



Ricerca di Sistema elettrico

Studio preliminare su sistemi redox a flusso

C. Paoletti, A. Pozio, P. P. Prosini

STUDIO PRELIMINARE SU SISTEMI REDOX A FLUSSO

C. Paoletti, A. Pozio, P. P. Prosini (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio e sviluppo di metodi di accumulo alternativi a quelli al litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 BATTERIE A FLUSSO FE-CR	7
3 BATTERIE A FLUSSO POLI SOLFURO-BROMURO	8
4 BATTERIE A FLUSSO VANADIO-BROMURO	8
5 BATTERIE IBRIDE	8
5.1 BATTERIE A FLUSSO ZINCO-BROMO	9
5.2 BATTERIE A FLUSSO ZINCO-CERIO	9
6 BATTERIE REDOX A FLUSSO <i>ALL-VANADIUM</i> (VRB)	10
7 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	15
7.1 DESCRIZIONE DELLA CELLA ELETTROCHIMICA	17
7.2 PROVE ELETTROCHIMICHE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI	19
7.3 RISULTATI DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE	19
8 CONCLUSIONI.....	26
9 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27

Sommario

Le attività descritte in questo rapporto riguardano lo studio preliminare di sistemi redox a flusso. Innanzitutto ci si è concentrati sullo studio della letteratura esistente per valutarne lo stato dell'arte, individuare le principali coppie redox impiegate e le strategie costruttive utilizzate per la realizzazione di tali sistemi. Dopo aver svolto la ricerca bibliografica, l'attenzione si è concentrata sui sistemi redox al vanadio con celle a membrana protonica.

Si è provveduto, quindi, ad allestire un banco di prova completo di pompe, cella elettrochimica, sistemi di gestione elettrochimica e sistemi di acquisizione dati. Tramite tale banco sono state effettuate delle valutazioni sugli elettrodi da usarsi in sistemi redox a flusso al vanadio. Con tali elettrodi è stato realizzato un sistema completo con il quale sono state effettuate delle prove preliminari per valutare l'efficienza energetica e faradica.

Infine è stato stilato questo rapporto tecnico che riporta lo stato dell'arte sulle celle redox a flusso e i risultati preliminari dell'attività sperimentale.

1 Introduzione

Le batterie a flusso sono un tipo di batteria ricaricabile, in cui gli elettroliti vengono fatti fluire attraverso una cella elettrochimica che converte l'energia chimica in energia elettrica.

Tali batterie sono costituite sostanzialmente di 3 parti:

- lo *stack*, dove avviene la reazione di ossido-riduzione, composto da celle disposte in serie e attraversate dallo stesso flusso di corrente;
- i serbatoi in cui vengono stoccati gli elettroliti liquidi;
- il sistema di circolazione comprendente le tubazioni e le pompe necessarie a far fluire gli elettroliti.

La caratteristica principale di questo tipo di tecnologia è l'indipendenza tra l'energia stoccata e la potenza erogata: l'energia immagazzinata dipende infatti dal volume e dalla concentrazione di elettrolita contenuto nei serbatoi; la potenza invece è funzione della superficie della membrana attraverso cui avviene lo scambio ionico e del sistema di conversione della potenza [1].

Le moderne batterie a flusso sono costituite generalmente da due semicelle, una anodica e l'altra catodica, separate tra loro da una membrana in cui sono pompate simultaneamente i due elettroliti (Fig.1). Durante la fase di carica l'energia elettrica fornita viene utilizzata per far avvenire una reazione di riduzione in uno dei due elettroliti e una reazione di ossidazione nell'altro. La membrana tra le due semicelle previene fenomeni di mescolamento dei due elettroliti e contemporaneamente permette il passaggio selettivo degli ioni coinvolti nelle reazioni redox. Durante la fase di scarica l'energia chimica contenuta negli elettroliti è rilasciata durante la reazione inversa e l'energia elettrica può essere raccolta dal sistema. Durante la fase operativa l'elettrolita viene continuamente pompato nel circuito di circolazione tra reattore e serbatoi [2,3].

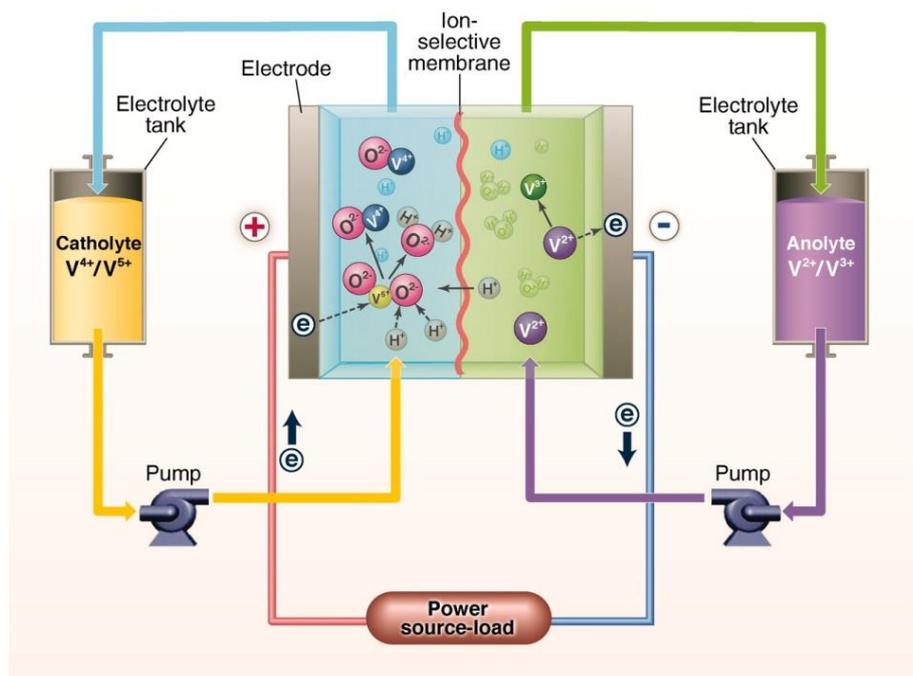


Figura 1. Schema dei componenti di una batteria redox a flusso al vanadio e delle reazioni chimiche che avvengono nei due compartimenti [tratto dal ref. 5].

La ricerca scientifica riguardante le batterie redox a flusso iniziò negli anni settanta quando il concetto di un sistema di accumulo elettrochimico basato su una cella redox a flusso venne presentato da Thaller [4].

Inizialmente gli studi furono rivolti alla coppia redox Fe-Ti che utilizzava come agente ossidante il FeCl₃ e come agente riducente il TiCl₂, entrambi in un elettrolita alcalino. In seguito il Ti²⁺ venne sostituito dal Cr²⁺ per ottenere prestazioni migliori.

Ulteriori progressi furono fatti nel 1973 dai ricercatori della NASA nell'ambito di un progetto su sistemi di accumulo fotovoltaici per ipotetiche basi lunari. Essi svilupparono una batteria redox a flusso basata sul sistema Fe-Cr arrivando a costruire un dispositivo da 10kW.

I sistemi Fe-Cr soffrono però di diversi problemi che ne limitano una più ampia diffusione e disponibilità commerciale, tra questi: condizioni operative severe (alte temperature e ad alte pressioni), materiali tossici e costosi, l'utilizzo di due elettroliti differenti nelle semicelle anodica e catodica che causa una progressiva contaminazione durante la vita operativa della cella e una frequente manutenzione per evitare l'intasarsi della membrana.

Questi limiti vennero in parte superati con l'invenzione delle batterie redox a flusso *All-Vanadium* all'Università del New South Wales (UNSW) nel 1984. Uno dei principali vantaggi dei sistemi *All-Vanadium* è l'uso del Vanadio sia nell'elettrolita catodico che in quello anodico. Questa caratteristica previene la contaminazione attraverso la membrana facendo in modo da riutilizzare continuamente l'elettrolita.

Tabella 1. Caratteristiche di alcune batterie a flusso redox [7].

Table I. Characteristics of Some Flow Battery Systems.			
System	Reactions	E_{cell}°	Electrolyte
Redox			Anode/Cathode
All Vanadium ³	Anode: $V^{2+} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} V^{3+} + e^{-}$ Cathode: $VO_2^{+} + e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} VO^{2+}$	1.4 V	H ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄
Vanadium-Polyhalide ⁵	Anode: $V^{2+} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} V^{3+} + e^{-}$ Cathode: $\frac{1}{2} Br_2 + e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Br^{-}$	1.3 V	VCl ₃ -HCl/NaBr-HCl
Bromine-Polysulfide ⁶	Anode: $2 S_2^{2-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} S_4^{2-} + 2e^{-}$ Cathode: $Br_2 + 2e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} 2 Br^{-}$	1.5 V	NaS ₂ /NaBr
Iron-Chromium ⁷	Anode: $Fe^{2+} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Fe^{3+} + e^{-}$ Cathode: $Cr^{3+} + e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Cr^{2+}$	1.2 V	HCl/HCl
H ₂ -Br ₂ ⁸	Anode: $H_2 \xrightleftharpoons[discharge]{charge} 2H^{+} + 2e^{-}$ Cathode: $Br_2 + 2e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} 2Br^{-}$	1.1 V	PEM*-HBr
Hybrid			
Zinc-Bromine	Anode: $Zn \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Zn^{2+} + 2e^{-}$ Cathode: $Br_2 + 2e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} 2 Br^{-}$	1.8 V	ZnBr ₂ /ZnBr ₂
Zinc-Cerium ⁹	Anode: $Zn \xrightleftharpoons[discharge]{charge} Zn^{2+} + 2e^{-}$ Cathode: $2Ce^{4+} + 2e^{-} \xrightleftharpoons[discharge]{charge} 2Ce^{3+}$	2.4 V	CH ₃ SO ₃ H (both sides)

*Polymer Electrolyte Membrane

Anche se precedentemente si era ipotizzato l'uso di coppie redox del Vanadio, ciò sembrava impraticabile a causa della bassissima solubilità dei composti di V(V) per i quali si ottenevano

concentrazioni nell'elettrolita minori di 0.5mol/l che ne impedivano un uso pratico. La svolta avvenne quando l'UNSW scoprì che alte concentrazioni di V(V) potevano essere preparate in acido solforico per via elettrochimica da V(IV). Inizialmente l'UNSW lavorò sullo sviluppo di diversi prototipi da 1-4kW per applicazioni stazionarie e veicoli elettrici ma il punto di svolta nello studio delle batterie *All-Vanadium* fu lo sviluppo di processi a basso costo per la produzione elettrochimica di Vanadio da ossido di vanadio *raw material* [6].

