírany. U vybraných vzorků byly dále stanoveny uhličitany a hydrogenuhličitany, které však nebyly ve vzorcích nalezeny. Dále byl stanoven obsah vápníku metodou AAS (tab. 9).

Z těchto vzorků byly připraveny elektrolyty pro AO-RFB, které byly následně podrobeny elektrochemickému namáhání opakovaným nabíjením a vybíjením redoxní průtočné baterie. Ze získaných výsledků vyplývá, že po elektrochemickém namáhání baterie bylo vždy pozorováno snížení koncentrace jednotlivých izomerů sulfonovaných anthrachinonů (tab. 11). U žádné ze složek AQDS nebyl patrný nárůst koncentrace, který by mohl znamenat přechod složky z původního izomeru na jiný během procesu cyklování. Při porovnání chromatogramů také nebyl zjištěn žádný další pík, který by odpovídal nově vznikající látce (obr. 26-27).

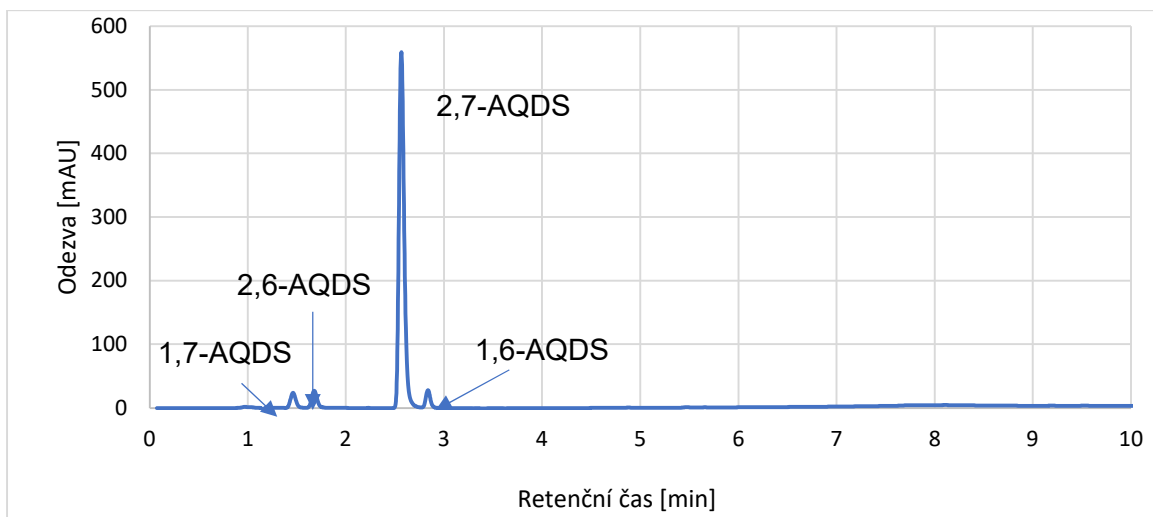
#### 4.4.1.2 Analýza a porovnání vstupních komerčních vzorků s laboratorně připravenými vzorky

Vedle laboratorně připravených solí AQDS byly pro přípravu elektrolytů použity i dva komerční vzorky (dále označené jako vzorek K1 a K2). Oba komerční vzorky byly analyzovány a byl určen procentuální obsah sledovaných izomerů (tab. 10, obr. 23,24). Koncentrace hlavního izomeru je u obou komerčních vzorků podstatně nižší než u laboratorního vzorku používaného pro experimenty v RFB a navíc jsou přítomny i další izomery sulfonovaných anthrachinonů. Cenové hladiny komerčních izomerů 2,7-AQDS nebyly k dispozici.

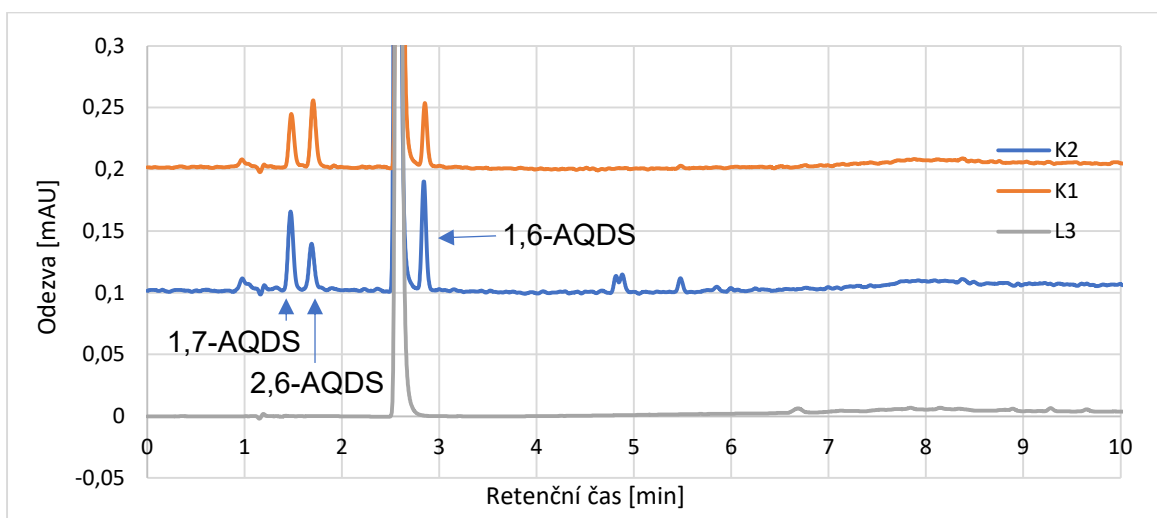
Tabulka 10: Složení komerčních vzorků 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>

Komerční vzorky		[% hm.]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
1	2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> 90% - K1	4,68	86,48	0,13	0,17
2	2,7-AQDS-Na <sub>2</sub> 80% - K2	2,76	73,51	0,86	0,74





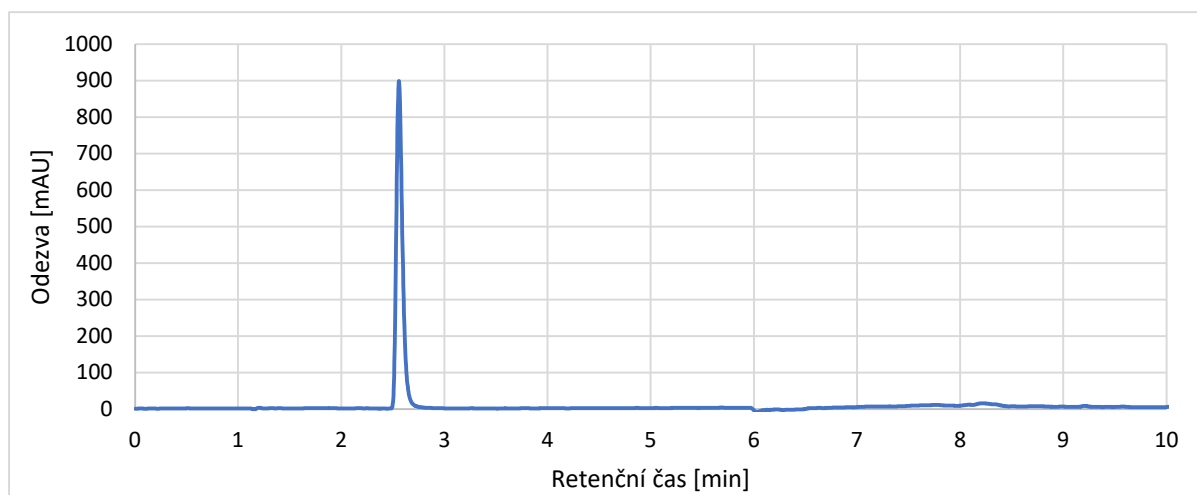
Obrázek 23: Chromatogram komerčního vzorku K1, experimentální podmínky viz. obr. 22



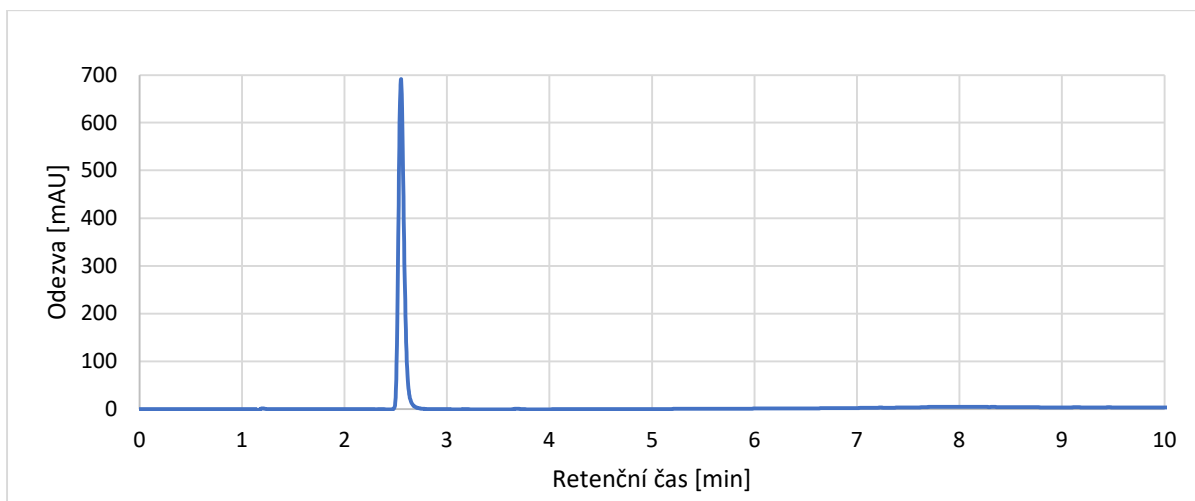
Obrázek 24: Chromatogram laboratorně připraveného vzorku L3 a komerčních vzorků K1 a K2, experimentální podmínky viz. obr. 22

#### 4.4.1.3 Porovnání separace vstupního vzorku a elektrolytů připravených z tohoto vzorku

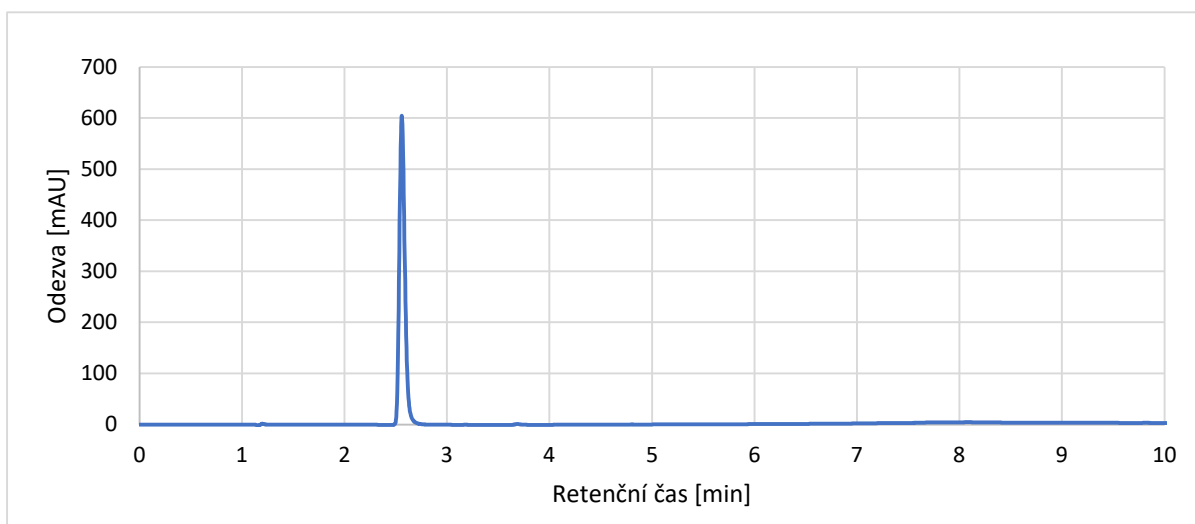
Elektrochemické experimenty byly prováděny se solemi 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> o zvolených molárních koncentracích. Vedle 2,7-AQDS jako majoritní složky elektrolytu byly stanoveny v elektrolytech i koncentrace minoritních izomerů 2,6-AQDS, 1-AQS a 2-AQS, jejichž obsah závisí na původu vzorku (laboratorně připravené vs. komerční vzorky, obr. 24-26). Výsledky analýz čerstvých elektrolytů před cyklováním a po cyklování určitým počtem vybití/nabití jsou uvedeny v přílohách 17-23. 1-AQS a 2-AQS se vyskytovaly dle očekávání jen ve velmi nízkých koncentracích. Ve všech experimentech byly vždy zjištěny poklesy koncentrací sledovaných složek. Procentuální poklesy koncentrací těchto sulfonovaných anthrachinonů u jednotlivých experimentů jsou souhrnně uvedeny v tabulce 11. S výjimkou experimentu s 0,1M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, kdy byl zjištěn pokles koncentrace o 7,8 %, byl pokles koncentrace 2,7-AQDS jakožto hlavní složky elektrolytu po elektrochemickém namáhání mezi 17-25 %. U elektrolytů připravených z komerčních vzorků 2,7-AQDS je pozorovatelný i srovnatelný pokles koncentrací ostatních izomerů sulfonovaných anthrachinonů. Vzhledem k velmi nízkému zastoupení ostatních izomerů solí sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech připravených z laboratorně připravených 2,7-AQDS vykazuje jejich pokles po namáhání větší rozptyl (Přílohy 17-23).



