

ساخت، توسعه و شبیه‌سازی باتری جریان‌ی اکسایشی کاهش‌ی و انادیمی باهدف ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی

سینا مقصودی، محمد رحیمی، اصغر مولایی دهکردی*

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: در عصر حاضر، ضرورت ذخیره‌سازی انرژی با توجه به کاربردهای گسترده آن، امری مهم و حیاتی محسوب می‌شود. باتری‌های جریان‌ی اکسایشی کاهش‌ی و انادیمی با قابلیت ذخیره‌سازی انرژی در اندازه‌های کلان، یکی از مهم‌ترین فناوری‌های الکتروشیمیایی به‌روز در جهان به‌شمار می‌آیند. طراحی خاص این باتری‌ها امکان افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی تا مقادیر بسیار بالا را فراهم نموده است. از این‌رو از این فناوری به‌عنوان تأمین‌کننده برق شهرها در آینده‌ای نه‌چندان دور یاد می‌شود. در این پژوهش، ساخت، توسعه و شبیه‌سازی باتری جریان‌ی و انادیمی به‌منظور طی کردن گامی مهم در برای دست‌یابی به دانش فنی این فناوری امیدبخش ذخیره‌سازی، موردنظر بوده است. در این خصوص نخست ساختار سل طراحی شده، معرفی شده است و روش انتخاب مواد و آماده‌سازی اولیه باتری برای راه‌اندازی شرح داده شده است. از سوی دیگر مدل ریاضی حاکم بر این سامانه ارائه شده است. پس‌از آن و در گام پسین، بررسی تجربی و عددی عملکرد سامانه با اعتبارسنجی شبیه‌سازی انجام شده، دنبال شده است. بررسی و تحلیل عملکرد سیکلی، راندمان سامانه، اثر دانسیته جریان، اثر غلظت الکتروولیت، روش توزیع فشار و توزیع سرعت الکتروولیت از جمله دیگر موارد موردتوجه در این پژوهش بوده است. مدل ریاضی ارائه شده و شبیه‌سازی انجام شده در این پژوهش با مقدار متوسط خطای ۴/۹۲٪ بر داده‌های تجربی چرخه‌های شارژ و تخلیه در دانسیته‌های جریان 40 mA/cm^2 و 60 mA/cm^2 منطبق شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از عملکرد سیکلی باتری نشان داد که متوسط راندمان کولنی سامانه در دانسیته‌های جریان 40 mA/cm^2 ، 50 mA/cm^2 و 60 mA/cm^2 به ترتیب برابر ۹۰/۲۵٪، ۹۲/۴۵٪، و ۹۴/۳۵٪ بوده است. در غلظت 1 mol/L و شدت جریان 40 mL/min ، ظرفیت ذخیره‌سازی 133 mA.h با افت فشار 2400 Pa به‌دست آمده که نشان‌دهنده عملکرد مناسب هیدرودینامیکی و سینتیکی سامانه طراحی شده است.

واژگان کلیدی: ذخیره‌سازی انرژی، باتری جریان‌ی و انادیمی، سل الکتروشیمیایی، مدل‌سازی و شبیه‌سازی

KEYWORDS: Energy storage, Vanadium redox flow battery, Electrochemical cell, Modeling and simulation

مقدمه

هیدرو پمپ [۱]، ذخیره‌سازی با هوای فشرده [۲]، ذخیره‌سازی چرخ طیار [۳]، ابر خازن‌ها [۴] و سامانه‌های جریان‌ی الکتروشیمیایی

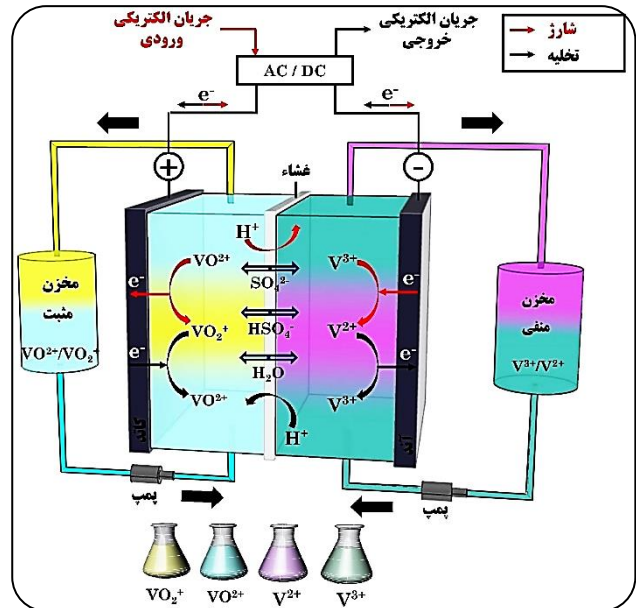
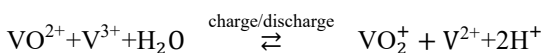
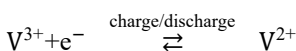
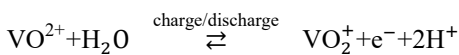
امروزه فناوری‌های بسیاری برای توسعه سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی ارائه شده است. از جمله این فناوری‌ها می‌توان به ذخیره‌سازی

*Email: amolaeid@sharif.edu

* عهده‌دار مکاتبات

امروزه از میان فناوری‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی، باتری‌های لیتیوم یون، باتری‌های سرب اسیدی و باتری‌های جریان و انادیمیومی تجاری‌سازی شده‌اند. با وجودی که جامد دارای دانسیته جریان و انرژی بسیار بالاتری از دو فناوری دیگر هستند، به دلیل محدودیت منابع لیتیوم، قیمت بسیار بالا و وابستگی توان به ظرفیت در این سامانه، کاربرد آن‌ها در ذخیره‌سازی بزرگ‌مقیاس با چالش‌های جدی روبه‌رو است. باتری‌های سرب اسیدی باتری‌های ارزان‌قیمتی بوده و به این دلیل بر باتری‌های لیتیوم یون و حتی جریان و انادیمیومی مزیت دارند اما طول عمر بسیار پایین این باتری‌ها (کم‌تر از ۳ سال) مانع از تجاری‌سازی آن‌ها برای ذخیره‌سازی در اندازه‌های کلان شده است. باتری‌های جریان و انادیمیومی با طول عمر بسیار بالا (۱۰ تا ۱۵ سال)، قیمت مناسب و استقلال توان از ظرفیت مناسب‌ترین سامانه ذخیره‌سازی بزرگ‌مقیاس در میان فناوری‌های موجود به شمار می‌آید [۱۲-۱۷]. در جدول ۱ مقایسه جامعی بین باتری‌های لیتیوم یون، باتری‌های سرب اسیدی و باتری‌های جریان و انادیمیومی انجام شده است.