Negli anni altre tipologie di batterie redox a flusso sono state oggetto di ricerca come le Zn-Ce e le Zn-Br (anche chiamate batterie ibride a flusso) e le batterie redox a flusso con elettroliti non acquosi. Tra tutti i sistemi sviluppati finora solamente le polisolfuro-Br e le *All-vanadium* hanno però mostrato potenzialità per una possibile commercializzazione. Di seguito in tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche di alcune batterie redox a flusso.

Le batterie a flusso sono normalmente esercite a circa 50 mA/cm², approssimativamente come le batterie a stato solido. Tuttavia, le innovazioni apportate ai materiali usati come elettrodi o membrane possono significativamente ridurre le resistenze interne della cella. Ad esempio, usando una membrana più sottile, a parità di selettività ionica, è possibile per alcune batterie a flusso raggiungere densità di corrente quasi di 80mA/cm² in sistemi con potenze in uscita di 50 kW. Comunque, come mostrato nella tabella 2, la densità di potenza complessiva rimane bassa se confrontata con le batterie a piombo acido o a ioni Litio poiché il volume contenuto dai prodotti/reagenti liquidi è molto più alto.

Tabella 2. Confronto tra diverse tipologie di batterie [8]. Le prime cinque sono batterie a flusso redox.

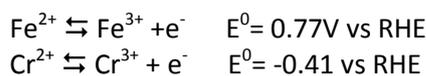
Batteries	Energy Density (Wh/L)	Power Density (W/L)
Bromine-polysulfide	20-35	60
Vanadium-vanadium	20-35	60-100
Vanadium-bromine	20-35	50
Zinc-bromine	20-35	40
Zinc-cerium	20-35	50
Lead-acid	60-80	230
Lithium-ion	150-200	275
Nickel metal hydride	100-150	330

2 Batterie a flusso Fe-Cr

Le batterie Fe-Cr si basano sull'utilizzo di una soluzione acquosa contenente la coppia redox Fe²⁺/Fe³⁺ all'elettrodo positivo mentre l'anolita è una miscela di ioni Cromo (Cr²⁺/Cr³⁺).

In parecchi casi viene utilizzato l'acido cloridrico come elettrolita di supporto [9].

Le reazioni di trasferimento di carica ai due elettrodi sono:



Il sistema lavora con una membrana a scambio ionico come separatore e elettrodi di carbone a basso costo. Entrambe le reazioni di trasferimento di carica richiedono lo scambio di un solo elettrone ma, mentre la cinetica di reazione del Fe su substrati carboniosi risulta molto semplice e veloce, le reazioni delle specie chimiche del Cr sono più lente sulla maggior parte delle superfici elettrodiche, richiedendo l'intervento di elettrocatalizzatori di metalli nobili [10].

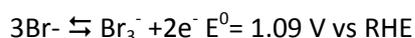
Questi sistemi soffrono di una *cross-contamination* attraverso la membrana separatrice che porta ad una diminuzione dell'efficienza e riduce la durata di vita della costosa membrana per effetto del fenomeno di *fouling* [11].

3 Batterie a flusso poli solfuro-Bromuro

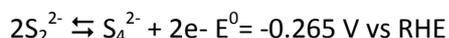
Per questa tipologia di batterie gli elettroliti coinvolti sono: al catodo NaBr mentre all'anodo Na₂S₂. I vantaggi di questo tipo di sistema sono riscontrabili nell'abbondanza e nel basso costo delle specie coinvolte nei due elettroliti oltre alla loro alta solubilità in soluzione acquosa. In questo modo il volume di elettrolita richiesto per una data quantità di carica può essere ridotto semplificando il sistema.

Le batterie a flusso redox di Poli-Solfuro Bromuro hanno un potenziale nominale di circuito aperto di 1,5 V ed un efficienza di energia di cella di ca. 60-65 % a seconda delle condizioni operative. Finora i sistemi basati su questa tecnologia sono stati di tre dimensioni: 5, 20, e 100 kW. Recentemente è stato testato positivamente un sistema con una taglia commerciale da 15MW [12].

All'elettrodo positivo la reazione implicata è la seguente:



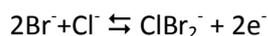
All'elettrodo negativo:



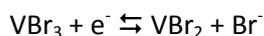
Studi recenti hanno riguardato lo sviluppo di superfici elettrodiche più performanti come *carbon felt* ricoperti di cobalto e schiume di nickel [13, 14, 15].

4 Batterie a flusso Vanadio-Bromuro

Questi sistemi vennero sviluppati a seguito di alcuni studi condotti da ricercatori che scoprirono che la solubilità del vanadio poteva essere aumentata in presenza di ioni alogenuro [16, 17]. In questo caso, durante la fase di carica gli ioni bromuro subiscono una reazione di ossidazione formando probabilmente una specie Br₂Cl⁻:



Mentre all'elettrodo negativo:



Il potenziale formale di coppia è pari a 1.3 V.

Gli studi dimostrarono che la solubilità del vanadio in soluzioni di bromuro diventava doppia rispetto alle soluzioni di solfato di vanadio usate tipicamente nelle batterie a flusso *All-Vanadium*. Con valori di solubilità maggiori si potevano ottenere densità energetiche più alte (35-70 Wh/l) in confronto ai sistemi *All-Vanadium* (25-35 Wh/l) [18].

Il problema principale di questi sistemi è l'emissione di vapori tossici di bromo durante i test di cella.

5 Batterie ibride

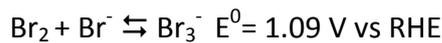
Come già detto, le batterie redox a flusso hanno le specie chimiche elettroattive immagazzinate all'esterno del sistema di accumulo energetico mentre i sistemi nei quali uno o più componenti elettroattivi sono contenuti internamente sono chiamati: batterie ibride a flusso.

Tra queste ricordiamo le Zinco-Bromo e le Zinco Cerio.

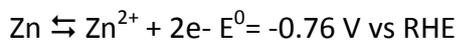
5.1 Batterie a flusso Zinco-Bromo

Lo sviluppo di questo sistema è iniziato negli anni '70; un impianto da 4 MW - 1 MWh è stato installato in Giappone nel 1991 da una azienda elettrica mentre attualmente sono commercializzati sistemi fino a 200 kW - 500 kWh con efficienze del 70% [2].

Le reazioni coinvolte sono all'elettrodo positivo:



Mentre all'elettrodo negativo:



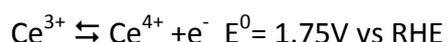
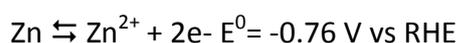
Per evitare la riduzione del Br_2 all'elettrodo di Zinco durante la carica, le due semicelle sono solitamente divise da un separatore poroso, tuttavia il *cross-over* del Br_2 è ancora un dei principali ostacoli da risolvere così come il problema della formazione di dendriti, e quindi del fenomeno di *shorting*, che causa la morte della batteria [19].

Un altro svantaggio di questi sistemi è la cinetica lenta della coppia Br_2/Br^- rispetto alla Zn/Zn^{2+} che causa sovratensioni e quindi perdite di efficienza. Per superare questo problema elettrodi carboniosi ad alta area superficiale sono impiegati al lato catodico.

5.2 Batterie a flusso Zinco-Cerio

Nonostante i problemi derivanti dall'utilizzo dello Zinco come elettrodo, il potenziale molto basso della coppia Zn^{2+}/Zn continua a rendere interessante questa tipo di semicella per le batterie a flusso.

Nei sistemi Zinco/Cerio la coppia redox dello Zinco viene combinata con la coppia Ce(III)/Ce(IV), che ha un potenziale molto positivo, così da originare un potenziale di cella superiore ai 2V e un OCP che è il più alto di uno qualunque dei suoi competitori commerciali [20, 21].



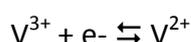
Queste batterie a flusso implicano l'utilizzo di sali di Zinco e Cerio sciolti in solventi organici così da minimizzare la decomposizione dell'acqua a causa dell'ampio intervallo della finestra di potenziale di utilizzo e, nello stesso tempo, aiutano la formazione dello strato di Zn impedendone la formazione di dendriti [22, 23].

Gli svantaggi di questi sistemi sono dovuti alla coppia redox Ce(IV)/Ce(III) che presenta una lenta cinetica di reazione e una diffusività alquanto bassa. Studi di modelli matematici sono stati condotti per investigare la natura della coppia redox del cerio ma i risultati teorici presentano differenze significative con i risultati sperimentali, in quanto i valori previsti si ritrovano solo per lunghi tempi di elettrolisi. Questo è dovuto, in parte, alla presenza di specie solvate e alla formazione di complessi che coinvolgono ioni Ce(III) e Ce(IV) andandone a modificare i valori di concentrazione previsti [24].

6 Batterie redox a flusso *All-Vanadium* (VRB)

Le VRB furono proposte inizialmente da Skyllas-Kazacos e *co-workers* all'UNSW per superare il problema della *cross-contamination* dovuta alla diffusione attraverso la membrana dei diversi ioni dell'elettrolita anodico e catodico. Impiegando lo stesso elemento nelle due semicelle, qualunque contaminazione veniva impedita, permettendo così che la vita dell'elettrolita si estendesse indefinitamente.

Le VRB impiegano le coppie V(II)/V(III) e V(IV)/V(V) rispettivamente nella semicella negativa e positiva con le seguenti reazioni di carica e scarica:



Il potenziale di circuito aperto della cella completamente carica è di ca. 1.6V.

Gli elettroliti sono preparati sciogliendo vanadio pentossido, V_2O_5 in acido solforico H_2SO_4 e viene usata una membrana a scambio cationico per trasportare i protoni durante le reazioni redox; le membrane di Nafion 112 e Nafion 117 per adesso risultano quelle più adoperate in quanto presentano una buona stabilità per questi sistemi [25].

L'alto costo dell'elettrolita è uno dei principali fattori limitanti l'utilizzo delle batterie al Vanadio. Inoltre, entrambe le preparazioni degli elettroliti, dalla dissoluzione del V_2O_5 all'ottimizzazione della solubilità del vanadilsolfato $VOSO_4$, sono processi non banali, poiché la concentrazione delle specie prevalenti dipende dalla temperatura e dalla composizione [26-32].

I sistemi inizialmente sviluppati avevano un'efficienza energetica complessiva del 71% ma i progressivi sviluppi nei materiale e nel *cell-design* permisero di raggiungere valori di efficienza energetica fino al 90 % con *stack* di VRB da un 1 kW.