Obrázek 25: Chromatogram laboratorně připraveného vzorku 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> (L3), experimentální podmínky viz. obr. 22



Obrázek 26: Chromatogram elektrolytu 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> před cyklováním ze vstupního vzorku L3, 1000x naředěný roztok, experimentální podmínky viz. obr. 22



Obrázek 27: Chromatogram elektrolytu 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> po cyklování ze vstupního vzorku L3, 1000x naředěný roztok, experimentální podmínky viz. obr. 22

Tabulka 11: Procentuální poklesy koncentrací složek AQDS u jednotlivých experimentů

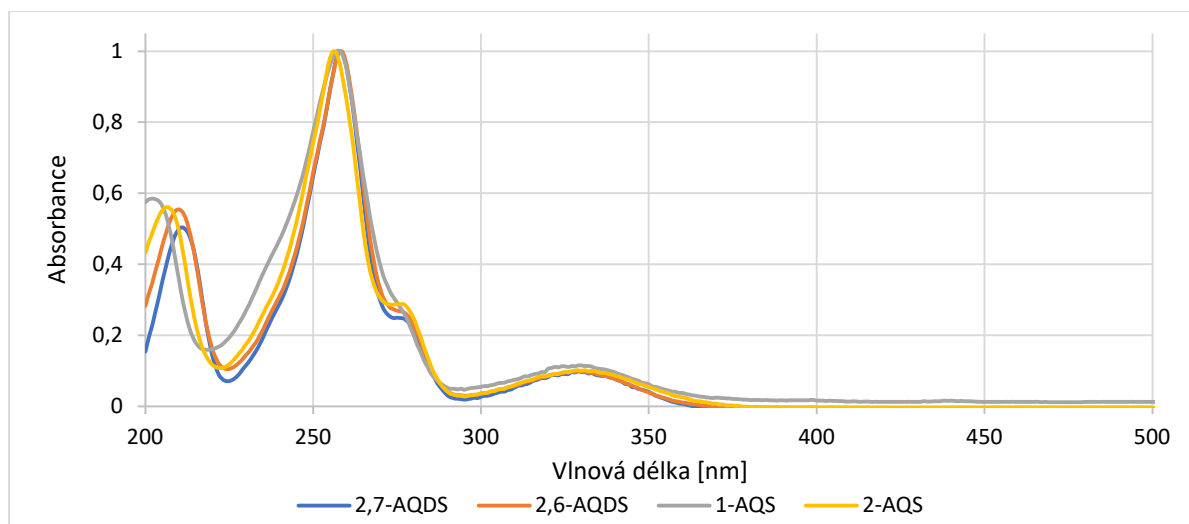
Experiment	výchozí vzorek	Změny koncentrací [%]			
		2,6-AQDS	<b>2,7-AQDS</b>	1-AQS	2-AQS
220323	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	-2,1	<b>-17,7</b>	-29,4	-19,4
220318	K2: 0,1M A; 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	-23,1	<b>-25,4</b>	-27,5	-27,9
220325	K1: 0,1M P; 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	-19,0	<b>-21,1</b>	-20,0	-16,8
220405	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-10,6	<b>-7,8</b>	-21,1	-17,9
220406	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-17,6	<b>-18,7</b>	-10,5	-7,7
220411	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	-8,5	<b>-14,0</b>	-9,0	-8,7
220414	L4: 0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	26,2	<b>19,6</b>	6,3	5,1

K – komerční vzorky, L – laboratorně připravené vzorky

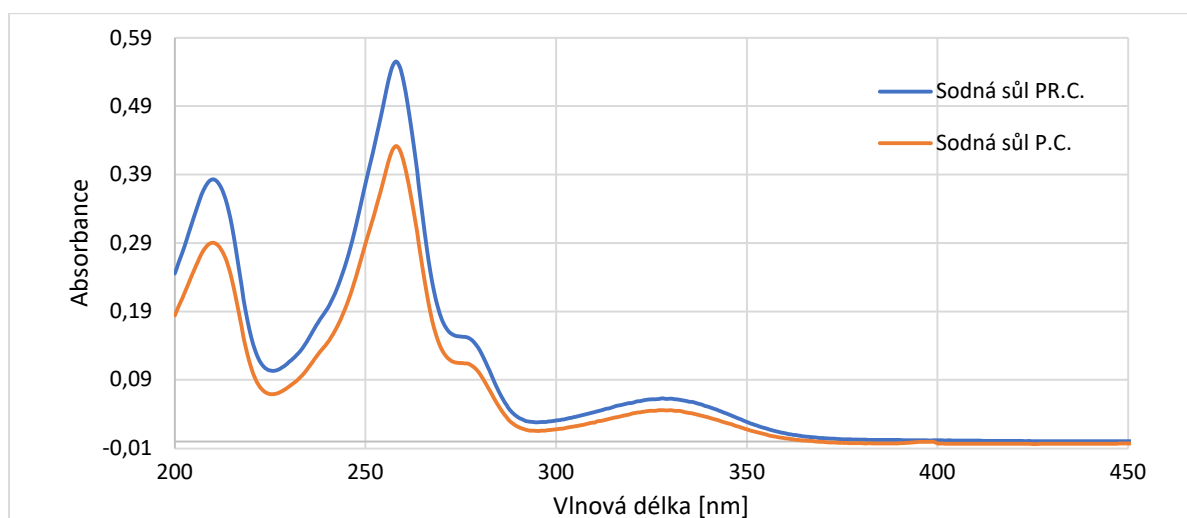
#### 4.4.2 Sledování změn koncentrace sulfonovaných anthrachinonů pomocí UV spektrometrie

Analýza roztoků elektrolytů prostřednictvím UV spektrometrie byla zvolena jako další možná analytická metoda pro sledování změn koncentrací sulfonovaných anthrachinonů. Byla změřena absorpční spektra jednotlivých standardů mono- a disulfonovaných anthrachinonů (obr. 28). Z jejich normalizovaných spekter vyplývá, že vlnová délka absorpčního maxima nejintenzivnějšího pásu v UV spektru (258 nm) prakticky nezávisí na typu izomeru, a tedy na rozdíl od HPLC změřené UV spektrum přináší informace pouze o celkové změně koncentrací všech izomerů sulfonovaných anthrachinonů. Spektrofotometrickou metodou byly analyzovány tytéž vzorky jako v případě HPLC analýz. Změny koncentrací sledované UV spektrometrií jsou u vybraných experimentů uvedeny na obrázcích 29-30, v přílohách 24-27 a v tabulce 12.

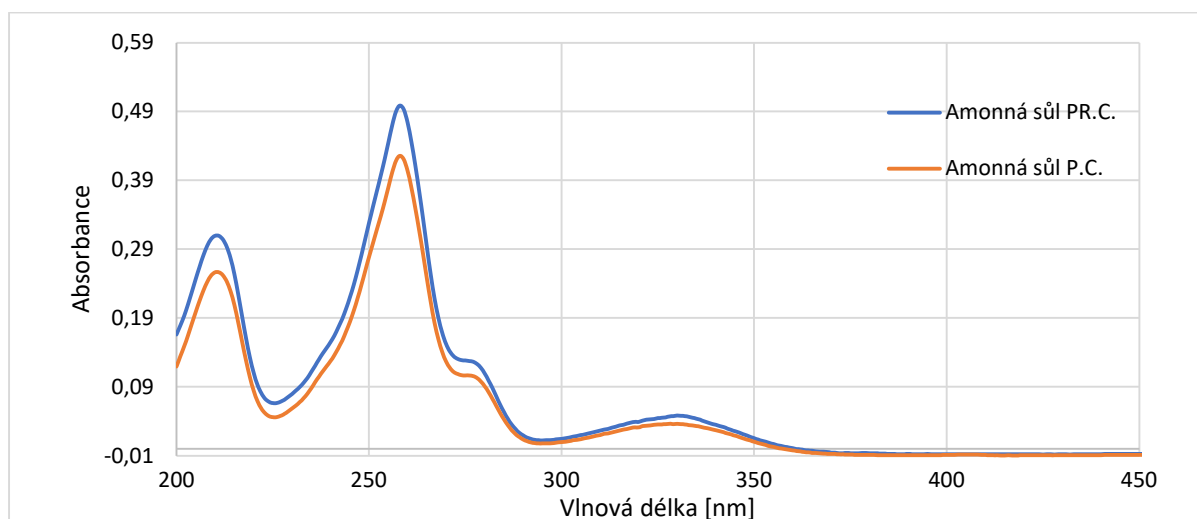
Spektrofotometrické sledování koncentrace izomerů AQDS v roztocích katolytů není možné vzhledem k velké barevnosti roztoků sodných a amonných solí hexakvanoželezitanu, které svým absorpčním pásem zcela překrývají absorpční pás AQDS.



Obrázek 28: Normalizovaná spektra izomerů sulfonovaného anthrachinonu, Experimentální podmínky: délka kyvety: 1 cm, vodné roztoky AQS a AQDS, měřeno proti vodě, normalizováno na 1AU,  $c_m \approx 10 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ , ředěno 10000x.



Obrázek 29: UV spektrum roztoku 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> (vzorek L3) před a po elektrochemickém cyklování  
 Experimentální podmínky: délka kyvety: 1 cm, měřeno proti vodě, ředění 10000x



Obrázek 30: Sledování změn koncentrace 0,1M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (vzorek L4) pomocí UV spektrometrie  
 Experimentální podmínky: délka kyvety: 1 cm, měřeno proti vodě, ředění 10000x

Tabulka 12: UV-VIS měření elektrolytů cyklovaných v glove-boxu

Vzorek	Experiment	A <sub>258</sub> před cyklováním	A <sub>258</sub> po cyklování	změna [%]
L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	220323	0,5552	0,4316	-22,3
K2: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	220318	0,4302	0,3230	-25,0
K1: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	220325	0,4094	0,3215	-21,5
L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	220405	0,4989	0,4321	-13,4
L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	220406	0,4989	0,4259	-14,6
L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	220411	0,4096	0,3488	-14,8
L4: 0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	220414	0,6104	0,7291	19,4

K – komerční vzorky, L – laboratorně připravené vzorky

Z UV spekter analyzovaných vzorků bylo zřejmé, že došlo k poklesu absorbance po elektrochemickém cyklování, což odpovídá poklesu koncentrace AQDS. V tomto případě lze zjistit pouze procentuální pokles celkové koncentrace izomerů sulfonovaných anthrachinonů bez možnosti jejich rozlišení. Pokles absorbance, a tedy koncentrace sulfonovaných anthrachinonů se pohyboval u jednotlivých vzorků od 13,4 do 25 %, v jednom případě byl zaznamenán nárůst absorbance vlivem přechodu H<sub>2</sub>O přes membránu do prostředí katolytu, což vedlo ke zvýšení koncentrace 2,7-AQDS v anolytu.