باتری جریان و انادیمیومی از یون وانادیوم دارای چهار حالت اکسایش، برای ایجاد دو زوج اکسایشی کاهشی V^{2+}/V^{3+} در نیم سل منفی و VO^{2+}/VO_2^+ در نیم سل مثبت به‌منظور ذخیره انرژی استفاده می‌کند. بر این اساس واکنش‌های الکتروشیمیایی انجام‌شده و مقادیر ولتاژ تعادلی استاندارد آن‌ها را می‌توان بر اساس معادله‌های (۱) تا (۳) بیان کرد [۱۳]. باتری‌های جریان و انادیمیومی که شمای آن در شکل ۱ نشان داده شده است، از مجموعه پمپ‌ها، مخازن الکترولیت و استک الکتروشیمیایی تشکیل شده است. یک استک الکتروشیمیایی از یک الکتروود مثبت و یک الکتروود منفی، که توسط یک غشاء جدا شده‌اند، تشکیل شده است. صفحه‌های دوقطبی درون این سامانه برای اتصال الکتروودها به جمع‌کننده جریان و همچنین اتصال سری تک‌سلول‌ها به یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. مجموعه این قطعات درون یک قاب قرار گرفته است و الکترولیت نیز توسط پمپ‌ها به درون این مجموعه پمپاژ می‌شود. به‌منظور افزایش بهره‌وری مجموعه سلول باتری، لازم است تا مقاومت درونی آن کاهش یابد که این امر مستلزم توسعه و پیشرفت موادی مانند الکتروودها، غشاء و صفحه‌های دوقطبی است [۱۵].



شکل ۱ - شمایی از باتری جریانی اکسایشی کاهشی وانادیمیومی

اشاره کرد. سامانه‌های الکتروشیمیایی به دلیل داشتن برتری‌های یگانه نسبت به سایر روش‌ها، به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی در آینده مطرح شده‌اند [۶،۵]. باتری‌های جریانی اکسایشی کاهشی وانادیمیومی (VRFB) با قابلیت ذخیره‌سازی انرژی در اندازه‌های کلان یکی از مهم‌ترین فناوری‌های الکتروشیمیایی در جهان به شمار می‌آیند. کارآمدی باتری‌های جریانی وانادیمیومی برای ذخیره‌سازی انرژی به‌خصوص کاربردشان به‌عنوان هم‌ترازی سطح نیروگاه‌های تجدیدپذیر، پیک سایه، کنترل فرکانس خروجی نیروگاه‌ها، قابلیت ترکیب با سامانه‌های نو و تجدیدپذیر، هزینه سرمایه‌گذاری و نگهداری پایین و مستقل بودن توان از ظرفیت سبب توجه خاصی به این نوع باتری‌ها شده است. به دلیل استقلال توان از ظرفیت در این باتری‌ها می‌توان در توان ثابت و بدون تغییر در اندازه‌های استک باتری و تنها با افزایش حجم و یا غلظت الکترولیت ظرفیت باتری را افزایش داد. نکته دارای اهمیت دیگر در زمینه این سامانه ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی این است که در صورت اختلاط الکترولیت قطب مثبت و منفی، الکترولیت مجدداً قابل استفاده خواهد بود چرا که در این سامانه در هر دو سمت از الکترولیت وانادیوم استفاده شده است [۷-۱۱].

$$E^0 = 1.004 \text{ V} \quad \text{Positive Electrode} \quad (1)$$

$$E^0 = -0.255 \text{ V} \quad \text{Negative Electrode} \quad (2)$$

$$E^0 = 1.259 \text{ V} \quad \text{Total Reaction} \quad (3)$$

جدول ۱ - مقایسه باتری‌های سرب اسیدی، لیتیوم‌یون و جریانی [۷-۱۲]

معایب	برتری‌ها	طول عمر سیکلی	هزینه (\$/kWh)	راندمان انرژی (%)	ولتاژ سل (V)	دانسیته انرژی (Wh/kg)	دانسیته توان (kW/kg)	زمان تخلیه	انرژی (MWh)	توان (MW)	نوع باتری
طول عمر پایین تشکیل رسوب بالا مشکل‌های زیست‌محیطی به‌واسطه سمی بودن سرب دانسیته توان و انرژی پایین راندمان پایین وابسته بودن توان و انرژی به یکدیگر ازلحاظ طراحی	ارزان قیمت و در دسترس ساختار طراحی و بهره‌برداری ساده	~۸۰۰	۳۵۰ تا ۱۵۰۰	۷۰ تا ۷۵	۲/۱	۵۰ تا ۲۵	~۰/۳	۱ دقیقه تا ۸ ساعت	۰/۲۵ تا ۵۰	۰/۰۰۱ تا ۱۰۰	سرب اسیدی
بسیار گران قیمت وابستگی بالای عملکرد به دما افت عملکرد با افزایش طول عمر چالش‌های ایمنی وابسته بودن توان و انرژی به یکدیگر ازلحاظ طراحی	راندمان بالا دانسیته توان و انرژی بالا ولتاژ اسمی بالا	~۴۰۰۰	۸۵۰ تا ۵۰۰۰	۹۵	۳/۶	۲۰۰ تا ۱۰۰	~۰/۶	۱ دقیقه تا ۸ ساعت	۰/۲۵ تا ۵۰	۰/۵ تا ۱۰۰	لیتیوم یون
قابلیت حمل و نقل پایین دانسیته توان و انرژی پایین ولتاژ سل به نسبت پایین	ارزان قیمت ظرفیت بسیار بالا طول عمر بسیار بالا مستقل بودن توان و انرژی از یکدیگر به لحاظ طراحی امکان تعویض اجزای باتری با پیشرفت فناوری قابلیت شارژ مجدد باتری با تعویض مخازن الکترولیت امکان ترکیب اجزای این نوع باتری با ساختارهای طبیعی مانند سفره‌های نمکی	~۲۰۰۰۰	۱۸۰ تا ۲۵۰	۷۰ تا ۸۵	۱/۲۶	۵۰ تا ۱۰	~۰/۳	ساعت‌ها	۲۵۰ تا	۰/۱ تا ۱۰۰	جریانی