Nei sistemi VRB, elettrodi di grafite o a base di carbone spesso esibiscono un'attività elettrochimica e una cinetica reversibile inadeguata per le reazioni elettrochimiche tra le coppie di ioni Vanadio [33]. Nei primi studi, diversi approcci sono stati impiegati per ottimizzare gli elettrodi carboniosi e di grafite e migliorarne l'attività elettrochimica; questi includono: trattamenti a caldo [34], trattamenti chimici [35], ossidazioni elettrochimiche [36] e *doping* o depositi di altri metalli su fibre di carbone [37, 38]. Tra questi, il trattamento a caldo è probabilmente il più semplice e la strada più efficace per attivare gli elettrodi a base di carbone. L'aumento dell'attività è attribuito ad un aumento della superficie idrofilica e alla formazione di gruppi funzionali di C—O—H e C=O sulla superficie del tessuto grafiteo. Sun and *co-workers* suggeriscono che i gruppi C—O sulla superficie elettrodica si comportano da siti attivi e catalizzano le reazioni delle specie di Vanadio.

Negli anni recenti, molti gruppi di ricerca spinti dal rapido sviluppo dei nuovi nanomateriali a base di carbonio, nanotubi di carbonio e grafene, si sono interessati alla loro applicazione nelle VRB come elettrodi [39-43]. Considerando il potenziale catalitico dei gruppi funzionali presenti sulla sua superficie, l'ossido di grafene (GO) ha suscitato parecchio interesse. I *GO-nanosheets* hanno una struttura a strati quasi-2-dimensionale caratterizzata da un grande numero di gruppi idrossilici e acido carbossilici attivi posizionati sugli spigoli (Fig.2), questi forniscono possibili siti attivi che facilitano le reazioni redox tra ioni Vanadio a valenza differente [44].

Nonostante gli elettrodi modificati presentino un aumento di attività elettrochimica, questo effetto deve essere ancora studiato in termini di prestazioni di vita ciclica delle batterie a

flusso. Tuttavia le proprietà della superficie degli elettrodi carboniosi sono di grande importanza per le reazioni redox del vanadio. Perciò funzionalizzare la superficie degli elettrodi di carbone con gruppi idrossilici o carbonilici sembra una interessante metodologia per aumentarne l'attività elettrochimica. Un'ulteriore sfida sarà quella di fissare i gruppi funzionali sulla superficie in un ambiente acido il più a lungo possibile.

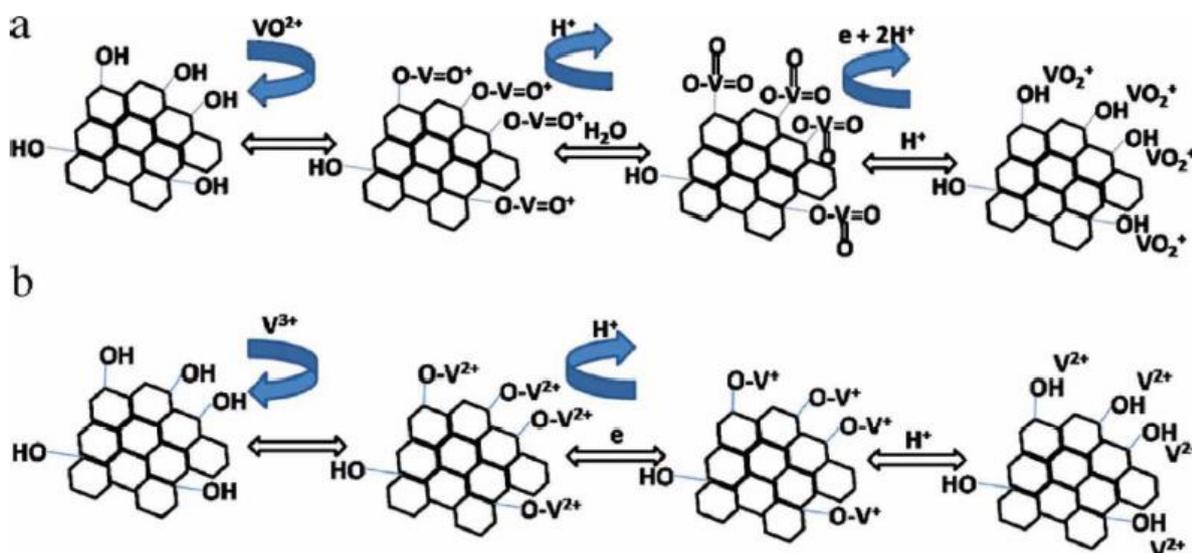


Figura 2. Possibile meccanismo catalitico del GO per facilitare le reazioni redox a) VO²⁺/VO₂⁺ e b) V³⁺/V²⁺ [43].

Un'altra area critica per lo sviluppo di VRB è l'identificazione, la caratterizzazione e la fabbricazione di membrane a scambio ionico con una buona stabilità, bassa resistenza e bassa permeabilità agli ioni vanadio. In realtà la contaminazione dei due elettroliti, dovuta al passaggio degli ioni attraverso il separatore, non è un rischio per l'operatività della batteria perché gli elettroliti possono essere rigenerati. Al contrario, la rigenerazione e la durabilità delle membrane sono dei punti focali che riguardano l'efficienza di prestazione, i costi di mantenimento e operatività, e la vita media del sistema.

Tradizionalmente, le VRB quasi esclusivamente utilizzano membrane polimeriche perfluorate (ad es. Nafion) che resistono al forte ambiente acido e agli ioni VO₂⁺ altamente ossidanti presenti nell'elettrolita della semicella positiva.

Il Nafion è caratterizzato da una struttura a due fasi, idrofilica e idrofobica, nella quale il tetrafluoretilene (Teflon) forma lo scheletro idrofobico mentre i gruppi solfonato la regione

idrofilica (Fig.3a). I gruppi idrofilici tendono ad attrarsi fra loro per formare una struttura micellare creando dei canali ionici all'interno del materiale che determinano le proprietà del trasporto dei protoni.(Fig.3b) [45].

Un recente lavoro, in cui è stato studiato l'assorbimento del catione dentro la membrana per via spettroscopica, ha rivelato che i cationi idratati V(IV) possono legarsi ai gruppi acidi solfonici attraverso le molecole d'acqua e, perciò, può entrare e accumularsi nei canali del Nafion come mostrato in Fig.4 [47].

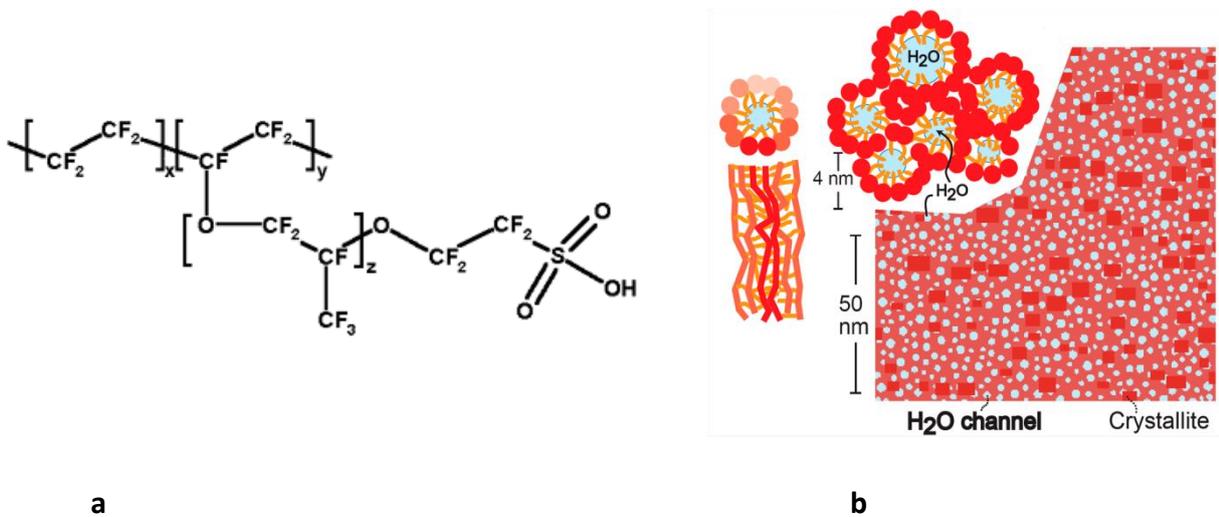


Figura 3. a) struttura del Nafion b) canali all'interno della membrana di Nafion [46].

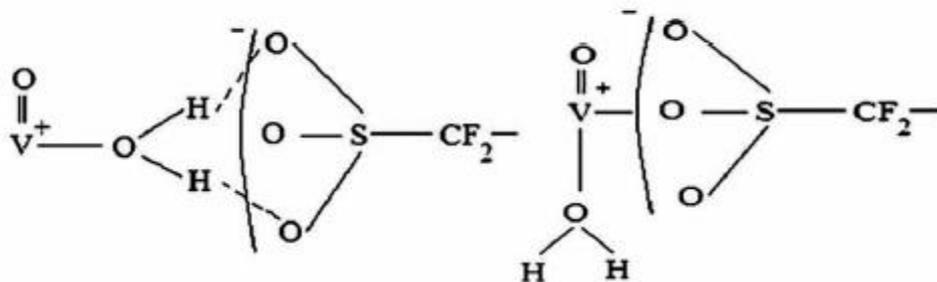


Figura 4. Due possibili meccanismi di legame dello ione vanadio con i gruppi solfato del Nafion [47].

Sebbene la struttura del Nafion rimanga intatta durante l'esposizione all'elettrolita di Vanadio, l'assorbimento e l'accumulo dei cationi possono essere responsabili di una significativa

diminuzioni nei valori di conduttività protonica che porta nel tempo ad una degradazione in termini di prestazione.

Nonostante l'eccellente stabilità chimica e conducibilità protonica, l'alta permeabilità dello ione vanadio rimane un problema per la membrana di Nafion. Per questo un continuo interesse è rivolto alla possibilità di modificare chimicamente o fisicamente il Nafion al fine di aumentarne la selettività ionica [48-52].

Molte delle recenti attività di ricerca si sono focalizzate sullo sviluppo di nuove membrane *low-cost*. Il desiderio di usare membrane di tipo *hydrocarbon-based* nelle VRB è, infatti, principalmente guidato dallo sforzo di ridurre i costi del sistema al quale le membrane di Nafion partecipano circa per il 40 %. Lo studio e lo sviluppo di membrane non fluorurate riguarda soprattutto i polimeri aromatici solfonati nella speranza che la loro struttura caratterizzata da una rigida catena principale e *clusters* ionici meno aggregati prevenga il *cross-over* degli ioni Vanadio C [53-60].