#### 4.4.3 Bilance sulfonovaných anthrachinonů v průtočné baterii

Provedené analýzy roztoků elektrolytů před a po cyklování ukázaly u vzorků poklesy koncentrace hlavní elektroaktivní složky 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> (resp. 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) o 7,8-25,4 %, avšak pozorovaný pokles využitelné kapacity baterie činil pouze 1-3 %. V případě analýzy elektrolytů po cyklování byl zpočátku zpracováván pouze objem elektrolytu, který se nacházel v rezervoáru baterie a nebylo bráno v úvahu zbylé množství elektrolytu, které se nacházelo uvnitř průtočného systému baterie. Jako jedna z možností poklesu koncentrace bylo tedy uvažováno naředění anolytu vodou přecházející přes membránu z katolytového prostoru nebo zadrž částí elektroaktivní složky jako sraženiny na plstěné pracovní elektrodě, což bylo pozorováno v některých úvodních experimentech bez použití glove-boxu. Přechod 2,7-AQDS přes membránu do katolytu (hexakvanoželezitanu sodného, resp. amonného) během elektrochemického namáhání byl zanedbatelný (viz tab. 13).

Z tohoto důvodu byla pro zjištění ztrát 2,7-AQDS provedena látková bilance, kdy vedle samotného zjištění koncentrace AQDS v anolytu po ukončení cyklování byl dále systém po skončeném experimentu promyt vodou o objemu cca 40 ml pro zjištění zbylého množství AQDS v průtočném systému baterie. Vyčerpán byl i roztok katolytu a rezervoár byl promyt vodou o objemu cca 40 ml. Z roztoků anolytu po cyklování, oplachu rezervoáru anolytu, katolytu po cyklování a oplachu rezervoáru katolytu byla vytvořena látková bilance sulfonovaných anthrachinonů, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce 13. Z tabulky vyplývá, že nebyl pozorován významný pokles celkového množství 2,7-AQDS v elektrolytu po elektrochemickém namáhání.

Tabulka 13: Látková bilance 2,7-AQDS v průtočné baterii

Exp.	Vzorek	Zastoupení 2,7-AQDS [%]				
		Anolyt	Oplach anolytu	Katolyt	Oplach katolytu	součet
220405	0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	89,47	8,45	0,02	0,02	97,95
220406	0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	84,10	8,42	0,02	0,07	92,63
220411	0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	89,30	8,69	0,07	0,02	98,08
220414	0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	88,21	11,39	0,02	0,01	99,63

#### 4.4.4 Shrnutí výsledků analýz sulfonovaných anthrachinonů ve vodných redoxních průtočných bateriích

V tabulce 14 je celkové shrnutí výsledků analýz sulfonovaných anthrachinonů v průtočné baterii získaných pomocí HPLC a UV spektrometrie.

V případě HPLC-DAD získáváme kvalitativní i kvantitativní informace o jednotlivých izomerech AQS a AQDS přítomných v elektrolytu. Dále je možné touto metodou sledovat i případnou přítomnost izomerů AQDS v protielektrolytu, kam se tyto sloučeniny mohou dostat migrací přes membránu. Z výsledků HPLC analýz vyplývá, že dochází k zadržení elektrolytu při vyprazdňování rezervoárů baterie po skončení experimentů, a tedy zjištěné koncentrace AQDS v elektrolytech po cyklování nepodávají úplný obraz osudu AQDS v baterii. Teprve látková bilance zahrnující také množství AQDS v oplachu naznačuje, že během cyklování nedochází k významné změně množství AQDS v anolytu a přestup AQDS přes membránu je zanedbatelný.

V případě využití UV spektrometrie pro sledování změny koncentrace sulfonovaných anthrachinonů se vycházelo z výsledků HPLC analýz vstupních vzorků 2,7-AQDS (viz tabulka 9), kde bylo nalezeno pouze nízké zastoupení ostatních izomerů sulfonovaných anthrachinonů. Předpokládáme tedy, že UV spektrum přináší informaci zejména o změně koncentrace 2,7-AQDS, která představuje majoritní složku elektrolytu, lze pak přisoudit změny absorpčních pásů zejména dominantní složce 2,7-AQDS a je tedy možné i procentuálně vyjádřit změnu koncentrací AQDS, která po elektrochemickém namáhání v baterii nastává. Tímto způsobem však nelze postihnout celkovou látkovou bilanci AQDS. Změny v koncentracích 2,7-AQDS nalezené pomocí HPLC i UV spektrometrie jsou ve většině experimentů v dobré shodě. Rozdíly v těchto výsledcích mohou být způsobeny změnou barevnosti roztoků v závislosti na pH elektrolytu nebo přítomností dalších látek vzniklých elektrodovou reakcí, které nebyly identifikovány pomocí HPLC.

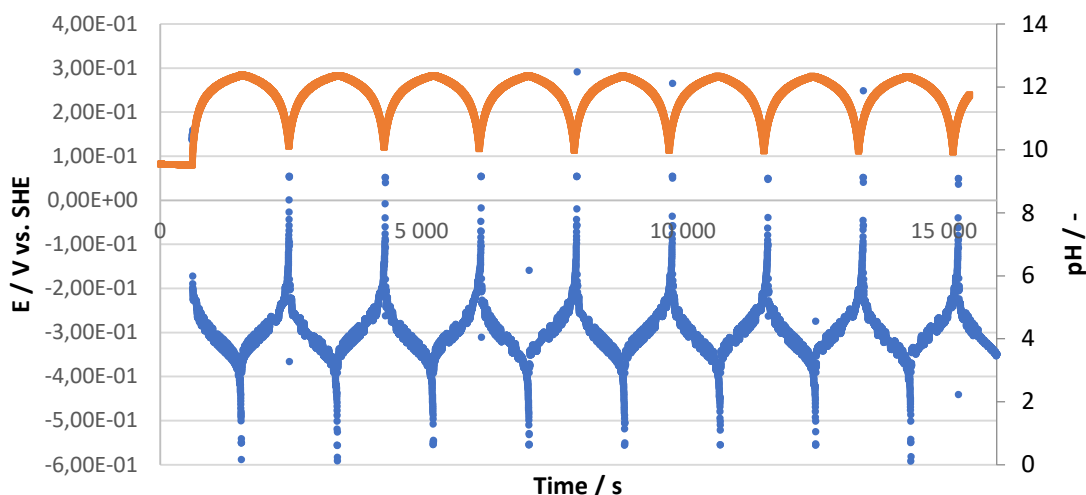
Tabulka 14: Komplexní výsledky analýz elektrolytů

Exp.	Vzorek	počet cyklů	pokles kapacity [%]	změna koncentrace 2,7-AQDS dle HPLC [%]	látková bilance 2,7-AQDS dle HPLC [%]	změna koncentrace dle UV [%]	změna pH analytu během experimentu
220323	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	50	1	-17,7	x	-22,3	7,2 → 11,6
220318	K2: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	50	2	-25,4	x	-25,0	10,2 → 12,2
220325	K1: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	52	2	-21,1	x	-21,5	6,4 → 11,7
220405	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	54	18	-7,8	97,95	-13,4	5,4 → 7,9
220406	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	51	19	-18,7	92,63	-14,6	5,4 → 8,2
220411	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	50	3	-14,0	98,08	-14,8	7,2 → 8,0
220414	L4: 0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	62	27	19,4	99,63	19,4	6,1 → 7,2

x – pro tyto vzorky nebyla látková bilance provedena

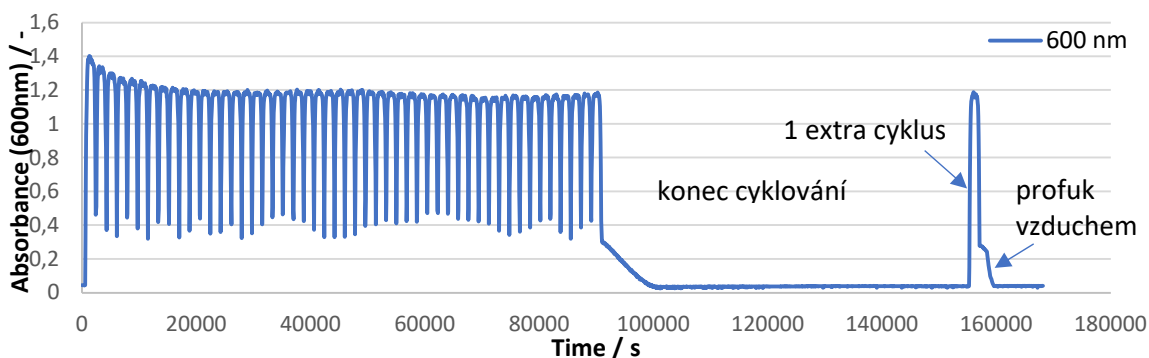


Na obrázku 31 jsou pro ilustraci uvedena také on-line měření pH analytu a potenciál poločlánku s 2,7-AQDS na modelové průtočné baterii provozované na pracovišti VŠCHT Praha. Je dobře vidět změna pH analytu během nabíjecího/vybíjecího cyklu.



Obrázek 31: Sledování pH analytu ( $2,7\text{-AQDS-Na}_2$ ) v průběhu elektrochemického namáhání (data dodána VŠCHT Praha)

Na dalším obrázku 32 je vidět změna absorbance analytu při 600 nm v průběhu cyklování. Je zřejmé, že v průběhu cyklování se absorbance nedostane na počáteční hodnotu a teprve po ukončení cyklování, resp. po profuku vzduchem, se absorbance dostává na původní hodnotu ze začátku experimentu. Toto může být způsobeno vlivem kyslíku na změnu barevnosti roztoku analytu.



Obrázek 32: Sledování absorbance analytu ( $2,7\text{-AQDS-Na}_2$ ) v průběhu elektrochemického namáhání (data dodána VŠCHT Praha)

#### 4.4.5 Barevnost standardů solí sulfonovaných anthrachinonů v závislosti na změně pH

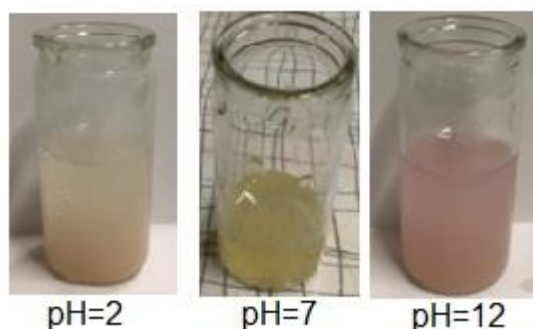
Vzhledem k výrazným změnám pH elektrolytů před a po cyklování (viz tabulka 15). doprovázených v některých případech současnou změnou barvy těchto roztoků byla snaha zjistit, zda je barevný přechod způsoben nečistotami již v připravené 2,7-AQDS, zda dochází ke znečištění vedlejšími zplodinami elektrochemických reakcí v průběhu cyklování v redoxní průtočné baterii nebo je barevný přechod způsobený vlastností samotných solí 2,7-AQDS případně 2,6-AQDS.