دمایی الکتروود در هوا و آرگون باهدف دستیابی به بالاترین دانسیته توان از دیگر اهداف این پژوهش بود. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که الکتروود ورقه کربنی ولتاژ بالاتر و مقاومت انتقال جرم پایین تری را نسبت به الکتروود نمد کربنی دارا است که دلیل آن را می‌توان سطح فعال انجام واکنش، مقاومت انتقال جرم و مقاومت اهمی سامانه دانست. در زمینه اصلاح دمایی الکتروود نیز نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که الکتروود اصلاح شده در هوا دانسیته توان بیش تری نسبت به الکتروود اصلاح نشده و یا اصلاح شده در گاز آرگون دارد که این موضوع نشان دهنده مؤثر بودن ویژگی‌های سطح الکتروود در دستیابی به بالاترین دانسیته توان است [۱۴]. یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار در مورد الکتروودهای مورد استفاده در باتری‌های جریانی، درصد فشردگی آن‌ها هنگام قرارگیری در مجموعه باتری است. این موضوع مورد توجه پارک و گروه همکاران او در سال ۲۰۱۴ میلادی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش تجربی آن‌ها نشان داد که تخلخل و مقاومت ویژه الکتروود با افزایش درصد تراکم آن کاهش می‌یابد اما زمان تخلیه و بیشینه دانسیته توان باتری با افزایش درصد تراکم افزایش خواهد یافت. با این وجود راندمان انرژی باتری نخست با افزایش درصد تراکم تا ۲۰٪ افزایش یافت اما پس از آن این مقدار کاهش یافت. این موضوع نشان داد که به منظور دستیابی به بهترین عملکرد باتری لازم است تا از مقدار درصد تراکم بهینه الکتروود در آن استفاده شود [۱۶].

در کنار روش‌های تجربی، مدل سازی و شبیه سازی ابزاری کاربردی و مقرون به صرفه به منظور بررسی سامانه‌های مهندسی به شمار می‌آید. شبیه سازی سامانه باتری جریانی و انادیومی با استفاده از فن‌های دینامیک سیالات محاسباتی در کنار بهره گیری از مدل‌های الکتروشیمیایی این امکان را فراهم می‌کند تا با بررسی جامع اثر اجزا و شرایط عملیاتی، طراحی بهینه سامانه با بهترین عملکرد به دست آید [۱۷، ۱۸]. بر این اساس با توسعه یک مدل عددی مناسب و تعیین ویژگی‌های اجزای گوناگون سامانه همچون هدایت الکتریکی، ضریب‌های نفوذ، تخلخل، سطح ویژه، دانسیته، گرانشی، ضریب‌های انتقال، پتانسیل‌های تعادلی و ثوابت سرعت واکنش‌ها می‌توان عملکرد سامانه را از جنبه‌های گوناگون بررسی نمود. این بررسی عملکرد شامل تعیین عملکرد سیکلی، راندمان، دانسیته توان و توزیع سرعت و فشار سامانه بوده و در کنار نتیجه‌های تجربی می‌تواند به منظور دستیابی به طراحی بهینه سامانه مورد استفاده قرار گیرد.

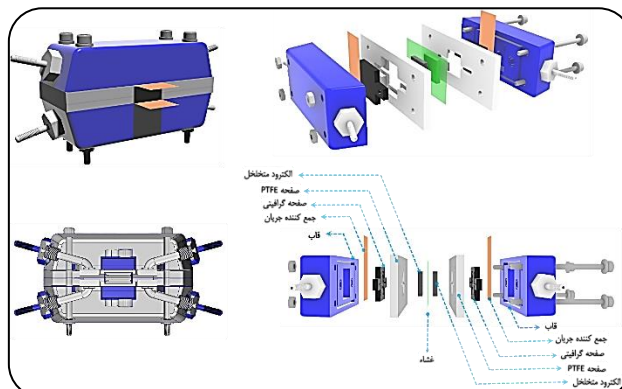
غشاء و الکتروود دو جز حیاتی در باتری‌های جریانی و انادیومی هستند که تعیین کننده عملکرد و کارایی اقتصادی آن می‌باشند. غشاء در باتری به عنوان یک جداکننده، برای جلوگیری از اختلاط الکتروولیت مثبت و منفی است، درحالی که برای تکمیل جریان مدار اجازه به انتقال برخی از یون‌ها می‌دهد. غشاء ایده آل در باتری جریانی و انادیومی باید دارای ثبات شیمیایی خوب در شرایط اسیدی، مقاومت در برابر محیط بسیار اکسیدکننده، مقاومت الکتریکی پایین، نفوذپذیری کم نسبت به وانادیوم و یا پلی‌هالیدهای یونی، نفوذپذیری بالا به یون‌های هیدروژن حامل بار، ویژگی‌های مکانیکی خوب، هزینه کم و توانایی جلوگیری از انتقال آب از یک نیم سل به نیم سل دیگر باشد [۵]. به دلیل کاربرد گسترده غشاءهای نفیون در باتری‌های جریانی و انادیومی، بررسی و مقایسه این غشاءها مورد توجه پژوهشگران گوناگون قرار گرفته است. از آن جمله لئو و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی در پژوهشی تجربی به بررسی اثر غشاءهای نفیون ۱۱۵، نفیون ۱۱۷، نفیون ۲۱۲ و نفیون ۲۱۱ در دستیابی به بالاترین دانسیته توان سامانه پرداختند. نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش نشان داد که انتخاب غشاءهای با ضخامت کم تر مانند نفیون ۲۱۲ برای دستیابی به بالاترین دانسیته توان مناسب تر است [۱۴]. با این وجود پژوهش جیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ میلادی نشان داد که با انتخاب غشاءهایی با ضخامت پایین، افت ظرفیت و راندمان سامانه نامناسب خواهد بود و انتخاب غشاء ضخیم تر نفیون ۱۱۷ در دانسیته جریان‌های پایین و متوسط توصیه شده است [۱۵]. در سنجش‌های الکتروشیمیایی، الکتروود یکی از مهم ترین اجزای یک سلول است. الکتروود با الکتروولیت در تماس بوده و باعث انتقال الکترون از مواد درون سلول به مدار بیرونی و یا از مدار بیرونی به مواد می‌شود. واکنش‌های اکسایشی و کاهشی در سطح الکتروودها صورت می‌گیرند به همین دلیل طراحی و جنس الکتروود، تأثیر فراوانی بر عملکرد باتری جریانی و انادیومی خواهد داشت. گذشته از فعالیت کاتالیستی، معیار اصلی در انتخاب الکتروود مناسب، رسانایی الکتریکی، ثبات شیمیایی و دوام در محیط واکنش است [۵]. با توجه به موارد ذکر شده، بررسی نوع و ساختار الکتروود از زمان اختراع این باتری‌ها موضوع پژوهش بسیاری از پژوهشگران بوده است. از آن جمله در پژوهش تجربی لئو و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی، دو نوع الکتروود نمد کربنی و ورقه کربنی به عنوان مهم ترین الکتروودهای تجاری در باتری‌های جریانی و انادیومی مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی اثر اصلاح

بررسی و تحلیل عملکرد سیکلی، راندمان سامانه، اثر دانسیته جریان، اثر غلظت الکترولیت، توزیع فشار و توزیع سرعت الکترولیت از جمله دیگر موارد مورد توجه در این پژوهش است.