La maggior parte delle membrane composite o di tipo *hydrocarbon* che sono state sintetizzate per utilizzarle nelle VRBs non sono però state testate approfonditamente in termini di stabilità chimica a lungo termine e in molti studi le prestazioni di ciclatura delle batterie sono riportate solamente per un piccolo numero di cicli [61]. In questo modo non è ancora possibile stimare il loro reale potenziale nei dispositivi commerciali.

Nel frattempo perciò, la membrana di Nafion e la membrana New Selemion continuano ad essere usate nella fabbricazione dei sistemi di batterie redox a flusso. Nel caso della New Selemion, queste presentano eccellenti prestazioni nel tempo e costi ragionevoli. D'altra parte, le membrane di Nafion sono ancora parecchio costose, ma offrono un'alta stabilità chimica verso l'elettrolita di V(V) molto ossidante.

Un altro genere di membrana che potrebbe potenzialmente essere impiegata nelle batterie redox a flusso sono i separatori microporosi (ad es. Daramic) [62]. Questi stanno guadagnando un rinnovato interesse per il loro prezzo molto inferiore a quello della membrana di Nafion.

I separatori microporosi hanno una struttura diversa dal Nafion e dalle membrane di tipo *hydrocarbon* che solitamente presentano spessore e dimensioni dei pori più grandi. Il separatore microporoso sfrutta le differenti velocità di trasporto delle specie ioniche dell' elettrolita per ottenere una separazione degli ioni. Per esempio nelle VRB, i protoni e gli ioni Vanadio hanno differenti raggi di Stokes e densità di carica che li porta ad avere tempi molto differenti per

diffondere attraverso il separatore. Questa caratteristica è utilizzata per ottenere una discreta selettività ionica.

In confronto alla membrana di Nafion, i separatori porosi generalmente possiedono una conduttività ionica e una selettività più bassa, questo incide sull'efficienza energetica di cella che risulta più bassa di un 5 e 10% rispetto a celle costruite con Nafion. Diversi gruppi di ricerca stanno studiando alcune strategie come aggiunta di *fillers* organici o inorganici per ridurre la dimensione dei pori e aumentarne la selettività o ricoprire i separatori con polimeri a scambio ionico per aumentarne la conduttività [63-65].

Test di lunga durata per questi materiali sono ancora in esame ma l'allettante economicità del materiale stesso rende i separatori microporosi molto attrattivi per sviluppi futuri.

7 Descrizione delle attività svolte e risultati

Da quanto è stato esposto finora è emerso che le batterie redox a flusso hanno le potenzialità per assumere un ruolo critico nel futuro del consumo e conservazione eco-consapevole dell'energia. Inoltre, a causa della loro notevole flessibilità di design, tali batterie si prestano ad accumulare notevoli quantità di energia con un costo decisamente contenuto. Il loro impiego come sistemi di accumulo dell'energia in apparati di generazione intermittenti, come quelli basati sull'energia eolica e solare, determina un miglioramento della stabilità e dell'efficienza complessiva della rete energetica.

Tra la svariate specie chimiche impiegate nei sistemi di batterie redox a flusso, quella basata sulla coppia redox vanadio/vanadio è quella che ha attirato maggior attenzione per la relativa sicurezza e il basso rischio di contaminazione derivante da effetti di *crossover* tra i compartimenti elettrodi.

Affinché le batterie redox a flusso possano trovare un posto di rilievo in campo commerciale, è fondamentale che i costi e i benefici associati con l'acquisto e il mantenimento di un tale sistema siano molto contenuti. Una recente ricerca fatta da Moore et al. [66] ha dimostrato che molti dei costi chiave associati con questi sistemi sono direttamente connessi ai costi iniziali necessari per acquistare i materiali utilizzati per costruire lo *stack* di celle. Una possibilità per ridurre l'iniziale spesa affrontata per la costruzione dello *stack*, in attesa che vengano sviluppati nuovi materiali efficienti e a basso costo, è quella di migliorare le prestazioni

generali delle celle. L'ottimizzazione delle prestazioni di cella permetterebbe una riduzione delle dimensioni dello *stack* e, di conseguenza, una diminuzione dei costi necessari per soddisfare le stesse esigenze energetiche.

Recentemente, è stata descritta in letteratura una batteria redox a flusso con una densità di potenza di picco di 557 mW cm^{-2} , [67] che è più di cinque volte superiore a quella di altri sistemi. Questa densità di potenza è stata ottenuta con un'architettura a serpentina per la distribuzione dell'elettrolita, simile a quella adottata nelle celle a combustibile con elettrodi di *carbon-paper*.

La configurazione ad elettrodi sottili di *carbon-paper* riduce l'insorgenza di resistenze ohmiche nella cella perché permette un migliore contatto tra tutti i componenti, e consente minori distanze di trasferimento di carica attraverso la cella. Inoltre, la presenza di un canale di flusso a serpentina migliora notevolmente il trasferimento di massa nell'elettrodo poroso, partendo dalla distribuzione dell'elettrolita attraverso l'elettrodo per arrivare a coprire l'intera superficie della membrana. Tuttavia, sono attesi ulteriori margini di guadagno che possono essere attuati attraverso un disegno ed un'architettura avanzata o tramite un miglioramento dell'ingegneria dei materiali.

Ad esempio, Sun e Skyllas-Kazacos [34] hanno sviluppato con successo un metodo di pre-trattamento termico per aumentare l'area elettrochimicamente attiva di un feltro di grafite, un materiale tradizionalmente utilizzato nei sistemi di batterie redox a flusso. L'aumento dell'attività registrata è stato attribuito alla funzionalizzazione della superficie tramite la formazione di gruppi carbossilici, che sono stati ritenuti fondamentali per catalizzare la reazione di ossido-riduzione ($\text{VO}^{+2} / \text{VO}_2^{+}$) nel compartimento catodico. Ad oggi, questi risultati non sono stati confermati sul *carbon-paper*, un materiale che si è dimostrato necessario per il raggiungimento di elevate potenze.

Oltre che agire sugli elettrodi, un'altra possibilità per aumentare le prestazioni delle batterie redox a flusso è quella di migliorare le proprietà di trasporto delle membrane a scambio protonico. Infatti le resistenze al trasferimento di massa causate dalla membrana contribuiscono notevolmente alle perdite ohmiche che si evidenziano in tali batterie. Le membrane, generalmente utilizzate riportate in letteratura, sono a base di acido perfluorosolfonico (PFSA, Nafion) e questo principalmente per l'elevata stabilità e conducibilità ionica esibite da questo materiale. Membrane a scambio cationico di costo inferiore a quello del Nafion o la sostituzione

delle membrane cationiche con membrane anioniche rappresentano due interessanti filoni di ricerca per aumentare l'efficienza e/o diminuire i costi del sistema.

Per riassumere, i principali indirizzi di ricerca nel campo delle batterie redox a flusso necessari a migliorare ulteriormente le prestazioni delle celle sono rivolti allo studio e agli effetti della configurazione degli elettrodi, al trattamento termico ed al pretrattamento prima dell'inserimento in cella degli elettrodi di *carbon-paper*, e allo studio di membrane alternative al Nafion.

In questo lavoro preliminare, la nostra attività è stata rivolta essenzialmente a valutare l'effetto dei siti attivi nella reazione di ossidoriduzione sulle proprietà delle celle redox a flusso basate sul vanadio, utilizzando una cella elettrochimica a diffusione e una membrana al Nafion.

7.1 *Descrizione della cella elettrochimica*

Per le prove è stata utilizzata una cella singola a diffusione simile a quella adottata nelle celle a combustibile, fornita di elettrodi di *carbon-paper* interposti tra la membrana e il portacorrente, una membrana di Nafion 117, due distributori della soluzione elettrolitica (piastre in grafite) e i collettori di corrente in acciaio inossidabile.

Uno spaccato della configurazione di cella è mostrato in figura 5. Sono stati utilizzati diversi strati di *carbon-paper* su entrambi i lati della cella per adeguare lo spessore dell'elettrodo a quello della guarnizione sigillante (gasket).

Sulle piastre di grafite è incisa la serpentina in grado di creare un percorso preferenziale per il flusso dell'elettrolita e facilitare la distribuzione dello stesso all'interno degli elettrodi. Le piastre di grafite sono state montate a *sandwich* tra i collettori di corrente.

Prima di essere usate per assemblare la cella, le membrane sono state pretrattate in acqua distillata a 80 °C e in una soluzione 1 M di H₂SO₄ a 80 °C per 30 minuti ciascuno.

Nella figura 6 è mostrata una fotografia della cella utilizzata e della soluzione di ossido di vanadio sciolto in acqua in presenza dell'elettrolita di supporto.

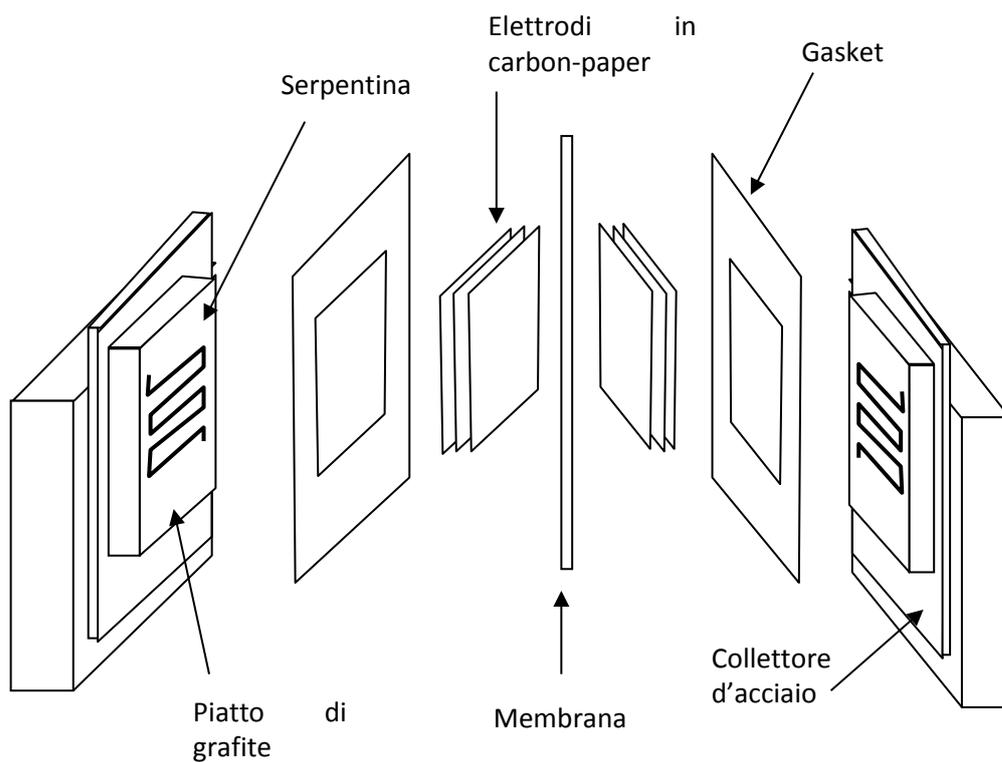


Figura 5. Spaccato della configurazione di cella utilizzata per le prove.