Tabulka 15: Vliv pH na barevnost elektrolytů

Experiment	Vzorek	před cyklováním		po cyklování	
		pH	barva	pH	barva
220323	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	7,2	světle oranžová	11,6	červeno-oranžová
220318	K2: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	10,2	sytě červená	12,2	černo-červená
220325	K1: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	6,4	červená	11,7	černo-červená
220405	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,4	světle žlutá	7,9	světle oranžová
220406	L4: 0,1M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,4	světle žlutá	8,2	oranžová
220411	L3: 0,1M 2,7-AQDS-Na <sub>2</sub>	7,2	světle oranžová	8,0	světle oranžová
220414	L4: 0,3M 2,7-AQDS-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,1	světle oranžová	7,2	černo-zelená

Při rozpuštění nejčistší laboratorně připravené 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> ve vodě byl roztok zbarven do světle žluté barvy. Po přidání NaOH do alkalického pH (pH=9 a 12) ani po přidání H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pH kyselého (pH=2 a 4) se barevnost neměnila. Z toho vyplývá, že roztok solí 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> neobsahující nečistoty svoji barevnost vlivem pH nemění. Výrazný rozdíl v barevnosti elektrolytů z komerčních vzorků 2,7-AQDS je nejspíše způsoben nečistotami, které tyto vzorky obsahují. Tyto nečistoty nebylo možné použitou HPLC metodou identifikovat.

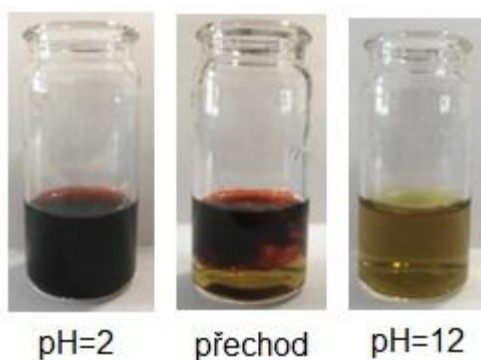
Standard 2,6-AQDS-Na<sub>2</sub> (TCI) při změně pH měnil svoji barevnost nevýrazně (obr. 33). Po rozpuštění 20 mg v 5 ml byla barva roztoku světle žlutá. Při okyselení se měnila barva do nažloutlé a v alkalické oblasti byla světle růžová.



Obrázek 33: Změna barevnosti standardu 2,6-AQDS-Na<sub>2</sub>

Elektrolyt připravený z komerčních vzorků 2,7-AQDS byl intenzivně červeně zabarvený ihned po přípravě a jeho barva se významně nezměnila ani po elektrochemickém namáhání v průtočné baterii.

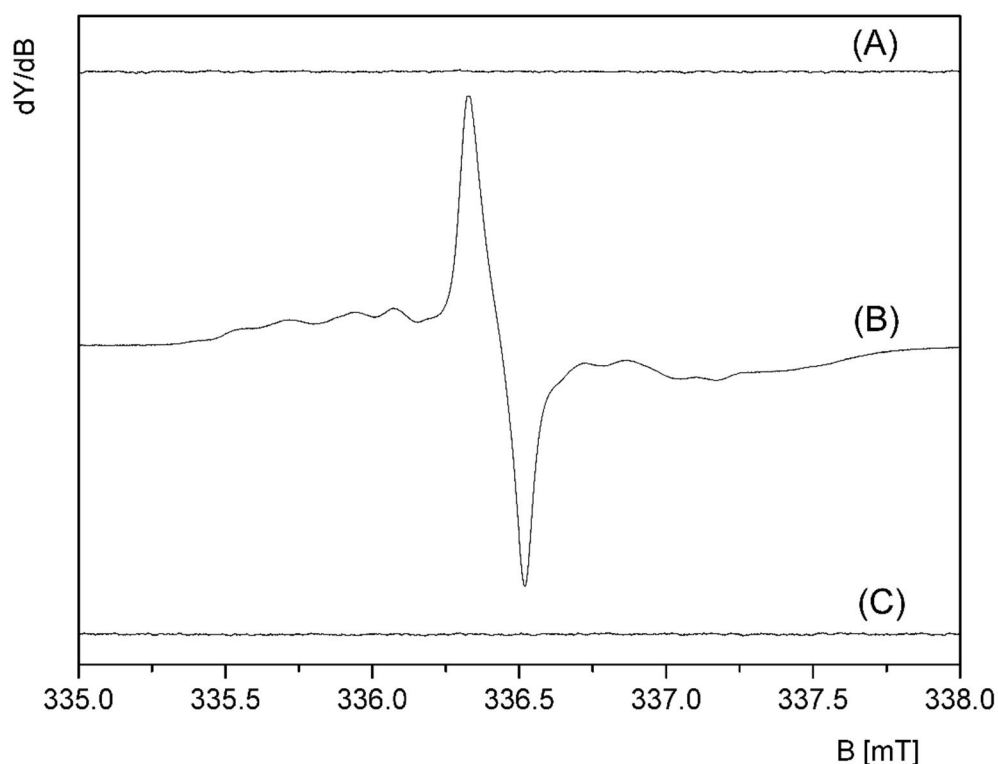
V případě nejčistší diamonné soli 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (96,2 % hm.) se barevnost v závislosti na pH obdobně jako u soli 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> také neměnila. V případě elektrolytu připraveného ze soli s nižší čistotou (89,7 % hm.) byla pozorována větší změna ve zbarvení roztoků před a po cyklování. Barva 0,45M roztoku amonné soli s nižší čistotou byla po cyklování (pH = 3,5) intenzivně červená až černá, po naředění v poměru 1:9 destilovanou vodou byl roztok sytě červený. Po přidavku NaOH se barva změnila ze sytě červené do hnědozelené při alkalickém pH=12 (obr. 34).



Obrázek 34: Změna barevnosti 0,45M roztoku 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> P.C.

Pozorovaná významná změna barevnosti elektrolytů před a po elektrochemickém namáhání připravených ze solí 2,7-AQDS s nižší čistotou je nejspíše způsobena dalšími nečistotami v těchto solích, které však použitou HPLC separační metodou nebylo možné identifikovat.

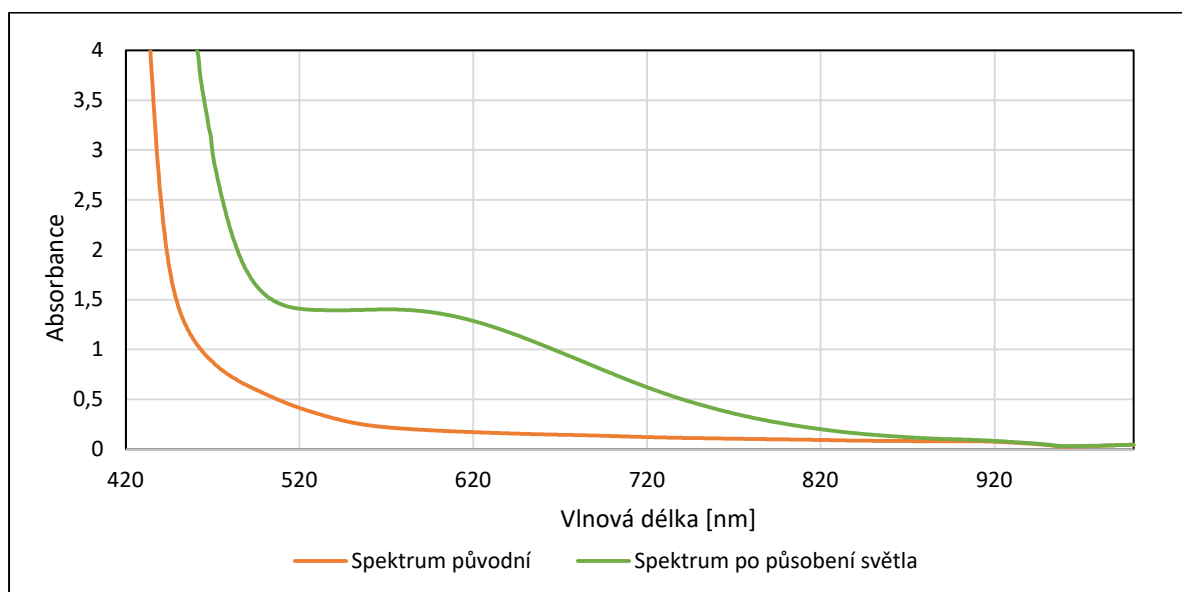
Dále byla u experimentu s 0,3M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (tab. 15) změřena 1H-NMR a EPR spektra analytu před elektrochemickým namáháním a po elektrochemickém namáhání. Obě tyto analýzy byly realizovány servisním způsobem na pracovišti VŠCHT Praha (NMR), resp. na pracovišti katedry obecné a anorganické chemie FCHT UPCE (EPR). Výsledky analýz potvrdily přítomnost volného radikálu solí sulfonovaných anthrachinonů v roztoku po cyklování. Na obrázku 35 je EPR spektrum roztoku elektrolytu po elektrochemickém namáhání. Ve spektru je vidět intenzivní signál skládající se z jedné majoritní linie a série pásů s viditelně nižší intenzitou. Hlavní pás má hodnotu g-faktoru  $g_{\text{exp}}=2,0026$ , což odpovídá volnému elektronu zachycenému v organickém substrátu. Pásky s nižší intenzitou pak odpovídají interakci spinu elektronu s magnetickým spinem jádra nebo jader přítomných atomů. Po profuku elektrolytu vzduchem došlo k převedení radikálu zpět na příslušný sulfonovaný anthrachinon, což se projevilo vymizením signálu ze spektra.



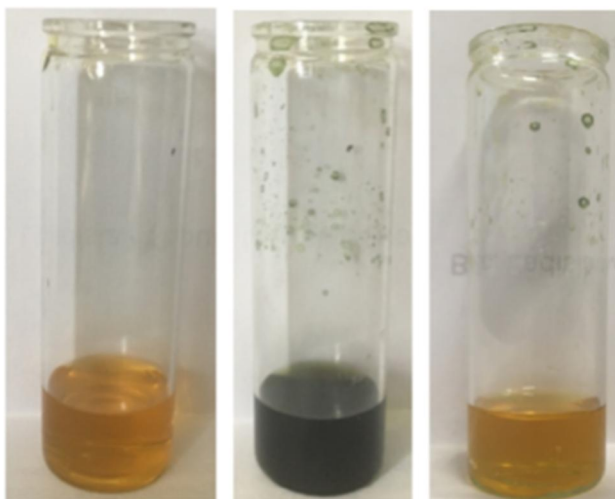
Obrázek 35: EPR analytu 0,3M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> po elektrochemickém cyklování. Spektrometr Miniscope MS 300 (Bruker, Billerica, USA) v X-pásmu zdroje mikrovlnného záření (9,5 GHz), kalibrace na difenylpikrylhydrazyl. Kapalné vzorky byly měřeny ve skleněných mikrokapilárách za laboratorní teploty.

#### 4.4.6 Vliv světelného záření na změnu barevnosti roztoku sulfonovaných anthrachinonů

Vedle barevných změn roztoků sulfonovaných anthrachinonů způsobených jejich elektrochemickým namáháním byly pozorovány také změny barvy nasyceného roztoku 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> (104,3 %, tab. 9), který byl vystaven po delší dobu intenzivnímu dennímu světlu, kdy jeho barva přecházela ze žlutooranžové do sytě zelené, rychlost barevné změny se zvýšila s přidávkem MeOH, což je v souladu se závěry uváděnými v literatuře <sup>43</sup>. Koncentrovaný roztok 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> v 10% MeOH byl vystaven slunečnímu záření po dobu 12 min, za níž se barevnost roztoku změnila ze žlutooranžové na černo-zelenou. Poté byl roztok probublán vzduchem a došlo k jeho odbarvení na původní žluto-oranžovou barvu (obr. 37). Ve viditelné oblasti UV-VIS spektra byl zřejmý nárůst absorpance v oblasti vlnových délek 500–800 nm (obr. 36).