بخش تجربی

ساختار سل الکتروشیمیایی

یکی از مهم‌ترین مرحله‌های ساخت باتری جریانی وانادیومی، طراحی استک الکتروشیمیایی است. طراحی استک الکتروشیمیایی باید به گونه‌ای باشد که جریان ورودی الکترولیت با کم‌ترین میزان افت فشار ممکن از ورودی استک به سمت کانال‌های عبور جریان هدایت شده و پس از آن با انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی درون محیط متخلخل الکتروده در مجاورت کانال‌های عبور جریان قرار گرفته از سمت دیگر استک خارج شود. این طراحی باید به صورت قرینه در سمت دیگر باتری نیز تکرار شود. با در نظر داشتن نکات ذکر شده بالا و استنباط مفاهیم نظری و نکات طراحی سامانه‌های الکتروشیمیایی در منابع مطالعاتی موجود، طراحی استک الکتروشیمیایی باتری جریانی وانادیومی در این پژوهش انجام شده است. شمایی این طراحی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، سل الکتروشیمیایی از اجزاء گوناگونی تشکیل شده که هر یک از آن‌ها وظیفه خاصی را درون سامانه انجام می‌دهند. در زمینه اجزا نشان داده شده در شکل ۲ می‌توان گفت که قاب باتری در این سامانه از جنس پلیمر PVDF است که یک ماده سخت بوده و وظیفه استحکام سامانه و ایجاد عایق الکتریکی را بر عهده دارد. جمع‌کننده‌های جریان از جنس مس بوده و وظیفه اعمال و دریافت جریان الکتریکی از درون سامانه و یا به درون سامانه را عهده‌دار می‌باشند و اتصال دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات به سل به وسیله همین جمع‌کننده‌های جریان انجام می‌شود. این جمع‌کننده‌های جریان در تماس با صفحه گرافیتی قرار گرفته است که بر روی این صفحه‌های گرافیتی نیز کانال‌های عبور جریان حفر شده است. الکترودهای سامانه متصل به این کانال‌های عبور جریان بوده و واکنش‌های شیمیایی الکتروشیمیایی درون الکترودها انجام می‌شود. صفحه‌های پلیمری از جنس PTFE نیز به منظور استحکام سامانه و به عنوان قابی برای صفحه‌های گرافیتی عمل می‌کنند. نیم سل مثبت و منفی سامانه توسط یک غشاء تبادل یون از یکدیگر جدا شده‌اند. اجزاء معرفی شده بالا و محل قرارگیری آن‌ها به طور دقیق‌تر در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ - ساختار سل الکتروشیمیایی باتری جریان اکسایشی کاهشی وانادیومی و اجزای آن

باتری‌های جریانی وانادیومی تا به امروز در پژوهش‌های گوناگونی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پژوهش‌ها شامل مطالعه‌های تجربی و یا شبیه‌سازی‌های عددی در این حوزه بوده است. با توجه به ماهیت سامانه باتری‌های جریانی می‌توان گفت که با انجام مطالعه‌های تجربی نمی‌توان همه جنبه‌های سامانه شامل جنبه‌های طراحی و عملکردی آن را مورد بررسی قرار داد. دلیل این موضوع نیز هزینه‌های سنگین مطالعه‌های تجربی در کنار محدودیت تعیین اثر برخی پارامترها در این مطالعه‌ها است. به همین دلیل مطالعه‌های تجربی انجام شده در این حوزه به طور عمده به بررسی برخی پارامترهای خاص در این سامانه پرداخته‌اند. شبیه‌سازی‌های عددی سامانه باتری جریانی وانادیومی نیز با توجه به فرضیه‌های حاکم بر توسعه مدل عددی و ناشناخته بودن برخی ثوابت و پارامترها همواره دارای محدودیت‌ها و خطاهایی بوده است. بر اساس مجموع این مطالب می‌توان گفت که دستیابی به دانش فنی این سامانه ذخیره‌ساز انرژی مستلزم در اختیار داشتن و برقراری یک ارتباط منطقی میان مطالعه‌های تجربی و شبیه‌سازی‌های عددی است. با توجه به مطالب بیان شده بالا و لزوم توسعه ذخیره‌سازهای انرژی، ساخت نمونه باتری جریانی اکسایشی کاهشی وانادیومی در مقیاس آزمایشگاهی و شبیه‌سازی عددی آن با هدف دستیابی به دانش فنی ساخت و تولید این سامانه ذخیره‌سازی در این پژوهش دنبال شده است. در این خصوص در نظر است که در نخست ساختار سل الکتروشیمیایی طراحی شده معرفی شده و روش انتخاب مواد و آماده‌سازی اولیه باتری جریانی وانادیومی شرح داده شود. از سوی دیگر مدل ریاضی حاکم بر هیدرودینامیک و سینتیک این سامانه ارائه شود. پس از آن و در گام پسین، بررسی تجربی و عددی عملکرد سامانه با اعتبارسنجی شبیه‌سازی انجام شده دنبال خواهد شد.

مواد و دستگاهها

جدول ۲- مرحله‌های آماده‌سازی غشاء تبادل یون مورد استفاده در سامانه [۲۰، ۱۹، ۱۵]

مرحله	ماده	درجه گرما (°C)	مدت زمان (min)
۱	آب دی‌یون	۸۰	۳۰
۲	آب اکسیژنه ۳ درصد وزنی	۸۰	۳۰
۳	آب دی‌یون	۸۰	۳۰
۴	سولفوریک اسید ۱ مولار	۸۰	۳۰
۵	آب دی‌یون	۸۰	۳۰

پیش تیمار الکتروود به مدت ۱۲ ساعت و در دمای ۳۹۰ درجه سلسیوس بهترین شرایط پیش تیمار بوده و بهترین عملکرد را برای سامانه نتیجه خواهد داد [۱۹]. بر این اساس در این پژوهش از این روش به منظور آماده‌سازی الکتروود استفاده شده است.

آماده‌سازی غشاء

آماده‌سازی غشاء یکی دیگر از مرحله‌های اولیه پیش از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی است. این کار با هدف فعال‌سازی و حذف آلودگی‌های سطحی انجام می‌گیرد. به منظور پیش تیمار غشاء روش‌ها و مرحله‌های متنوعی در منابع موجود پیشنهاد شده است. با این وجود در این پژوهش با جمع‌بندی از همه منابع، مرحله‌هایی مطابق با جدول ۲ به منظور آماده‌سازی غشاء به کار گرفته شده است [۲۰، ۱۹، ۱۵]. این روش شامل ۵ مرحله بوده که هر کدام به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود. جزئیات این مرحله‌ها در جدول ۲ قابل مشاهده است.