Figura 6. A sinistra. Foto della cella usata per le misure. A destra: foto della soluzione di ossido di vanadio (IV) usata inizialmente in entrambi i compartimenti della cella.

7.2 Prove elettrochimiche e caratterizzazione dei materiali

L'elettrolita è stato preparato sciogliendo il $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (20,87% in peso di vanadio, il 99,9% di purezza) in una soluzione 5 molare di acido solforico (H_2SO_4) in modo da avere una concentrazione finale di vanadio pari a 0.26 o 0.5 moli per litro.

Per le prove di voltammetria ciclica (CV) sono state usate sia soluzioni contenenti solo l'elettrolita di supporto (H_2SO_4 5M) sia la soluzione contenente l'elettrolita di supporto e l'ossido di vanadio (a concentrazione 0.5 M). Le voltammetrie cicliche sono state eseguite ad una velocità di 30 mV al secondo.

Per le prove in cella la stessa soluzione elettrolitica contenente il vanadio ossido (IV 0.26 M) come specie elettroattiva e H_2SO_4 come elettrolita di supporto è stata posta inizialmente in entrambi i serbatoi prima della carica del sistema di accumulo. I volumi di anolita e catolita erano 50 mL e 100 mL, rispettivamente. I test elettrochimici sono stati effettuati utilizzando una densità di corrente di carica pari a 100 mA cm^{-2} fino ad una tensione costante di 1,8 V. Tale procedura è stata utilizzata per caricare la cella fino ad uno stato teorico di carica (SOC) del 100% in cui gli ioni VO^{2+} sono stati completamente convertiti in ioni V^{2+} nell'anolita e in ioni $(\text{VO}_2)^+$ nel catolita. In un'altra procedura, la corrente di carica è stata di 200 mA e la tensione di *cut-off* di 2.0 V. La corrente di scarica è sempre stata di 50 mA.

Due pompe peristaltiche sono state utilizzate per far circolare gli elettroliti con una portata di 20 mL min^{-1} . Un flusso di N_2 nel serbatoio dell'anolita è stato utilizzato per prevenire l'ossidazione di V^{2+} durante il test.

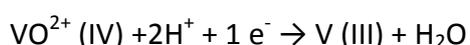
Le curve di polarizzazione e la resistenza ad alta frequenza sono state misurate utilizzando una cella BALTIC da 2 cm^2 di superficie. Le misurazioni sono state eseguite con un FRA. Le curve di polarizzazione sono state effettuate variando la frequenza del segnale sia in presenza del solo elettrolita di supporto, sia in presenza dell'elettrolita di supporto e dell'ossido di vanadio. Tutti gli esperimenti sono stati effettuati a temperatura ambiente.

7.3 Risultati dell'attività sperimentale

In figura 7 è riportata una CV eseguita su elettrodi di *carbon paper*. La curva in rosso è quella ottenuto utilizzando solo la soluzione contenente l'elettrolita di supporto (H_2SO_4), mentre la

curva in nero è quella ottenuta dopo che all'elettrolita di supporto è stato aggiunto il vanadio ossido. Si può osservare come nel primo caso si abbia un trascurabile passaggio di corrente (inferiore a 0.0025 mA cm^2) sia in ossidazione che in riduzione per potenziali di scarica di -0.3V e 2.0V (calcolati rispetto ad un elettrodo ad idrogeno in condizioni normali, NHE), rispettivamente. L'aggiunta di vanadio ossido fino ad ottenere una soluzione 0.5N di Vanadio, determina un deciso aumento della corrente in catodica, che si porta a -0.3 V a circa 0.08 mA cm^2 .

Tale corrente può essere ascritta alla seguente reazione di riduzione:



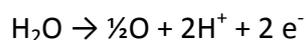
Nella quale l'ossido di vanadio (IV) è ridotto da un elettrone a ione vanadile (III) con concomitante formazione di una mole di acqua per mole di ossido di vanadio.

Ancora più evidente è la reazione anodica in cui la corrente registrata a 2.0 V (pari a 0.02 mA cm^2) è un ordine di grandezza superiore a quella registrata in assenza di ossido di vanadio. Tale corrente può essere ascritta alla seguente reazione di ossidazione:



nella quale l'ossido di vanadio (IV) perde un elettrone trasformandosi in ossido di vanadio (V) e liberando due protoni dall'acqua.

La figura 8 mostra lo stesso tipo di analisi condotta utilizzando elettrodi di acciaio poroso. Innanzitutto occorre notare che i due tracciati (in assenza ed in presenza di ossido di vanadio) sono sovrapponibili. Possiamo inoltre osservare che la corrente in riduzione è praticamente trascurabile. Questo significa che su questo elettrodo non avviene né la riduzione dell'ossido di vanadio né tantomeno la riduzione dell'acqua. A potenziale positivo di circa 1.0 V inizia una reazione abbastanza pronunciata, identificabile nella reazione di ossidazione dell'acqua:



Tale reazione avviene anche in presenza dell'ossido di vanadio (linea nera). Dato che la tensione alla quale avviene è inferiore a quella in cui si ha ossidazione dell'ossido di vanadio, la

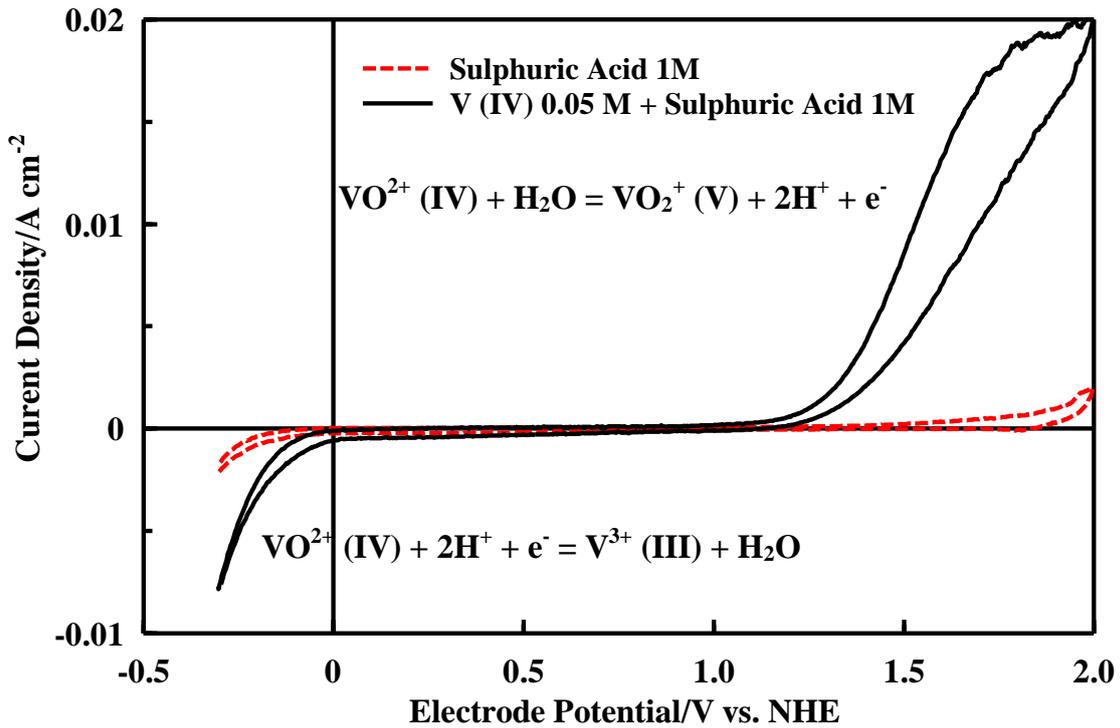


Figura 7. CV a 30 mV/sec su elettrodo di *carbon paper* in presenza (curva nera) ed in assenza (curva rossa) di ossido di vanadio.

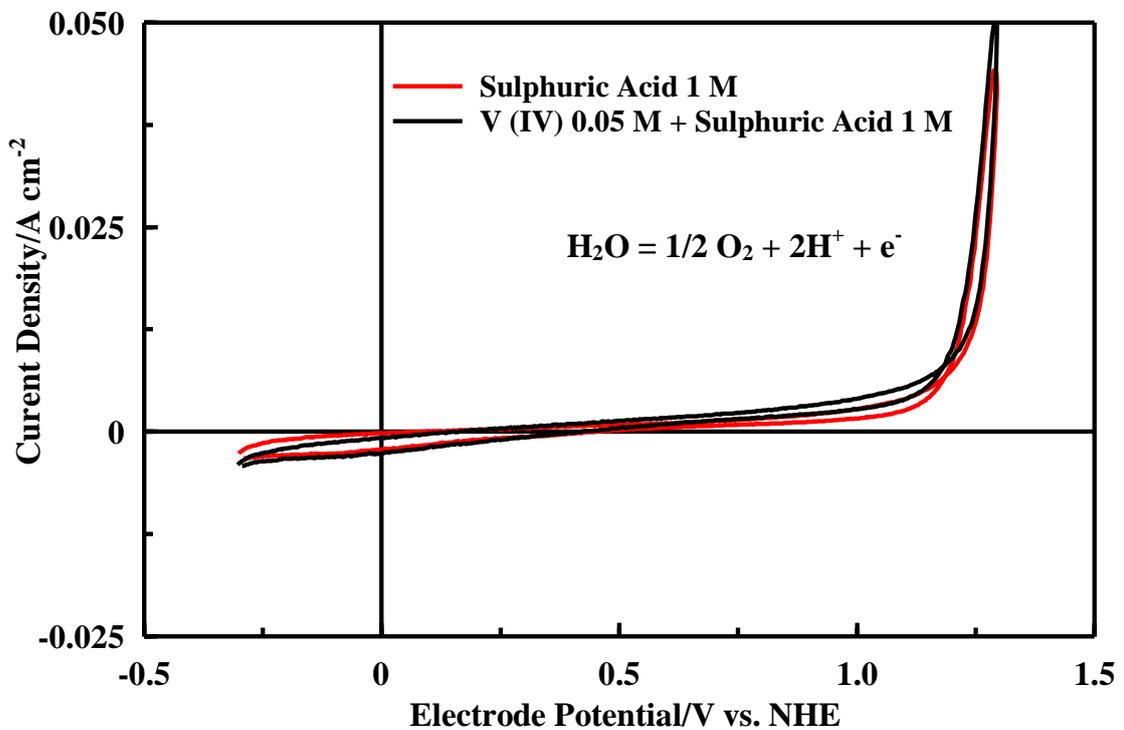


Figura 8. CV a 30 mV/sec su elettrodo di acciaio in presenza (curva nera) ed in assenza (curva rossa) di ossido di vanadio.

prima reazione copre totalmente la seconda. Pertanto possiamo concludere che su elettrodi di acciaio poroso l'ossidazione dell'acqua è preferita a quella del vanadio.