Obrázek 36: Změna absorpance 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> po působení světla



Obrázek 37: Změna barevnosti 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> po působení světla a po probublání vzduchem, A – čerstvě připravený roztok, B – roztok A vystavený dennímu světlu po dobu 12 minut. C – roztok B po probublání vzduchem

## 4.5 Sledování koncentrace sulfonovaných anthrachinonů v odsiřovacím Stretford procesu

Pro potřeby průmyslové chemie byly vzneseny požadavky na možnosti sledování sulfonovaných anthrachinonů v technologickém procesu odsiřování koksárenského plynu. K tomuto účelu byla vybrána instrumentálně jednodušší spektrofotometrická metoda v UV oblasti a zároveň HPLC analýza, která umožňuje identifikaci jednotlivých izomerů AQS a AQDS v technologických roztocích.

### 4.5.1 Sledování AQDS pomocí HPLC-DAD

Jak již bylo uvedeno v teoretické části, AQDS je ve Stretford procesu využíván jako mediátor při zpětné oxidaci vanadu vzduchem. Během tohoto procesu dochází k postupné ztrátě AQDS v odsiřovacím roztoku, což vede k současnému poklesu účinnosti odsiřování. Je tedy nutné koncentraci AQDS v procesu odsiřování průběžně kontrolovat a případně potřeby doplňovat. Pro výzkumné účely ale i z ekonomických a ekologických důvodů je výhodné zjistit detailní složení technologického roztoku obsahujícího AQDS používaného v tomto procesu. Cenová hladina izomerů 2,6-AQDS a 2,7-AQDS je značně odlišná a stejně tak i s vyšší čistotou roste jejich cena.

K rozseparování jednotlivých izomerů sulfonovaných anthrachinonů byla použita HPLC metoda, která se již osvědčila při analýze těchto látek v průtočných

redoxních bateriích. V dodaných vzorcích T1-T5 roztoků z odsiřovacích nádrží byly stanoveny jednotlivé izomery AQDS, výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Relativní zastoupení AQDS

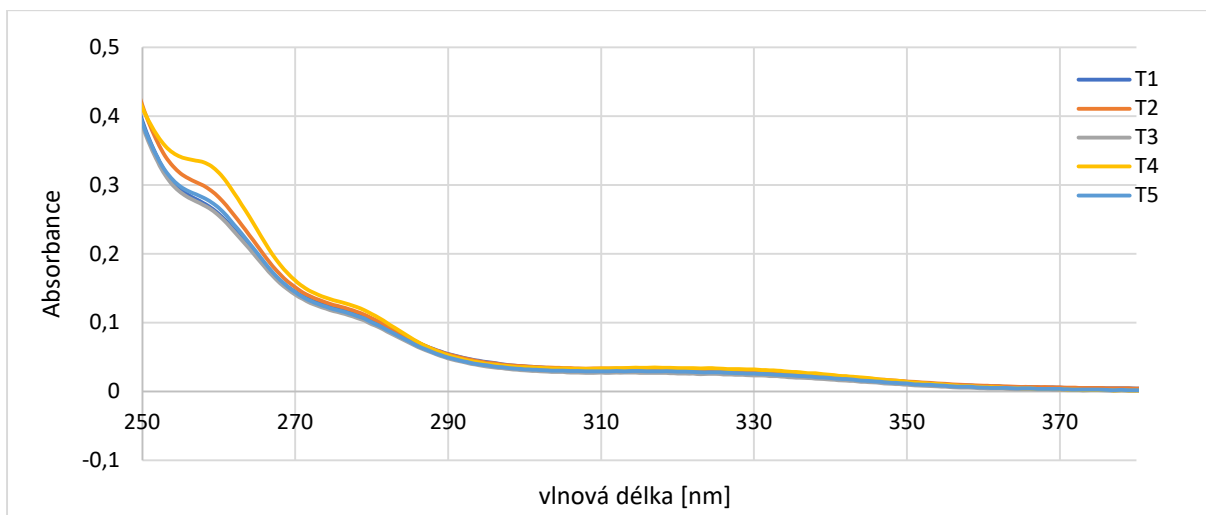
vzorek	T1		T2		T3		T4		T5	
Izomer	c [mg/l]	[%]	c [mg/l]	[%]	c [mg/l]	[%]	c [mg/l]	[%]	c [mg/l]	[%]
2,7-AQDS	683	89,7	794	83,6	674	83,5	1082	85,0	732	82,7
2,6-AQDS	61	8,0	132	13,9	114	14,1	157	12,3	131	14,8
1-AQS	16	2,1	21	2,2	17	2,1	30	2,4	20	2,3
2-AQS	1,7	0,2	2,5	0,3	2	0,2	3,9	0,3	2,5	0,3
suma [mg/l]	761,7		949,5		807		1272,9		885,5	
poměr sum [%]			T2/T1	24,7	T3/T2	-15	T4/T3	57,7	T5/T4	-30,4

Z chromatografických měření vzorků byly získány detailnější informace o složení a zejména o změnách koncentrací jednotlivých složek. V tabulce jsou uvedeny nalezené koncentrace jednotlivých izomerů a jejich procentuální zastoupení v analyzovaných roztocích. Z výsledků vyplývá, že vždy po přidání roztoku 2,7-AQDS (vzorky T1 vs. T2 a T3 vs. T4) došlo k nárůstu celkové koncentrace sulfonovaných anthrachinonů v technologickém roztoku. Avšak bez detailních znalostí týkajících se odběru vzorků i kvality přidávaného roztoku 2,7-AQDS (nebylo dodáno zadavatelem) nelze učinit odpovídající závěry týkající se technologických doporučení.

#### 4.5.2 UV spektrofotometrické sledování AQDS

UV detekce na rozdíl od metody HPLC-DAD nedokáže rozlišit jednotlivé složky AQDS, jedná se však o jednoduchou a robustní metodu vhodnou pro provozní sledování stavu odsiřovacího procesu.

Měření bylo vyhodnoceno při vlnové délce 258 nm, což je vlnová délka absorpčního maxima všech sulfonovaných anthrachinonů (obr. 38) Vzorky byly odebírány postupně v procesu před přidáním AQDS 20% (označení zadavatelem) a po jejím přidání s různým časovým rozestupem (viz. kapitola 3.1 Chemikálie).



Obrázek 38: Absorpční pásy vzorků AQDS ve Stretford procesu

Tabulka 17: Absorbance technologických roztoků AQDS dle UV spekter

vln. Délka	T1	T2	T3	T4	T5
$A_{258}$	0,2737	0,2989	0,2709	0,333	0,2816
porovnání		T2/T1	T3/T2	T4/T3	T5/T4
změna [%]		9,2	-9,4	22,9	-15,4
N/P		nárůst	pokles	nárůst	pokles

V tabulce 17 je zachyceno, jak se měnila absorbance technologického roztoku a jaké byly procentuální rozdíly absorbance mezi jednotlivými vzorky. Z výsledků UV-VIS měření vyplývá, že změna absorbance odsiřovacího roztoku koreluje se změnami koncentrace 2,7-AQDS v technologickém roztoku Stretford procesu, které byly zjištěny pomocí HPLC (tab. 16). S výjimkou prvního vzorku jsou procentuální změny absorbance vzorků technologických roztoků zhruba poloviční proti relativním změnám celkové koncentrace izomerů sulfonovaných anthrachinonů v těchto vzorcích nalezených pomocí HPLC. Toto může být způsobeno absorbujícími nečistotami v technologickém roztoku, které způsobují vysoké pozadí. Z hlediska provozního použití je tedy možné pro zachování dostatečné účinnosti odsiřovacího procesu udržovat absorbanci technologického odsiřovacího roztoku ve stanovených mezích.



## 5 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala využitím sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech redoxních průtočných baterií a dále jejich využitím ve Stretford procesu pro odsiřování koksárenských plynů.

Ke studiu elektrochemických vlastností AQDS v redoxních průtočných bateriích byly použity jak komerční preparáty 2,7-AQDS různé čistoty, tak i laboratorně připravené sodné a amonné soli 2,7-AQDS.

Pro stanovení jednotlivých izomerů sulfonovaných anthrachinonů v roztocích elektrolytů HPLC-DAD byla optimalizována metoda, jež umožnila separaci sledovaných izomerů mono- a disulfonovaných anthrachinonů s dostatečným rozlišením v co nejkratším čase. U analyzovaných roztoků elektrolytů po elektrochemickém namáhání (cyklování) byly zjištěny změny koncentrací všech izomerů AQS a AQDS ve srovnání s původním elektrolytem, avšak po provedení látkové bilance zahrnující zbytkový obsah elektrolytů v systému (oplach) nebyly zjištěny výrazné změny v celkovém obsahu 2,7-AQDS jakožto majoritní složky v těchto elektrolytech. Tyto změny koncentrací jsou přisuzovány přechodu vody přes membránu oddělující anolyt a katolyt.

Vedle HPLC metody poskytující detailní obraz o zastoupení jednotlivých izomerů AQS a AQDS v elektrolytech byla pro kvantifikaci obsahu sulfonovaných anthrachinonů v elektrolytech využita také UV-VIS spektrofotometrická metoda využívající měření absorbance roztoku elektrolytu při 258 nm, což je absorpční maximum všech sulfonovaných anthrachinonů. Tato metoda však není selektivní a rozdíly ve výsledcích oproti HPLC metodě mohou být způsobeny vlivem změny barevnosti roztoků se změnou pH elektrolytu během cyklování, resp. vznikem dalších barevných derivátů anthrachinonu, které nejsou pozorovatelné zvolenou HPLC metodou.

Významný vliv pH na barevnost roztoků 2,7-AQDS byl pozorován zvláště u komerčních vzorků, jejichž čistota je podstatně nižší než u vzorků připravených v laboratoři. Bylo zjištěno že roztok čisté disodné resp. diamonné soli anthrachinon-2,7-disulfonové kyseliny v závislosti na pH nemění svoji barevnost, zatímco komerční vzorky s obsahem 2,7-AQDS 70-80 % podléhaly výrazným barevným změnám.

Vedle vlivu pH na barevnost roztoků 2,7-AQDS byl pozorován také vliv intenzivního denního záření na změnu barvy těchto roztoků. Bylo zjištěno a experimentálně ověřeno, že vystavení roztoku 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> nebo 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> s přídavkem alkoholu slunečnímu záření vede ke změně barevnosti. Vlivem záření dochází fotoredukcí k zabarvení žlutého roztoku do zeleno-černé barvy během 12 min. Probublání zeleno-černého roztoku vzduchem vede k odbarvení na původní žlutou barvu. Barevné změny roztoků solí potvrzuje i spektrum ve viditelné oblasti. Tyto výsledky byly potvrzeny i EPR a 1H-NMR analýzami, které zjistily přítomnost volného radikálu v roztoku elektrolytu po elektrochemickém namáhání.

Pro analýzu obsahu 2,7-AQDS v technologickém roztoku používaném ve Stretford procesu odsiřování koksárenského plynu byly využity jak instrumentálně náročnější HPLC metoda, tak provozně méně náročná UV-VIS metoda sledující absorbanci technologického roztoku při 258 nm. HPLC metoda poskytuje detailní informace o zastoupení jednotlivých izomerů sulfonovaných anthrachinonů. Z porovnání výsledků získaných oběma metodami vyplývá, že relativní změny absorbance technologických roztoků jsou v dobré korelaci s nalezenými změnami celkového obsahu izomerů sulfonovaných anthrachinonů zjištěných pomocí HPLC. Pro dodržení potřebné koncentrace 2,7-AQDS v odsiřovacím technologickém roztoku je z technologického hlediska tedy dostačující udržovat absorbanci tohoto roztoku ve stanovených mezích.