ستاپ آزمایشگاهی

سل الکتروشیمیایی که طراحی آن پیش از این مورد بررسی قرار گرفت، خود یکی از اجزای ستاپ تجربی سامانه به حساب می‌آید. درون ستاپ تجربی سامانه، سل الکتروشیمیایی به عنوان محل انجام واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی یا به عبارتی محل تولید توان محسوب می‌شود. مخازن الکتروولیت محل ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی بوده و الکتروولیت توسط پمپ‌ها بین مخازن و سل پمپاژ می‌شود. این در حالی است که گاز نیتروژن مرطوب به منظور جلوگیری از اکسایش الکتروولیت به طور پیوسته به درون مخازن الکتروولیت فرستاده می‌شود. جریان الکتریکی و ولتاژ سل نیز توسط دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات کنترل می‌شود. ستاپ آزمایشگاهی باتری جریان‌ی و انادیومی به همراه جانمایی اجزاء گوناگون تشکیل دهنده آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

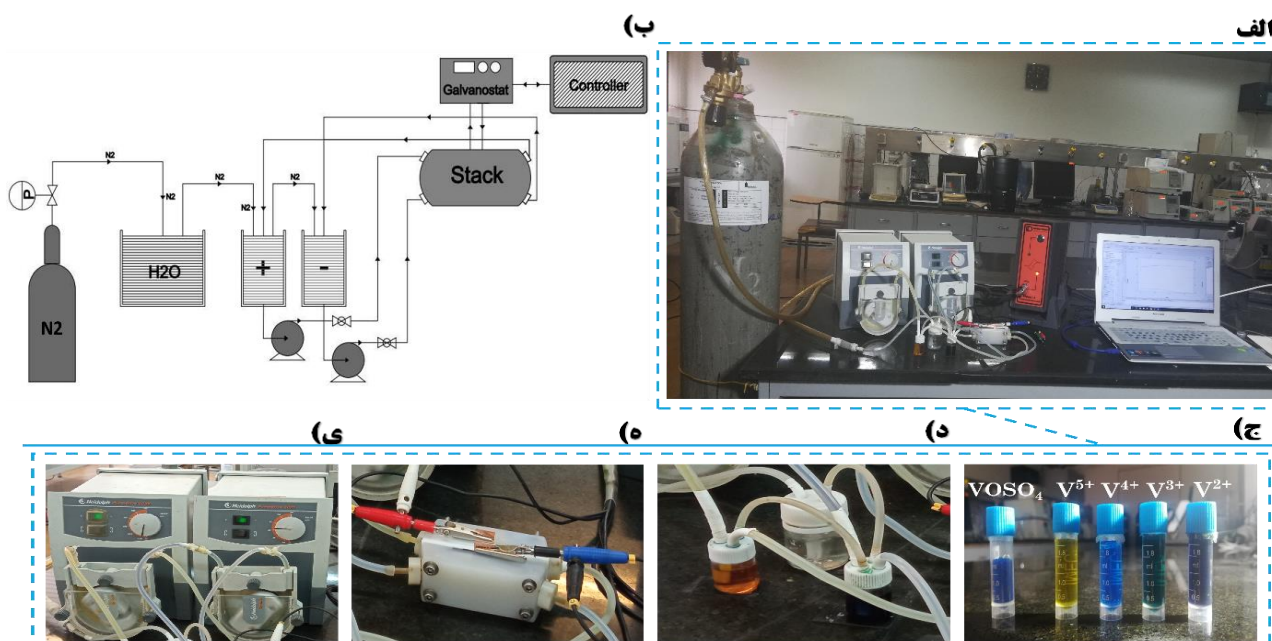
انتخاب مواد و دستگاه‌ها و استفاده مناسب از آن‌ها نخستین شرط برای توسعه دانش فنی یک فرآورده به شمار می‌آید. استفاده از مواد با کیفیت و مناسب نیز در سامانه باتری جریان‌ی و انادیومی نقشی تعیین‌کننده در عملکرد مناسب سامانه ایفا می‌کند. در زمینه مواد و دستگاه‌ها استفاده شده در باتری جریان‌ی و انادیومی می‌توان گفت که پودر جامد وانادیل سولفات با فرمول شیمیایی $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (EXIR: EX-046522) به عنوان مهم‌ترین ماده در سامانه باتری جریان‌ی و انادیومی به شمار می‌رود که به همراه سولفوریک اسید (Merck) و آب دی‌یون (Riedel-de Haen) به منظور تولید الکتروولیت سامانه استفاده می‌شود. الکتروود سامانه از جنس نمد کربنی (AvCarb) بوده و در اندازه‌های $1/6 \times 1/6$ cm با ضخامت اولیه ۳ mm و ضخامت فشرده شده ۲ mm مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاء نفیون ۱۱۷ (DuPont) به منظور جداسازی نیم سل‌های مثبت و منفی از یکدیگر استفاده شده است. جمع‌کننده‌های جریان از جنس مس انتخاب شده است تا هدایت الکتریکی بالا و مقاومت پایینی را درون سامانه شاهد باشیم. از ورقه سیلیکونی به منظور آب‌بندی سامانه استفاده شده و پیش تیمار غشاء نیز به کمک سولفوریک اسید، آب دی‌یون و آب اکسیژنه انجام شده است. الکتروولیت موجود در مخازن که به طور پیوسته در مجاورت گاز نیتروژن مرطوب قرار دارند توسط پمپ‌های پرستالتیک (Heidolph: Pumpdrive 5006, 5001) به درون استک الکتروشیمیایی پمپاژ می‌شوند. ولتاژ و جریان اعمالی به باتری و یا ولتاژ و جریان خروجی از باتری نیز توسط دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات (KIANSAR DANESH: RADSTAT-1A) اندازه‌گیری می‌شود.