In figura 9 è mostrata la CV eseguita su elettrodi di titanio. Su questo tipo di elettrodi si osserva una elevata sovratensione sia nei confronti della reazione di ossidoriduzione dell'acqua, sia nei confronti dell'ossidoriduzione del vanadio ossido. Come conseguenza le correnti anodiche e catodiche in presenza del solo elettrolita di supporto sono praticamente trascurabili

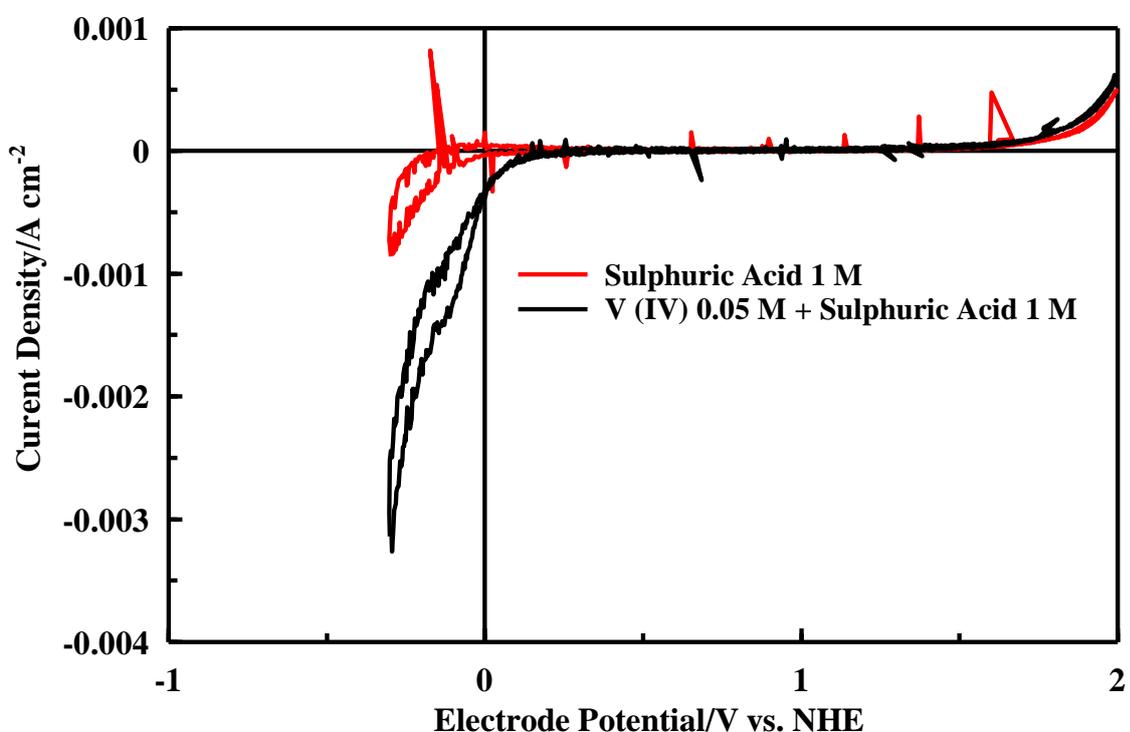


Figura 9. CV a 30 mV/sec su elettrodo di titanio in presenza (curva nera) ed in assenza (curva rossa) di ossido di vanadio.

Quando all'elettrolita di supporto si aggiunge il vanadio ossido, mentre la corrente di ossidazione resta trascurabile, si osserva l'insorgenza di una leggera corrente di riduzione. Il valore di tale corrente è comunque basso e tale da non poter essere sfruttata a fini applicativi.

In conclusione possiamo affermare che l'unico elettrodo capace di favorire la reazione di ossidoriduzione del vanadio ossido è il *carbon paper*. Le ulteriori prove in cella verranno pertanto effettuate con tale materiale.

La figura 10 riporta lo spettro di impedenza ottenuto in flusso di H₂SO₄ 1 M (punti rossi) e in flusso di soluzione 0.26 M di V⁴⁺ in H₂SO₄ 5 M (punti blu). La resistenza della cella è stata calcolata pari a R= 0.26 ohm cm². La resistenza della cella, ottenuta dopo aver ripetuto la misura alla fine dei cicli di carica e scarica, non mostra differenze sostanziali. La figura 11 riporta l'andamento della corrente di scarica registrata in seguito ad una carica a potenziale costante eseguita a 1.5 V per 45 minuti. La corrente è rimasta praticamente costante ad un valore compreso tra i 28 e i 21 mA cm² per tutto il tempo dell'esperimento.

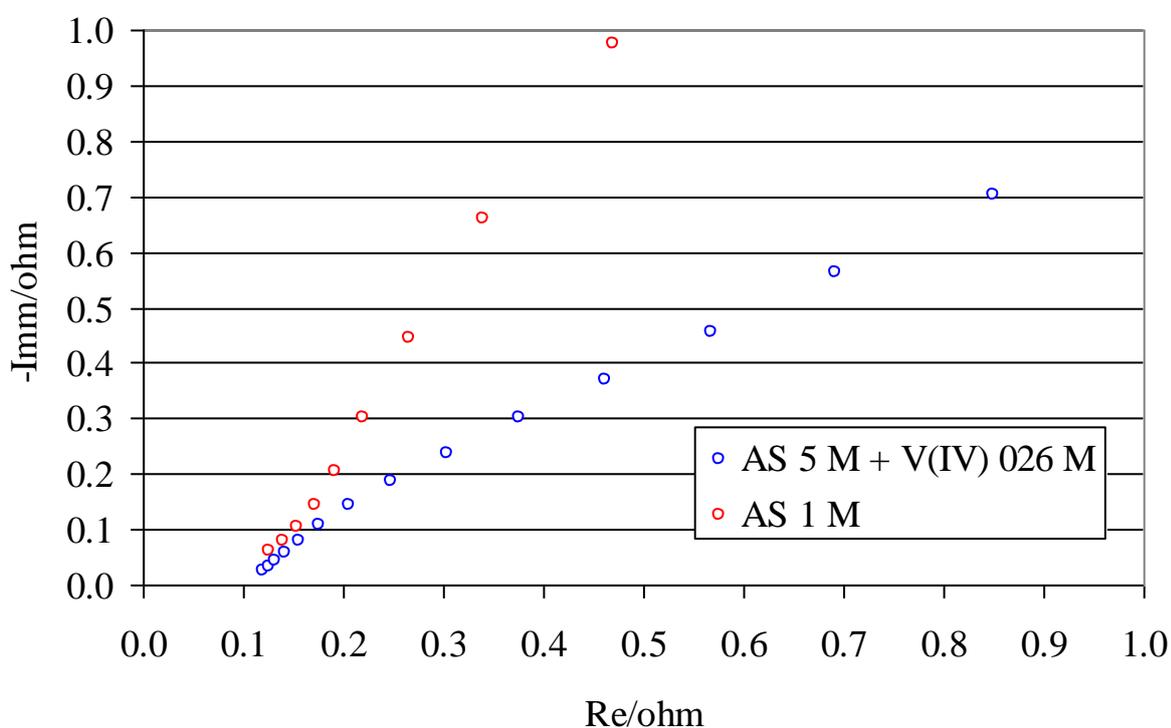


Figura 10. Spettro di impedenza ottenuto in flusso di acido solforico 1 M (punti rossi) e in flusso di soluzione 0.26 M di V⁴⁺ in H₂SO₄ 5 M (punti blu).

Durante l'esperimento si è osservato che il colore della soluzione elettrolitica sul lato anodico, che di partenza era verde scuro, si schiariva passando per un verde chiaro e poi colorarsi di un giallo pallido alla fine dell'esperimento. Questa variazione di colore è indice che la reazione di ossidazione del Vanadio (IV) a Vanadio (V) è stata completata, in quanto il Vanadio (V) è colorato in giallo:



La colorazione sul lato catodico al contrario diventa sempre più scura indice del fatto che il Vanadio (IV) era stato ridotto a Vanadio (III) o altre specie più ridotte quale Vanadio (II)

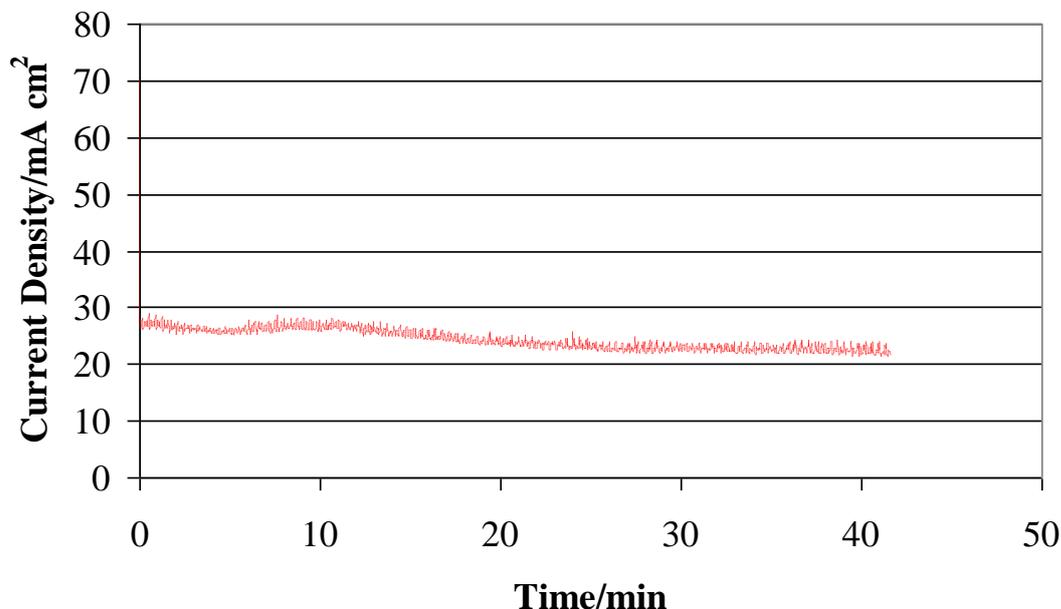
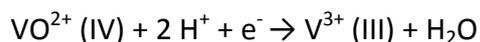


Figura 11. Andamento della corrente durante una carica potenziostatica utilizzando 10 ml di soluzione flussata contenente 0.26 M di V⁴⁺ in H₂SO₄ 5 M



Verso la fine del processo di carica si è inoltre osservata la formazione di bollicine sul lato catodico, presumibilmente di idrogeno. Questo fenomeno è stato imputato all’impoverimento della specie riducibile, con conseguente predominanza della reazione parassita di riduzione dell’acqua.