## 6 Literatura

1. Synthesia, a.s., [online], [cit. 2021-12-02], Dostupné z: <https://www.synthesia.eu/cze/o-spolecnosti/historie>.
2. Výzkumný ústav organických syntéz, a.s., [online], [cit. 2021-12-06], Dostupné z: <https://vuos.com/cs>.
3. 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.* 358 (2019) 1438-1445.
4. Van Wyk BE, Yenesew A, Dagne E.: Chemotaxonomic survey of anthraquinones and pre-anthraquinones in roots of Aloe species. *Biochem. Syst. Ecol.* 23 (1995) 267-275.
5. Anthraquinone Chemical Compound, [online], [cit. 2022-01-12]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6780>.
6. Nkansah M.A., Christy A.A., Barth T.: Catalytic Oxidation and Reduction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Present as Mixtures in Hydrothermal Media. *Polycycl. Aromat. Compd.* 32 (2012) 408-422.
7. Brand J.C.D.: Aromatic sulphonation. Part I. The ionisation constants of p-nitrotoluene, nitrobenzene, and p-chloronitrobenzene, and the acidity function of oleum. *J. Chem. Soc.* (1950) 997-1003.
8. McMurry J. *Organická Chemie*. Vysoké učení technické v Brně; Nakladatelství Vutium a VŠCHT Praha (2015).
9. Considine D.M.: *Chemical and Process Technology Encyclopedia*. McGraw-Hill, New York, 1st Edition (1974).
10. Bien H.-S., Stawitz J., Wunderlich K.: Anthraquinone Dyes and Intermediates in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2012).
11. Martinez, C. M.; Zhu, Xiuping; Logan B.E.: AQDS immobilized solid-phase redox mediators and their role during bioelectricity generation and RR2 decolorization in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, 118 (2017) 123-130.
12. Rodrigues da Silva M.E., Firmino P.I.M., dos Santos A.B.: Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) on the reductive decolourisation of the azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems. *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 1-7.
13. Carney T.J., Collins S.J., Moore J.S., Brushett F.R.: Concentration-Dependent Dimerization of Anthraquinone Disulfonic Acid and Its Impact on Charge Storage. *Chem. Mater.* 29 (2017) 4801-4810.

14. Gao M., Yang F., Wang X., Zhang G., Liu L.: Anthraquinonedisulfonate doped polyaniline as an acceptor-donor system for electrocatalysis of oxygen reduction. *Electroanalysis* 21 (2009) 1035-1040.
15. Xi Z., Guo J., Lian J., et al.: Study the catalyzing mechanism of dissolved redox mediators on bio-denitrification by metabolic inhibitors. *Bioresour. Technol.* 140 (2013) 22-27.
16. McKelvey R.D.: *Anthraquinone/ Alkali pulping a literature review*, Project 3370 Report One, Institute of Paper Chromatography; Appleton, Wisconsin (1978).
17. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q.: Redox flow batteries: A review. *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1137-1164.
18. Prifti H., Parasuraman A., Winardi S., Lim T.M., Skyllas-Kazacos M.: Membranes for redox flow battery applications. *Membranes (Basel)*. 2 (2012) 275-306.
19. Ye R., Henkensmeier D., Yoon S.J., et al.: Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Technology Review. *J Electrochem. Energy Convers. Storage*. 15 (2018) 1-21.
20. Forner-Cuenca A., Brushett F.R.: Engineering porous electrodes for next-generation redox flow batteries: recent progress and opportunities. *Curr. Opin. Electrochem.* 18 (2019) 113-122.
21. Wang Y., He P., Zhou H.: Li-redox flow batteries based on hybrid electrolytes: At the cross road between Li-ion and redox flow batteries: *Adv. Energy. Mater.* 2 (2012) 770-779.
22. Zhong F., Yang M., Ding M., Jia C.: Organic Electroactive Molecule-Based Electrolytes for Redox Flow Batteries: Status and Challenges of Molecular Design. *Front. Chem.* 8 (2020) 1-14.
23. Jiménez-blasco U, Moreno E, Cólera M, et al. Enhanced performance of Zn/Br flow battery using N-methyl-N-propylmorpholinium bromide as complexing agent. *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 9288.
24. Lima S., Quartier M., Buchmayr A., et al.: Life cycle assessment of lithium-ion batteries and vanadium redox flow batteries-based renewable energy storage systems, *Sustain. Energy Technol. Assess.* 46 (2021) 101286.
25. 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.* 131 (2019) 16782-16789.
26. Chen C.L., Yeoh H.K., Chakrabarti M.H.: An enhanced one-dimensional stationary model for the all-vanadium redox flow battery. *Proceedings of the 6th International Conference on Process Systems Engineering (PSE ASIA) 25 - 27 June 2013 Kuala Lumpur.* 7-12.
27. Gentil S., Reynard D., Girault H.H.: Aqueous organic and redox-mediated redox flow batteries: a review. *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 7-13.
28. Gong K., Xu F., Grunewald J.B., et al.: All-Soluble All-Iron Aqueous Redox-Flow Battery. *ACS Energy Lett.* (2016) 89-93.

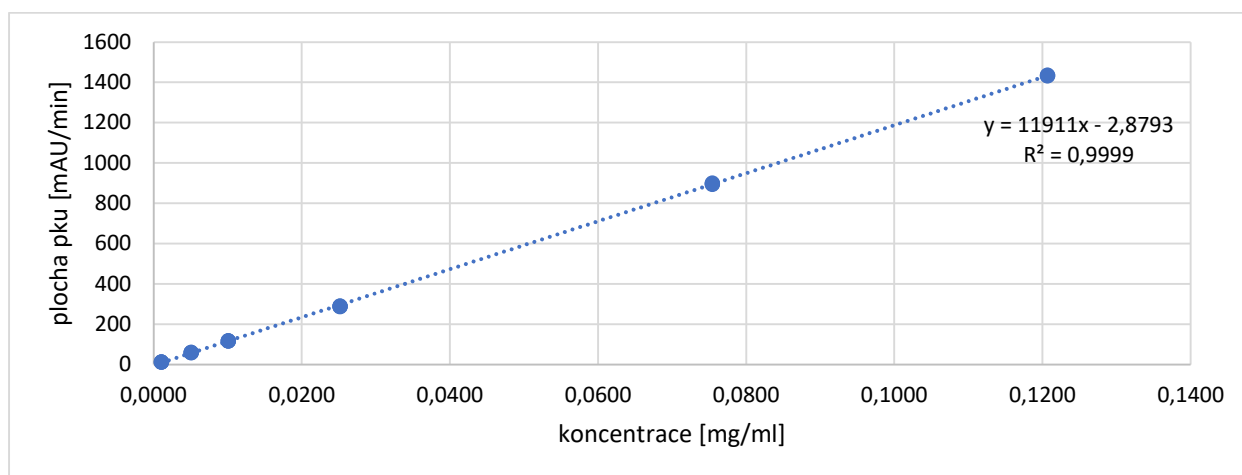
29. Yu S., Yue X., Holoubek J., et al.: A low-cost sulfate-based all iron redox flow battery. *J. Power Sources*. 513 (2021) 230457.
30. Oh K., Kang T.J., Park S., Tucker M.C., Weber A.Z., Ju H.: Effect of flow-field structure on discharging and charging behavior of hydrogen/bromine redox flow batteries. *Electrochim. Acta*. 230 (2017) 160-173.
31. Kim R., Yuk S., Lee J.H., et al.: Scaling the water cluster size of Nafion membranes for a high performance Zn/Br redox flow battery. *J. Memb. Sci.* (2018) 852-858.
32. Rauber D, Kraus T, Huang Z, et al.: Nano Energy An “ interaction-mediating ” strategy towards enhanced solubility and redox properties of organics for aqueous flow batteries, *Nano Energy* 69 (2020) 104464.
33. Chen Q., Yuan Z., et al. Organic Electrolytes for pH-Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 2108777.
34. 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.* 167 (2020) 110522.
35. Biggs W.R., Fetzer J.C.: Application to the Analysis of Stretford Process Solutions, *J. Chromatography*, 351 (1986) 313-322.
36. Stewart M., Arnold K.: *Gas Sweetening and Processing Field Manual*, Gulf Professional Publishing, Elsevier (2011).
37. Nováková L.: *Moderní HPLC Separace v Teorii a Praxi I*. 1st. ed., Hradec Králové: Lucie Nováková; Michal Douša (2013).
38. HPLC Instrumentation; Laboratory info; [online]; [citováno: 17.1.2022] dostupné z: <https://laboratoryinfo.com/hplc/>.
39. Holcapek M. Analysis of sulphonated dyes and intermediates by electrospray mass spectrometry. *Dyes Pigm.* 43 (1999) 127-137.
40. Aubert W.S., Schwitzguebel J.-R.: Capillary Electrophoretic Separation of Sulphonated Anthraquinones in a Variety of Matrices. *Chromatographia* 56 (2002) 693-697.
41. Williams S.J., Goodall D.M., Evans K.P.: Analysis of anthraquinone sulphonates. Comparison of capillary electrophoresis with high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*. 629 (1993) 379-384.
42. Mao J., Ruan W., Chen Q. Understanding the Aqueous Solubility of Anthraquinone Sulfonate Salts: The Quest for High Capacity Electrolytes of Redox Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020): 070522.
43. Ishii Y., Kurimoto K., Hosoe K., Date R., Yamada I., Kawasaki S.: Photo-rechargeable fuel cell using photo-hydrogenation reactions of quinone molecules. *New. J. Chem.* 44 (2020) 2275-2280.

# Přílohy

Příloha 1: Kalibrační data pro nižší koncentrace 2,6-AQDS  $\emptyset$

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\emptyset A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\emptyset A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\emptyset A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,01	12,206	1,01	12,005	1,00	11,998	0,99
2	0,05	59,346	5,03	58,998	4,99	59,215	5,02
3	0,10	117,025	10,05	116,998	9,97	117,205	10,07
4	0,25	288,613	25,14	288,412	25,26	289,006	25,58
5	0,75	897,428	75,41	897,258	75,49	897,587	75,72
6	1,20	1434,416	120,66	1434,201	121,25	1433,998	120,37

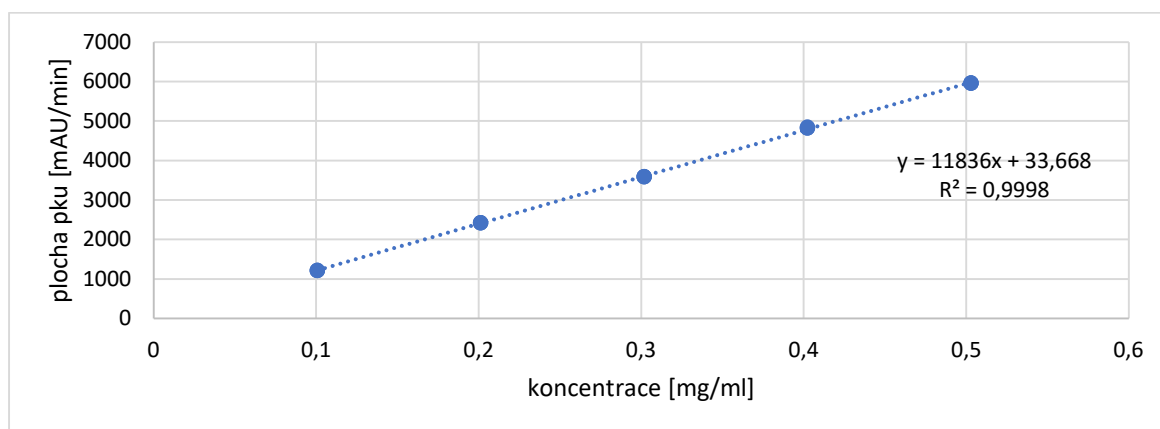
Příloha 2: Graf kalibrace nižších koncentrací pro 2,6-AQDS