آماده‌سازی الکتروود

الکتروود سامانه به عنوان محل انجام واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی از جمله مهم‌ترین قسمت‌های آن به شمار می‌آید. آماده‌سازی یا اصطلاحاً پیش تیمار الکتروود یک مرحله مهم پیش از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی است. پیش تیمار دمایی نیز از جمله متداول‌ترین روش‌های آماده‌سازی الکتروود بوده که با فعال‌سازی گروه‌های عاملی سطح الکتروود عملکرد سامانه را به مراتب بهبود می‌بخشد. دما و مدت زمان پیش تیمار الکتروود خود از موارد مؤثر در عملکرد سامانه است که مطالعه‌های گوناگونی نیز در این خصوص به انجام رسیده است. مطالعه‌های انجام شده نشان می‌دهد که

جدول ۳ - شرایط عملیاتی مورد استفاده به منظور بررسی و تحلیل عملکرد سامانه

مقدار	واحد	علائم	پارامترها
۱	mol/L	$C_{0,V}$	غلظت وانادیوم درون الکترولیت
۳	mol/L	C_{0,H_2SO_4}	غلظت سولفوریک اسید درون الکترولیت
۴۰-۵۰-۶۰	mA/cm ²	i	دانسیته جریان کاری سامانه
۰/۵-۱/۷۵	V	$V_{cut\ off}$	ولتاژ قطع
۴۰	mL/min	ω	شدت جریان الکترولیت
۷	mL	V_{pos}	حجم مخزن الکترولیت سمت مثبت
۷	mL	V_{neg}	حجم مخزن الکترولیت سمت منفی



شکل ۳- الف) ستاپ آزمایشگاهی باتری جریان‌ی اکسایشی کاهشی وانادیومی (ب) جانمایی اجزای گوناگون (ج) انواع گونه‌های وانادیوم (د) مخازن الکترولیت و رطوبت زنی نیتروژن (ه) استک الکتروشیمیایی (ی) پمپ‌های پرستالتیک

شرایط عملیاتی

پس از توسعه سامانه با آماده‌سازی مواد و دستگاه‌ها، طراحی و ساخت سل الکتروشیمیایی و ساخت ستاپ تجربی، عملکرد سامانه با انجام آزمون‌های گوناگون الکتروشیمیایی بررسی شده است. شرایط عملیاتی مورد استفاده به منظور بررسی و تحلیل عملکرد سامانه در جدول ۳ ارائه شده است.

مدل ریاضی

تعیین مدل ریاضی حاکم بر سامانه لازم انجام شبیه‌سازی عددی آن است. اساس تعیین این مدل ریاضی استفاده از معادله‌های بقای مومنتوم، جرم و بار الکتریکی است. در این قسمت با در نظر

گرفتن این اصول بقا و همچنین معادله‌های ارائه شده در سایر پژوهش‌ها، مدل ریاضی سامانه ارائه شده است. به منظور توسعه و به کارگیری مدل ریاضی ارائه شده در این پژوهش، فرضیه‌هایی در نظر گرفته شده است. این فرضیه‌ها عبارت‌اند از:

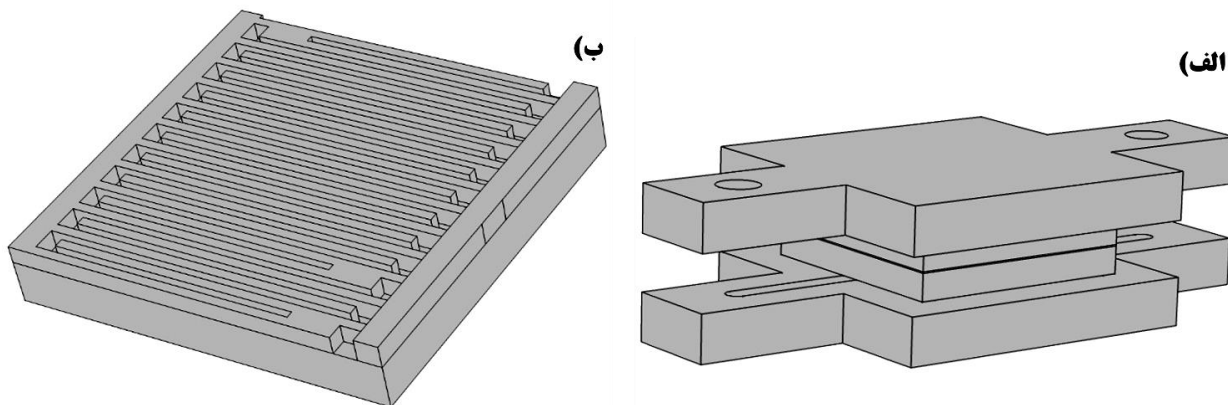
- ۱- همه دامنه‌های محاسبه‌های سامانه هم‌دما و در دمای محیط می‌باشند.

۲- جریان الکترولیت غیرقابل تراکم و آرام است.

۳- کلیه ویژگی‌ها مربوط به انتقال مومنتوم، جرم و بار الکتریکی درون الکترود، الکترولیت و غشاء همگن و آیزوتروپیک می‌باشند.

۴- الکترولیت به عنوان یک محلول ایده‌آل در نظر گرفته شده است.

۵- از حجم الکترولیت موجود در لوله‌ها و پمپ‌ها صرف نظر شده است



شکل ۴ - دامنه حل مدل عددی برای الف) سل الکتروشیمیایی ب) الکتروود در مجاورت کانال‌های عبور جریان

مولی به علت سه سازوکار نفوذ، مهاجرت و جابه‌جایی بیان می‌شود. بر این اساس معادله (۶) که به معادله نرنست پلانگ معروف است را می‌توان برای محاسبه شار مولی اجزا به کار برد [۱۸، ۱۷].

$$\vec{N}_i = -D_i^{\text{eff}} \nabla C_i - Z_i U_i C_i F \nabla \phi_i + \vec{u}_i C_i \quad (۶)$$

در این معادله N شار مولی گونه i ، D^{eff} ضریب نفوذ مؤثر گونه i ، C غلظت گونه i ، Z بار الکتریکی گونه i ، U تحرک یونی گونه i ، F ثابت فارادی، ϕ_i پتانسیل الکتروولت و u سرعت الکتروولت است.

همانند مومنتوم، انرژی و جرم، بار الکتریکی نیز در یک سامانه از قانون بقا تبعیت می‌کند. در الکتروود متخلخل باتری جریانی، بار الکتریکی هم توسط جابه‌جایی یون‌های محلول در الکتروولت و هم با جابه‌جایی الکترون‌ها در الکتروود جابه‌جا می‌شود. علاوه بر این، واکنش الکتروشیمیایی شامل تولید و یا مصرف الکترون در سطح مشترک الکتروود الکتروولت نیز انجام می‌شود. بنابراین با در نظر گرفتن اصل بقای بار الکتریکی، معادله حاکم بر طبق معادله (۷) به دست می‌آید [۱۸، ۱۷].

$$\nabla \cdot \vec{J}_i = -\nabla \cdot \vec{J}_s = j \quad (۷)$$

در این معادله j دانسیته جریان الکتریکی درون الکتروولت، J_s دانسیته جریان الکتریکی درون الکتروود و j نرخ انجام واکنش الکتروشیمیایی در سطح مشترک الکتروود و الکتروولت است.