Le figure 12 e 13 mostrano il potenziale di ossidoriduzione registrato ai capi della cella quando è stata impostata una corrente costante e pari a 200 mA (figura 12) e 100 mA (figura 13). La tensione di fine carica era impostata a 2.0 V, mentre quella di fine scarica a 0V. La tensione, in seguito alla variazione del flusso di corrente, si porta bruscamente ad un valore di tensione di circa 1.7V. Quindi aumenta con il progredire della reazione fino ad arrivare al valore di tensione impostato come fine carica. La tensione media di carica era di circa 1.83 V.

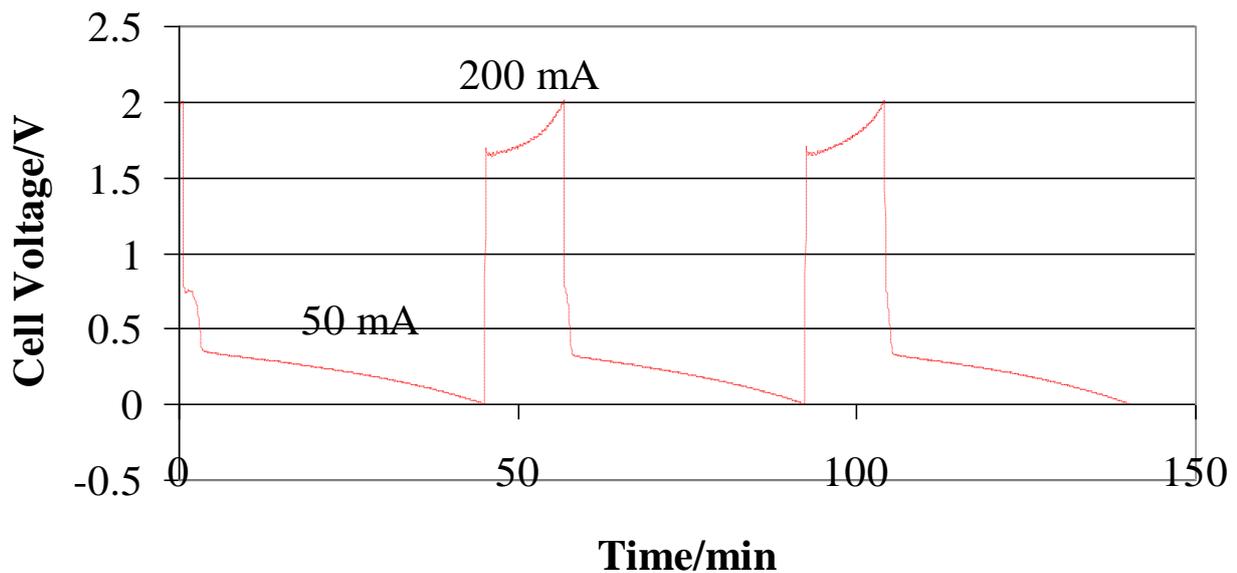


Figura 12. Cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a 200 mA in carica e 50 mA in scarica sulle soluzioni contenenti 0.26 M di V^{4+} in H_2SO_4 5 M.

Come si inverte il senso della corrente, la tensione di cella cade bruscamente per portarsi intorno ai 300 mV. Quindi la tensione diminuisce progressivamente fino ad arrivare a 0.0V. La tensione media di carica era di circa 0.15V. L'isteresi di tensione tra la carica e la scarica è pari a 1.7 V. A questa isteresi corrisponde una caduta ohmica di 6.8 ohm.

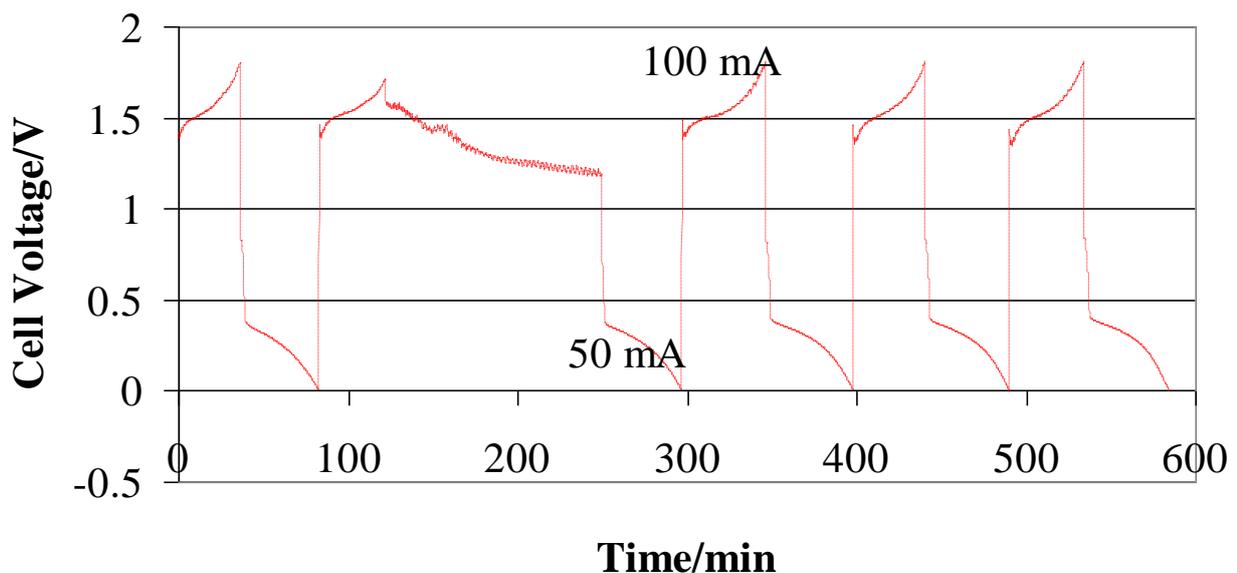


Figura 13. Cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a 100 mA in carica e 50 mA in scarica sulle soluzioni contenenti 0.26 M di V^{4+} in H_2SO_4 5 M.

Il processo di carica è durato mediamente 12 minuti mentre la scarica ha impiegato circa 35 minuti. Considerando le correnti, la capacità accumulata è stata di 40 mAh mentre quella restituita è stata di circa di 30 mAh. L'efficienza faradica del processo è stata del 75%. Considerando le tensioni medie l'energia accumulata è stata di 73 mWh, mentre quella restituita di soli 4.5 mWh per cui l'efficienza energetica è appena del 6%.

Un andamento simile è stato osservato caricando la cella a 100 mA (figura 13). L'isteresi osservata in questa occasione è di 1.38 V, a cui corrisponde una caduta ohmica di 9 ohm, superiore a quella calcolata a più alta corrente. L'isteresi di tensione è difficilmente spiegabile in termini di resistenza di polarizzazione in quanto le misure precedentemente effettuate davano per la cella una resistenza molto bassa. La tensione di fine carica in questo caso è stata impostata a 1.8 V mentre quella di fine scarica era sempre 0.0V. La tensione media di carica era di circa 1.6 V. La tensione media di scarica era di circa 0.20V. Il processo di carica è durato mediamente 41 minuti, mentre la scarica ha impiegato circa 50 minuti. Considerando le correnti, la capacità accumulata è stata di 68 mAh mentre quella restituita è stata di circa di 41 mAh. L'efficienza faradica del processo è stata del 60%. Considerando le tensioni medie, l'energia accumulata è stata di 109 mWh mentre quella restituita di soli 8.2 mWh, per cui l'efficienza energetica è appena del 7.5%.

8 Conclusioni

Da questi risultati preliminari emerge che la diffusione delle batterie redox a flusso è limitata a causa di molte barriere tecniche, nonostante ci sia un'ampia e crescente opportunità di mercato. Infatti, tra i diversi metodi di accumulo, quello basato sui sistemi a flusso rimane uno dei pochi in grado di gestire l'enorme fattore di carico derivanti dai generatori di potenza. Inoltre, a causa del sempre maggior impiego di risorse rinnovabili, i sistemi a flusso sono tra i pochi capaci sia di ridurre le intermittenze tipiche di tali risorse energetiche sia di sopperirne la mancanza di disponibilità. Queste applicazioni di *utility-scale* renderanno necessario un accumulo energetico di dimensioni del megawatt caratterizzate da un ciclo di vita, da una rapida carica/scarica e da una modularità per le quali altre tipologie di batterie non sono utilizzabili.

Oltre a quanto detto finora, possiamo aggiungere che un aumento della densità energetica potrà essere gradualmente effettuato attraverso innovazioni sequenziali, sia a livello di materiali che di sistema. La ricerca su materiali elettrodi, ad esempio materiali porosi tridimensionali con proprietà catalitiche ottimizzate, potrà determinare un aumento significativo della potenza in uscita per una determinata area elettrodi. L'identificazione di coppie redox stabili che hanno un'alta solubilità così come un alto potenziale di cella nell'intervallo di temperatura desiderato, potrà garantire un aumento della energia accumulata.

Ulteriori studi sulla progettazione sia delle celle che dei sistemi potranno portare a miglioramenti delle prestazioni globali in termini di efficienza energetica e faradica. L'obiettivo principale a livello delle singole celle è quello di minimizzare le perdite nel pompaggio e diminuire i costi dei materiali che costituiscono il pacchetto membrana/elettrodo. A livello di apparato sarà inoltre necessario munire la cella di un sistema di controllo per l'integrazione nella rete, in modo da ottimizzare la gestione della potenza.