Příloha 3: Kalibrační data pro vyšší koncentrace 2,6-AQDS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\emptyset A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\emptyset A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\emptyset A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	1,00	1216,704	100,55	1215,205	100,38	1216,058	100
2	2,00	2421,829	201,10	2422,087	201,15	2421,579	5,02
3	3,00	3588,523	301,64	3588,489	301,58	3589,058	10,07
4	4,00	4829,898	402,19	4829,880	402,18	4830,026	25,58
5	5,00	5963,313	502,74	5963,025	502,70	5962,998	75,72

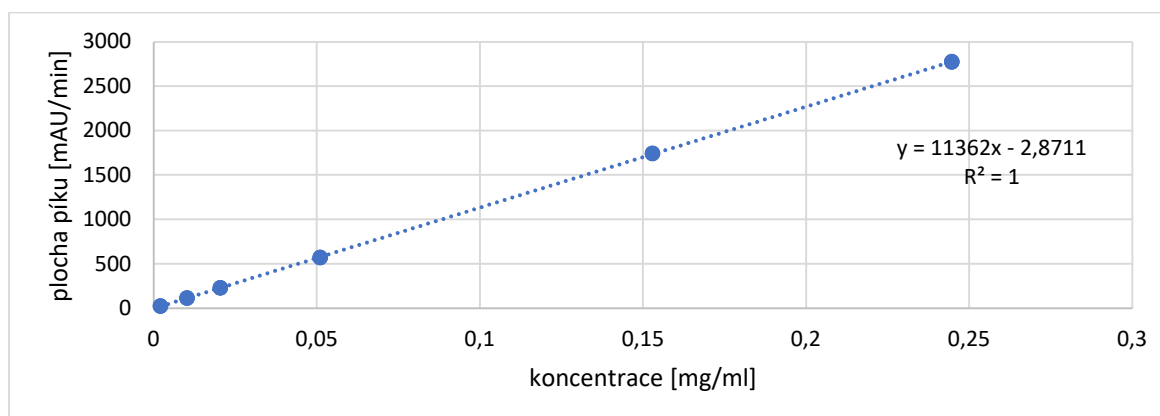
Příloha 4: Graf kalibrace vyšších koncentrací pro 2,6-AQDS



Příloha 5: Kalibrační data pro nižší koncentrace 2,7-AQDS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,01	22,794	2,04	22,802	2,07	22,698	2,04
2	0,05	112,890	10,19	112,578	10,17	112,678	10,21
3	0,10	228,727	20,38	228,998	20,42	228,025	20,33
4	0,25	569,664	50,95	569,235	50,85	568,999	50,97
5	0,75	1740,446	152,85	1740,025	152,78	1740,322	152,85
6	1,20	2772,872	244,56	2772,332	244,46	2771,999	244,24

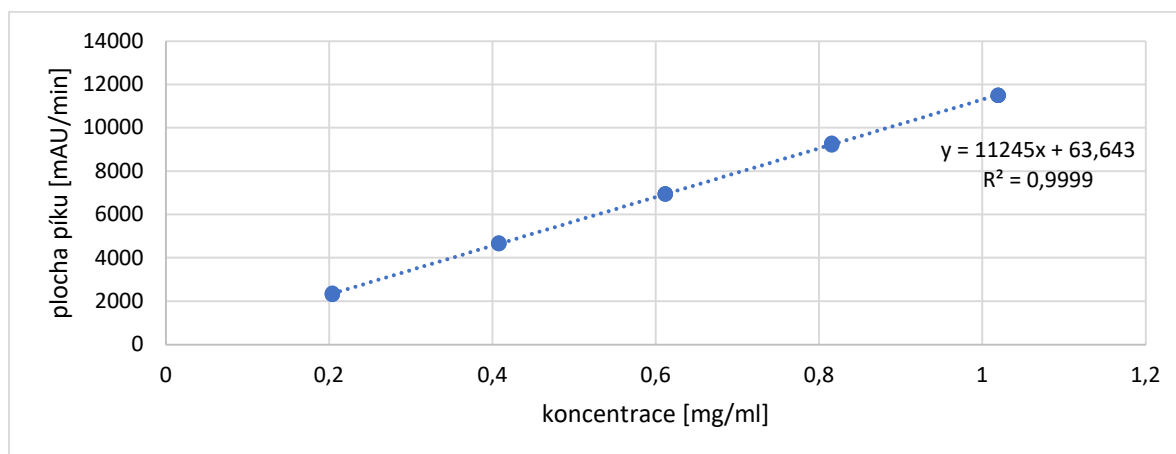
Příloha 6: Graf kalibrace nižších koncentrací pro 2,7-AQDS



Příloha 7: Kalibrační data pro vyšší koncentrace 2,7-AQDS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	1,00	2331,851	203,80	2330,998	203,89	2332,089	203,99
2	2,00	4664,400	407,60	4664,105	407,47	4663,998	407,35
3	3,00	6944,984	611,40	6944,529	611,32	6945,258	611,59
4	4,00	9260,908	815,20	9259,778	814,98	9260,235	815,28
5	5,00	11492,360	1019,00	11491,897	1018,95	11492,355	1018,95

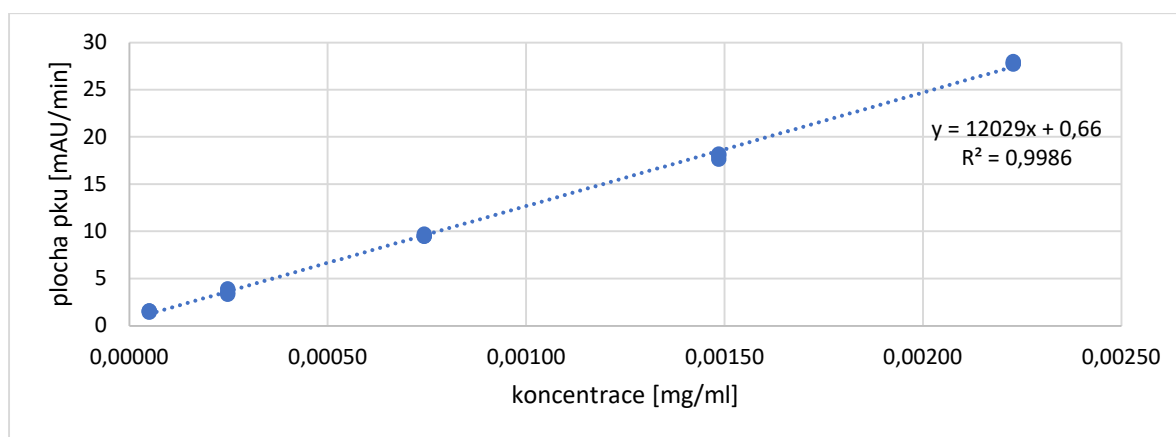
Příloha 8: Graf kalibrace vyšších koncentrací pro 2,7-AQDS



Příloha 9: Kalibrační data pro nižší koncentrace 1-AQS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,01	1,524	0,05	1,515	0,05	1,556	0,06
2	0,05	3,578	0,25	3,562	0,24	3,489	0,23
3	0,15	9,554	0,74	9,458	0,72	9,655	0,76
4	0,30	17,959	1,48	17,888	1,46	18,025	1,47
5	0,45	27,834	2,23	27,698	2,21	27,911	2,24

Příloha 10: Graf kalibrace nižších koncentrací pro 1-AQS

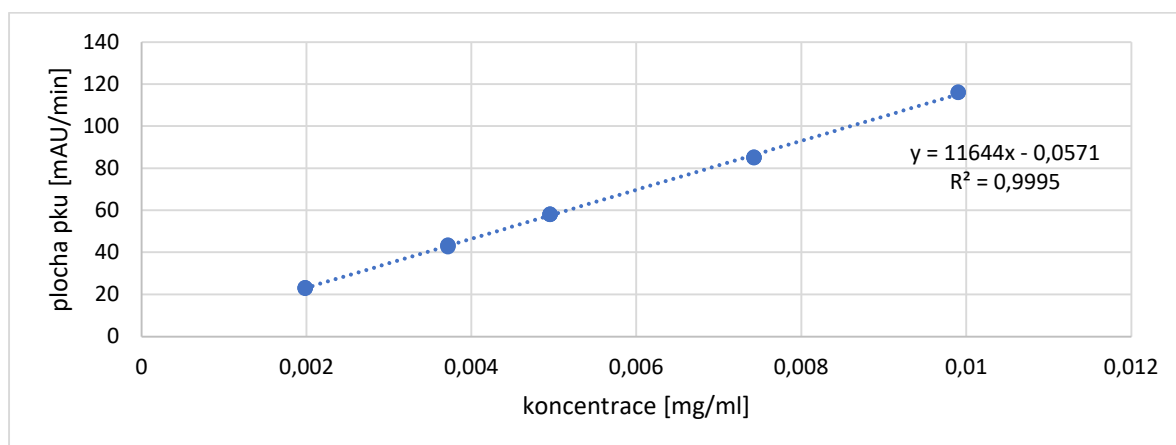


Příloha 11: Kalibrační data pro vyšší koncentrace 1-AQS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,40	23,087	1,98	23,125	2,01	23,078	1,99
2	0,75	43,140	3,71	43,098	3,65	42,999	3,68
3	1,00	58,041	4,95	58,029	4,93	57,105	4,89
4	1,50	85,206	7,42	85,336	7,44	85,199	7,42
5	2,00	116,384	9,90	116,402	9,91	116,222	9,88



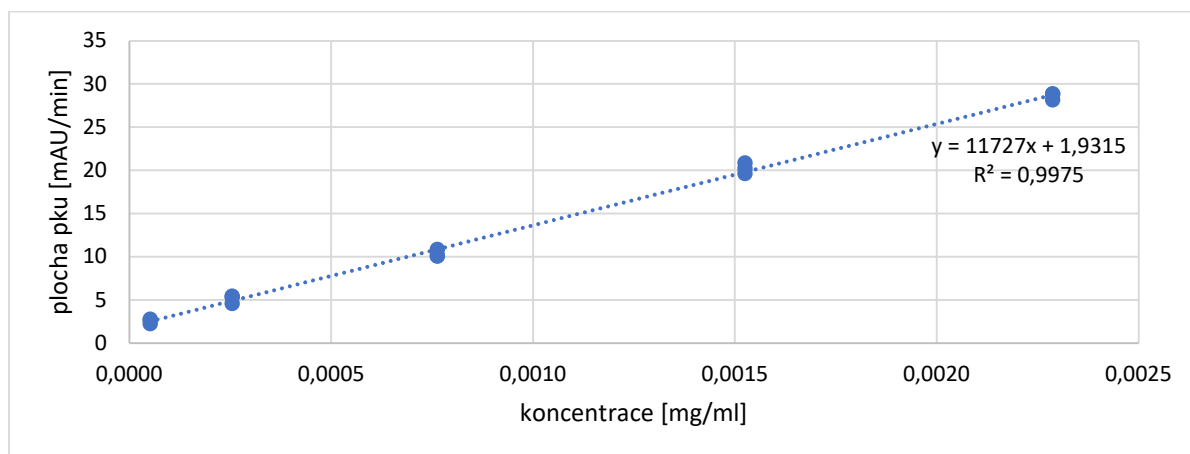
Příloha 12: Graf kalibrace vyšších koncentrací pro 1-AQS



Příloha 13: Kalibrační data pro nižší koncentrace 2-AQS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,01	2,539	0,05	2,578	0,05	2,499	0,04
2	0,05	5,130	0,25	5,099	0,24	5,145	0,26
3	0,15	10,344	0,76	10,288	0,74	10,295	0,75
4	0,30	20,242	1,52	20,155	1,49	20,302	1,54
5	0,45	28,509	2,29	28,499	2,28	28,522	2,29