سرعت واکنش الکتروشیمیایی، توسط یک مانع انرژی فعال‌سازی که بار الکتریکی باید در حرکت از الکتروولت به الکتروود جامد و یا برعکس، بر آن غلبه کند، تعیین می‌شود. سرعتی که در آن واکنش الکتروشیمیایی بر روی سطح الکتروود به‌پیش می‌رود در واقع همان سرعتی است که الکترون‌ها تولید و یا مصرف

۶ - توزیع جریان الکتریکی در سطح بیرونی جمع‌کننده جریان یکنواخت در نظر گرفته شده است.

مدل ریاضی در نظر گرفته شده در این پژوهش دارای پنج دامنه محاسباتی شامل توزیع‌کننده جریان مثبت، توزیع‌کننده جریان منفی، الکتروود مثبت، الکتروود منفی و غشاء است. جریان الکتریکی از سطوح بیرونی توزیع‌کننده‌های جریان به سامانه انتقال می‌یابد و الکتروولت به‌طور پیوسته از مخازن به درون سامانه پمپاژ می‌شود. این دامنه‌های محاسباتی در شکل ۴ نشان داده شده است.

به دلیل برقراری جریان الکتروولت در محیط متخلخل الکتروود، معادله‌های انتقال مومنتوم در باتری جریانی و انادیومی را می‌توان همانند با سایر سامانه‌های مهندسی که در آن‌ها جریان سیال درون محیط متخلخل وجود دارد در نظر گرفت. بر این اساس جریان الکتروولت درون الکتروود بر طبق معادله داری بر اساس معادله (۴) ارایه شده است [۱۸].

$$u = -\frac{k}{\mu} \nabla p \quad (۴)$$

در این معادله u سرعت سیال، p فشار سیال، μ گرانیوی سیال و k ضریب نفوذپذیری مؤثر الکتروود است.

معادله حاکم بر انتقال جرم انواع گونه‌های موجود در سامانه با در نظر گرفتن اصل بقای جرم بر طبق معادله (۵) به دست خواهد آمد [۱۸، ۱۷].

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = -S_i \quad (۵)$$

در این معادله ε تخلخل الکتروود، C غلظت گونه i ، t زمان، N شار مولی گونه i و S ترم مربوط به تولید و مصرف گونه i است.

همانند سایر سامانه‌های الکتروشیمیایی، شار مولی انتقال جرم برای هر یک از گونه‌های موجود در سامانه بر اساس مجموع شارهای

که به وسیله معادله نرنست که در معادله‌ها ۱۳-۱۵ ارائه شده است به دست می‌آید [۱۳].

$$E_{eq,pos} = E_{pos}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{VO_2^+}^* (C_{H^+}^*)^2}{C_{VO_2^+}^*}\right) \quad (13)$$

$$E_{eq,neg} = E_{neg}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{V^{3+}}^*}{C_{V^{2+}}^*}\right) \quad (14)$$

$$E_{eq,overall} = E_{overall}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{VO_2^+}^* (C_{H^+}^*)^2 C_{V^{2+}}^*}{C_{VO_2^+}^* C_{V^{3+}}^*}\right) \quad (15)$$

در این معادله‌ها E_{eq} پتانسیل تعادلی سامانه، E^0 پتانسیل تعادلی استاندارد واکنش، C^* غلظت توده، F ثابت فارادی، R ثابت جهانی گازها و T دمای الکترولیت است.

در طی عملکرد باتری، غلظت گونه‌های مختلف درون مخازن الکترولیت به سبب انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی درون استک تغییر می‌کند. بر این اساس و به دلیل چرخش پیوسته جریان الکترولیت در میان مخازن و استک الکتروشیمیایی، لازم است تا مدل ریاضی مناسبی که تغییرهای غلظت گونه‌های گوناگون درون مخزن را با زمان نشان می‌دهد ارائه شود. به منظور دستیابی به هدف بالا با در نظر گرفتن اصل بقای جرم برای مخزن الکترولیت معادله (۱۶) به دست آمده است [۱۷، ۱۸].

$$\frac{\partial c_i^{in}}{\partial t} = \frac{1}{V} (\int_{outlet} \vec{N}_i dA - \int_{inlet} \vec{N}_i dA) \quad (16)$$

در این معادله c_i^{in} غلظت ورودی به استک الکتروشیمیایی برای گونه i ، t زمان و N شار مولی گونه i است.

استفاده از مدل ریاضی انتقال مومنتوم، جرم و بار الکتریکی که پیش از این مورد بررسی قرار گرفت، نیازمند تعیین ثوابت موجود در معادله‌ها است. این ثوابت در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

مدل ریاضی ارائه شده بالا، با بهره‌گیری از روش‌ها و فن‌های حل عددی المان محدود و با استفاده از نرم‌افزار COMSOL Multiphysics حل شده است. به این منظور با در نظر گرفتن شرایط وابسته به زمان و مجموعه معادله‌های غیرخطی سامانه، روش کوپلینگ کامل باهدف تعیین پاسخ عددی مناسب به کار گرفته شد. با به‌کارگیری این روش و با تشکیل سامانه واحدی از همه معادله‌های حاکم و همه مجهولات در همه دامنه‌های حل مسئله و ایجاد یک دستگاه معادله‌های غیرخطی، کوپلینگ کاملی بین مجهولات مسئله در نظر گرفته شد و اثرهای مالتی فیزیک سامانه در تعیین پاسخ عددی نهایی، مورد نظر قرار گرفت.

می‌شوند. می‌توان گفت که سرعت تولید و یا مصرف الکترون‌ها نیز برابر جریان الکتریکی است. بنابراین سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی در باتری جریان و انادیومی را می‌توان طبق معادله‌های (۸) و (۹) برحسب دانسیته جریان الکتریکی بیان نمود. این معادله‌ها به معادله‌های باتلر ولمر معروف هستند [۱۳].

$$i_{pos} = i_{0,pos} \left(\frac{C_{VO_2^+}^s}{C_{VO_2^+}^*}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_{pos} F \eta_{pos}}{RT}\right) - \left(\frac{C_{VO_2^+}^s}{C_{VO_2^+}^*}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha_{pos}) F \eta_{pos}}{RT}\right) \quad (8)$$

$$i_{neg} = i_{0,neg} \left[\left(\frac{C_{V^{3+}}^s}{C_{V^{3+}}^*}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_{neg} F \eta_{neg}}{RT}\right) - \left(\frac{C_{V^{2+}}^s}{C_{V^{2+}}^*}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha_{neg}) F \eta_{neg}}{RT}\right)\right] \quad (9)$$

در این معادله‌ها i دانسیته جریان الکتریکی، i_0 دانسیته جریان تبادل، C^s غلظت توده، C^* غلظت در سطح الکتروود، α ضریب انتقال، F ثابت فارادی، η اضافه پتانسیل، R ثابت جهانی گازها و T دمای الکترولیت است.