9 Riferimenti bibliografici

- [1] C.P. de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, *J. Power Sources*, 160 (2006), pp. 716-732.
- [2] M.Skylas-Kazacos, M.H. Chakrabarti, S.A. Hajimolana, F.S. Mjalli, M. Saleem, Progress in Flow Battery Research and Development, *J. Electrochemical Society* 158 (2011), pp. R55-R79.
- [3] A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers, P.N. Ross, J.T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011), pp. 1137-1164.
- [4] L.H. Thaller, Electrically rechargeable REDOX flow cell, U.S. Pat. 3,996,064 (1976).
- [5] <http://www.sciencemag.org>
- [6] <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>
- [7] T. Nguyen, R. F. Savinell, Flow Batteries, *Interface* 19 (2010), pp. 54-56.
- [8] <http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/garg1/>
- [9] M. Lopez-Atalaya, G. Codina, J.R. Perez, J. L. Vazquez, A. Aldaz, Optimization studies of Fe/Cr redox flow battery, *J. Power Sources*, 39 (1992), pp. 147-154.
- [10] Peter S. Fedkiw, Rick W. Watts, A mathematical model for the iron chromium redox battery, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), pp. 701-709.
- [11] R.A. Assink, Fouling mechanism of separator membranes for iron chromium redox battery *J. Membrane Science*, 17 (1984), pp. 205-217.

- [12] A. Price, S. Bartley, S. Male, G.J. Cooley, A novel approach to utility scale energy storage, *Power. Eng.* 13 (1999), pp. 122-129.
- [13] H. Zhoua, H. Zhang, P.Zhaoa, B.Yi, A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery, *Electrochimica Acta* 51 (2006), pp. 6304-6312.
- [14] P. Zhaoa, H. Zhang, H. Zhoua, B. Yi, Nickel foam and carbon felt applications for sodium polysulfide/bromine redox flow battery electrodes, *Electrochimica Acta* 51 (2005), pp. 1091-1098.
- [15] H. Zhou, H. Zhang, P. Zhao, B. Yi, Novel cobalt coated carbon felt as high performance negative electrode in sodium polysulfide/bromine redox flow battery, *Electrochem.* 4 (2006), pp. 296-298.
- [16] M. Skyllas-Kazacos, Yuni Limantari, Kinetics of the chemical dissolution of vanadium pentoxide in acidic bromide solutions, *J. Applied Electrochemistry* 34 (2004), pp. 681-685.
- [17] M. Skyllas-Kazacos, Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery, *J. Power Sources* 124 (2003), pp. 299.
- [18] H. Vafiadis, M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of membranes for the novel vanadium bromine redox flow cell, *J. Membrane Science* 279 (2006), pp. 394-402.
- [19] Q. Lai, H. Zhana, X. Li, L. Zhang, Y. Cheng, A novel single flow zinc-bromine battery with improved energy density, *J. Power Sources* 235 (2013), pp. 1-4.
- [20] P.K. Leung, C. Ponce de León, F.C. Walsh, An undivided zinc-cerium redox flow battery operating at room temperature (295 K), *Electrochemistry Communications* 13 (2011), pp. 770-773.
- [21] P.K. Leung, C. Ponce-de-León, C.T.J. Low, A.A. Shah, F.C. Walsh, Characterization of a zinc-cerium flow battery, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 5174-5185.
- [22] P.K. Leung, C. Ponce de León, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Ce(III)/Ce(IV) in methanesulfonic acid as the positive half cell of a redox flow battery, *Electrochimica Acta* 56 (2011), pp. 2145-2153.
- [23] P.K. Leung, C. Ponce-de-León, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reactions in a hybrid redox flow battery, *Electrochimica Acta* 56 (2011), pp. 6536-6546.
- [24] P. Trinidad, C. Ponce de León, F.C. Walsh, The use of electrolyte redox potential to monitor the Ce(IV)/Ce(III) couple, *J. Environmental Management* 88 (2008), pp. 1417-1425.
- [25] T.Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, Membrane stability studies for vanadium redox cell applications, *J. Applied Electrochemistry* 34 (2004), pp. 137-145.
- [26] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions, *J. Power Sources* 72 (1998), pp. 105-110.
- [27] F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies, *J. Power Sources* 189 (2009), pp. 1212-1219.

- [28] M. Skyllas-Kazacos, M. Cheng, Vanadium redox cell electrolyte optimization studies, *J. Appl. Electrochem.*, 20, (1990), pp. 463-467.
- [29] M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, Performance of vanadium-oxygen redox fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011), pp. 1223-1232.
- [30] N. Kausar, R. Howe, M. Skyllas-Kazacos, Raman spectroscopy studies of concentrated vanadium redox battery positive electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001), pp. 1327-1332.
- [31] M. Skyllas-Kazacos, C. Peng, M. Cheng, Evaluation of precipitation inhibitors for supersaturated vanadyl electrolytes for the vanadium redox battery, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999), pp. 121-122.
- [32] C. Menictas, M. Chen, M. Skyllas-Kazacos, Evaluation of a NH_4VO_3 -derived electrolyte for the vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 45 (1993), pp. 43-54.
- [33] E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, Investigation of the V(V) /V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery, *J. Power Sources* 16 (1985), pp. 85-95.
- [34] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox battery application. 2: acid treatments, *Electrochimica. Acta* 37 (1992), pp. 2459-2465.
- [35] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification and electrochemical behavior of graphite fiber in acid vanadium solution, *Electrochimica. Acta* 36 (1991), pp. 513-517.
- [36] C.U. Pittman Jr, W. Jiang, Z.R. Yue, S. Gardner, L. Wang, H. Toghiani, C.A. Leon, Y. Leon, Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers, *Carbon* 37 (1999), pp. 1797-1807.
- [37] W.H. Wang, X.D. Wang, Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox, *Electrochimica Acta* 52 (2007), pp. 6755-6762.
- [38] H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery, *Electrochimica. Acta* 36 (1991), pp. 1191-1196.
- [39] M.P. Manahan, Q.H. Liu, M.L. Gross, M.M. Mench, Carbon nanoporous layer for reaction location management and performance enhancement in all-vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources* 222 (2013), pp. 498-502.
- [40] H.Q. Zhu, Y.M. Zhang, L. Yue, W.S. Li, G.L. Li, D. Shu, H.Y. Chen, Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 184 (2008), pp. 637-640.
- [41] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery, *Carbon* 48 (2010), pp. 3079-3090.
- [42] P.X. Han, Y.H. Yue, Z.H. Liu, W. Xu, L.X. Zhang, H.X. Xu, S.M. Dong, G.L. Cui, Graphene oxide nanosheets/multi-walled carbon nanotubes hybrid as an excellent electrocatalytic material towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ redox couples for vanadium redox flow batteries *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), pp. 4710-4717.

- [43] W. Li, J. Liu, C. Yan, Graphite-graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta* 56 (2011), pp. 5290-5294.
- [44] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couples for a vanadium redox flow battery, *Carbon* 49 (2011), pp. 693-700.
- [45] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery, *J. Membr. Sci.* 222 (2003), pp. 235-247.
- [46] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen, Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, *Nat. Mater.* 7 (2008), pp. 75-83.
- [47] M. Vijayakumar, M. S. Bhuvanewari, P. Nachimuthu, B. Schwenzer, S. Kim, Z. Yang, J. Liu, G. L. Graff, S. Thevuthasan, J. Hu, Spectroscopic investigations of the fouling process on Nafion membranes in vanadium redox flow batteries *J. Membrane Sci.* 366 (2011), pp. 325-334.
- [48] J. Xi, Z., X.Qiu, L. Chen, Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 166 (2007), pp. 531-536.
- [49] Q. Luo, H. Zhan, J. Chen, P. Qian, Y. Zhai, Modification of Nafion membrane using interfacial polymerization for vanadium redox flow battery applications, *J. Membrane Science* 311 (2008), pp. 98-103.
- [50] X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, L. Chen, Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 189 (2009), pp. 1240-1246.
- [51] P. Trogadas, E. Pinot, T. F. Fuller, Composite, Solvent-Casted Nafion Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012), pp. A5-A8.
- [52] Z. Mai, H. Zhang, X. Li, S. Xiao, H. Zhang, Nafion/polyvinylidene fluoride blend membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 5737-5741.
- [53] Jia, J. Liu, and C. Yan, A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 4380-4383.
- [54] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, Sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) membrane with embedded silica rich layer and enhanced proton selectivity for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 7701-7708.
- [55] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Synthesis and characterization of novel sulfonated poly(arylene thioether) ionomers for vanadium redox flow battery applications, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010), pp. 622-628.

- [56] D. Chen , S. Wang , M. Xiao , Y. Meng , Preparation and properties of sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources* 195 (2010), pp. 2089-2095.
- [57] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Synthesis and properties of novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers for vanadium redox flow battery, *Energy Convers. Manage.* 51 (2010), pp. 2816-2824.
- [58] D. Chen, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Meng, Synthesis of sulfonated poly(fluorenyl ether thioether ketone)s with bulky-block structure and its application in vanadium redox flow battery, *Polymer* 52 (2011), pp. 5312-5319.
- [59] Z. Mai, H. Zhang , X. Li, C. Bi , H. Dai, Sulfonated poly(tetramethyldiphenyl ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources* 196 (2011), pp. 482-487.
- [60] S.Kim, T. B. Tighe, B.Schwenzer, J.Yan, J. Zhang, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, Chemical and mechanical degradation of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, *J. Appl. Electrochem* 41 (2011), pp. 1201-1213.
- [61] J. Xi, Z. Wu, X. Teng, Y. Zhao, L. Chen, and X. Qiu, Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem.* 18 (2008), pp. 1232-1238.
- [62] T. Mohammadi, M. Skyllas-Kazacos, Preparation of sulfonated composite membrane for vanadium redox flow battery applications, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 35-45.
- [63] S.C. Chieng, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, Modification of daramic, microporous separator for redox flow battery, *J. Membrane Sci.* 75 (1992), pp. 81-91.
- [64] S. Kim, J. Yan, B. Schwenzer, J. Zhang, L. Li, J. Liu, Z. Yang, M. A. Hickner, Cycling performance and efficiency of sulfonated poly(sulfone) membranes in vanadium redox flow batteries, *Electrochem. Commun.* 12 (2010), pp. 1650-1653.
- [65] B. Tian, C.W. Yan, F.H. Wang, Proton conducting composite membrane from Daramic/Nafion for vanadium redox flow battery, *J. Membrane Science* 234 (2004), pp. 51-54.
- [66] M. Moore, Mark Moore, Robert M. Counce, Jack Watson, T.A. Zawodzinski Jr, Sensitivity Analysis of Design Variables of an All-Vanadium Redox-Flow Battery, 220th ECS Meeting.
- [67] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, A.B. Papandrew, A. Turhan, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture, *Journal of Power Sources*, 206 (2012), pp. 450-453.