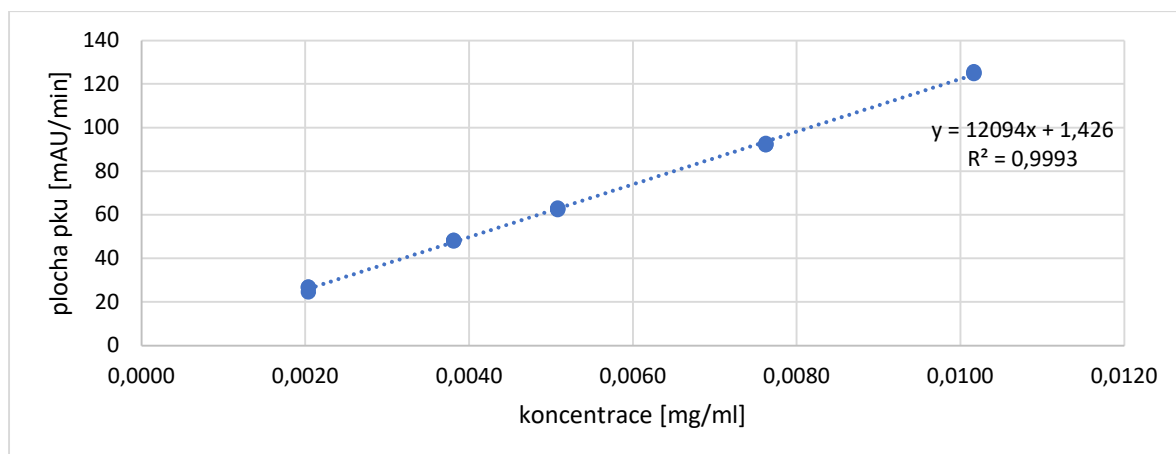
Příloha 14: Graf kalibrace nižších koncentrací pro 1-AQS



Příloha 15: Kalibrační data pro vyšší koncentrace 2-AQS

Číslo kalibrace	Pipetovaný V [ml]	$\varnothing A_1$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_2$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	$\varnothing A_3$ [mAU]	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]
1	0,40	26,036	2,03	26,333	2,05	25,999	1,99
2	0,75	48,129	3,81	48,025	3,77	48,222	3,83
3	1,00	62,717	5,08	62,551	5,04	62,688	5,07
4	1,50	92,315	7,62	92,215	7,58	92,422	7,64
5	2,00	125,152	10,16	125,256	10,20	125,198	10,18

Příloha 16: Graf kalibrace vyšších koncentrací pro 2-AQS



Příloha 17: Sledování změn koncentrací v experimentu 220323 (0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>), počet cyklů: 50

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	7,2	0,100	104,540	0,002	0,004
P.C.	11,6	0,098	86,039	0,001	0,003
pokles [mM]		0,002	18,502	0,0005	0,001
pokles [%]		2,1	17,7	29,4	19,4

PR.C. – před cyklováním, P.C. – po cyklování

Příloha 18: Sledování změn koncentrací v experimentu 220318 (K1; 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>), počet cyklů: 50

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	10,2	2,837	73,334	0,843	0,629
P.C.	12,2	2,182	54,730	0,611	0,454
pokles [mM]		0,655	18,605	0,232	0,176
pokles [%]		23,1	25,4	27,5	27,9

Příloha 19: Sledování změn koncentrací v experimentu 220325 (K2; 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>), počet cyklů: 52

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	6,4	3,742	74,307	0,002	0,030
P.C.	11,7	3,031	58,645	0,001	0,025
pokles [mM]		0,710	15,662	0,0003	0,005
pokles [%]		19,0	21,1	20,0	16,8

Příloha 20: Sledování změn koncentrací v experimentu 220405 (0,1M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), počet cyklů: 54

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	5,4	0,119	105,648	0,002	0,004
P.C.	7,9	0,107	97,446	0,002	0,003
pokles [mM]		0,013	8,202	0,0004	0,001
pokles [%]		10,6	7,8	21,1	17,9

Příloha 21: Sledování změn koncentrací v experimentu 220406 (0,1M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), počet cyklů: 51

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	5,4	0,119	105,648	0,0018	0,0039
P.C.	8,2	0,098	85,845	0,0016	0,0036
pokles [mM]		0,021	19,802	0,0002	0,0003
pokles [%]		17,6	18,7	10,5s	7,7

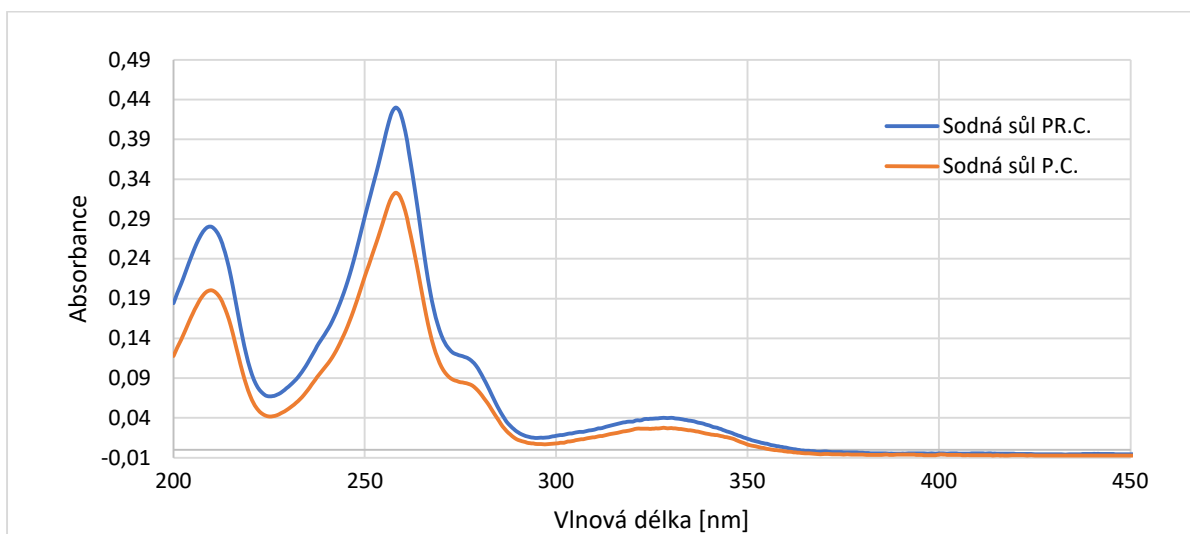
Příloha 22: Sledování změn koncentrací v experimentu 220414 (0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub>), počet cyklů: 50

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	7,2	0,094	75,449	0,0010	0,0015
P.C.	8,0	0,086	64,859	0,0009	0,0013
pokles [mM]		0,008	10,591	0,0001	0,0002
pokles [%]		8,5	14,0	9,0	8,7

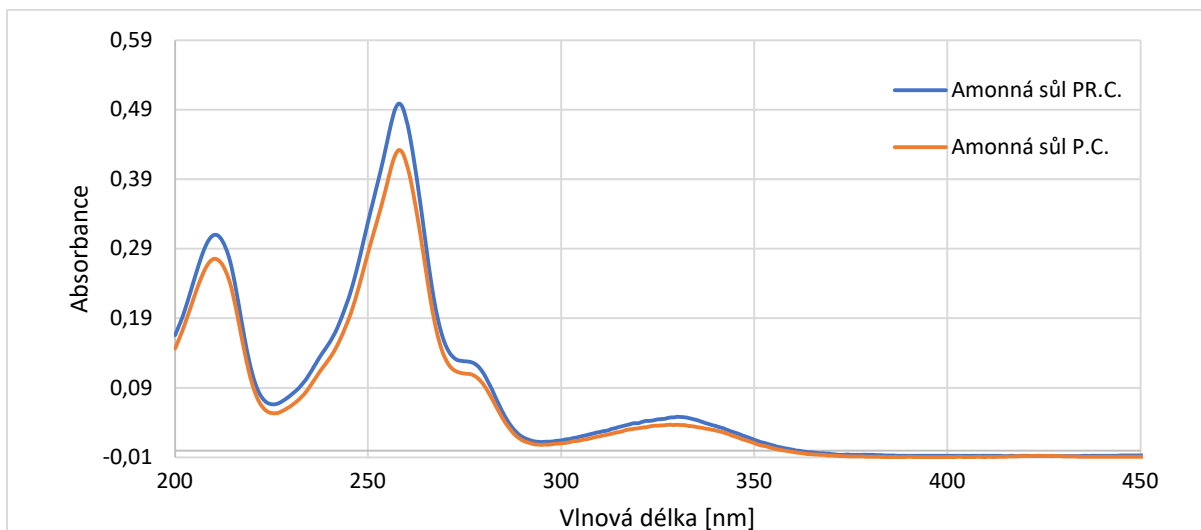
Příloha 23: Sledování změn koncentrací v experimentu 220421 (0,3M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), počet cyklů: 62

	pH	c [mmol/l]			
		2,6-AQDS	2,7-AQDS	1-AQS	2-AQS
PR.C.	6,1	1,285	325,689	0,079	1,534
P.C.	7,2	1,622	389,536	0,084	1,612
pokles [mM]		0,337	63,847	0,0048	0,078
pokles [%]		26,2	19,6	6,3	5,1

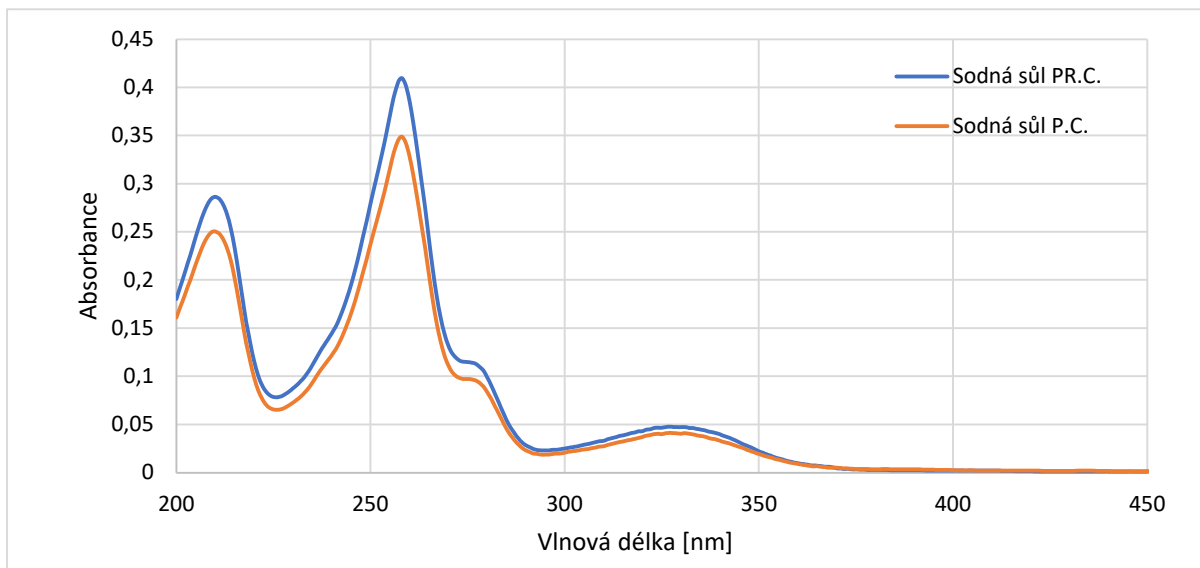
Příloha 24: Sledování změn koncentrace 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> (komerční vzorek B) pomocí UV spektrometrie



Příloha 25: Sledování změn koncentrace 0,1M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pomocí UV spektrometrie



Příloha 26: Sledování změn koncentrace 0,1M 2,7-AQDS-Na<sub>2</sub> pomocí UV spektrometrie



Příloha 27: Sledování změn koncentrace 0,3M 2,7-AQDS-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pomocí UV spektrometrie