در حالت تعادل برای کلیه واکنش‌های الکتروشیمیایی، جریان خالص عبوری از سامانه برابر صفر است. با این وجود سامانه همچنان تمایل دارد تا فعالیت متوازن خود را برحسب جریان تبادل که از نظر بزرگی با هر یک از جریان‌های واکنش رفت و برگشت معادل است انجام دهد. معادله‌های مربوط به جریان تبادل در معادله‌های (۱۰) و (۱۱) ارائه شده است [۱۳].

$$i_{0,pos} = F k_{pos}^0 C_{VO_2^+}^{*(1-\alpha_{pos})} C_{VO_2^+}^{*\alpha_{pos}} \quad (10)$$

$$i_{0,neg} = F k_{neg}^0 C_{V^{3+}}^{*(1-\alpha_{neg})} C_{V^{2+}}^{*\alpha_{neg}} \quad (11)$$

در این معادله‌ها i_0 دانسیته جریان تبادل، F ثابت فارادی، k^0 ثابت سرعت استاندارد واکنش، C^* غلظت توده و α ضریب انتقال است. ضریب انتقال معیاری از تقارن سد انرژی در واکنش‌های الکتروشیمیایی است به طوری که در بیش‌تر سامانه‌ها مقداری بین ۰/۳ تا ۰/۷ دارد و به‌طور معمول می‌توان آن را در شرایطی به‌غیر از اندازه‌گیری‌های واقعی با تقریب برابر ۰/۵ در نظر گرفت.

انحراف پتانسیل باتری از مقدار تعادلی که به‌واسطه عبور جریان اتفاق می‌افتد قطبش نامیده می‌شود. مقدار قطبش به‌وسیله اضافه پتانسیل (η) بر طبق معادله (۱۲) تعیین می‌شود [۲۱].

$$\eta = E - E_{eq} \quad (12)$$

در این معادله η اضافه پتانسیل، E پتانسیل باتری در هنگام عبور جریان و E_{eq} پتانسیل تعادلی یا همان پتانسیل مدار باز باتری است

جدول ۴ - ثوابت و پارامترهای مورد استفاده در شبیه سازی باتری جریانی اکسایشی کاهشی وانادیومی

پارامترها	علائم	واحد	مقدار	منبع
ضریب نفوذ گونه V^{2+} درون الکترولیت	$D_{V^{2+},e}$	m^2/s	$2/4 \times 10^{-10}$	[۲۲]
ضریب نفوذ گونه V^{3+} درون الکترولیت	$D_{V^{3+},e}$	m^2/s	$2/4 \times 10^{-10}$	[۲۲]
ضریب نفوذ گونه V^{4+} درون الکترولیت	$D_{V^{4+},e}$	m^2/s	$3/9 \times 10^{-10}$	[۲۲]
ضریب نفوذ گونه V^{5+} درون الکترولیت	$D_{V^{5+},e}$	m^2/s	$3/9 \times 10^{-10}$	[۲۲]
ضریب نفوذ گونه SO_4^{2-} درون الکترولیت	$D_{SO_4^{2-},e}$	m^2/s	$1/0.65 \times 10^{-9}$	[۲۳]
ضریب نفوذ گونه HSO_4^- درون الکترولیت	$D_{HSO_4^-,e}$	m^2/s	$1/33 \times 10^{-9}$	[۲۳]
ضریب نفوذ گونه H^+ درون الکترولیت	$D_{H^+,e}$	m^2/s	$9/312 \times 10^{-9}$	[۲۳]
ضریب نفوذ گونه V^{2+} درون غشاء	$D_{V^{2+},m}$	m^2/s	$3/39 \times 10^{-12}$	[۲۵،۲۴]
ضریب نفوذ گونه V^{3+} درون غشاء	$D_{V^{3+},m}$	m^2/s	$1/87 \times 10^{-12}$	[۲۵،۲۴]
ضریب نفوذ گونه V^{4+} درون غشاء	$D_{V^{4+},m}$	m^2/s	$2/84 \times 10^{-12}$	[۲۵،۲۴]
ضریب نفوذ گونه V^{5+} درون غشاء	$D_{V^{5+},m}$	m^2/s	$2/32 \times 10^{-12}$	[۲۵،۲۴]
ضریب نفوذ گونه H^+ درون غشاء	$D_{H^+,m}$	m^2/s	$3/35 \times 10^{-9}$	[۲۵،۲۴]
تخلخل الکتروود	ϵ	-	۰/۶۸	[۱۷]
میانگین قطر رشته های الکتروود	d_f	$m\mu$	۱۰	[۱۷]
سطح ویژه الکتروود	a	$1/m$	2×10^6	[۱۷]
ثابت کارمن-کوزنی برای الکتروود	K	-	۵/۵۵	[۲۶]
هدایت الکتریکی الکتروود	σ_e	S/m	۶۶/۷	[۱۸]
هدایت الکتریکی غشاء	σ_m	S/m	۹/۶	[۲۷]
ضخامت غشاء	d_m	$m\mu$	۱۸۳	[۲۷]
دانسیته الکترولیت	ρ	kg/m^3	۱۳۰۰	[۲۸]
گرانروی الکترولیت	μ	$Pa \cdot s$	۰/۰۰۴۹۲۸	[۲۸]
ضریب انتقال کاتدی واکنش سمت مثبت	$\alpha_{-,pos}$	-	۰/۵	[۱۷]
ضریب انتقال آندی واکنش سمت مثبت	$\alpha_{+,pos}$	-	۰/۵	[۱۷]
ضریب انتقال کاتدی واکنش سمت منفی	$\alpha_{-,neg}$	-	۰/۵	[۱۷]
ضریب انتقال آندی واکنش سمت منفی	$\alpha_{+,neg}$	-	۰/۵	[۱۷]
پتانسیل تعادلی سمت مثبت	$E_{0,pos}$	V	۱/۰۰۴	[۲۹]
پتانسیل تعادلی سمت منفی	$E_{0,neg}$	V	-۰/۲۵۵	[۲۹]
ثابت سرعت واکنش در سمت مثبت	k_{pos}	m/s	3×10^{-8}	فیت شده
ثابت سرعت واکنش در سمت منفی	k_{neg}	m/s	1×10^{-8}	فیت شده

نتیجه ها و بحث

این پژوهش در دو بخش بررسی تجربی و شبیه سازی عددی به انجام رسیده است. کنار هم قرار گرفتن این دو بخش و تحلیل توأمان

نتیجه های آزمون های آزمایشگاهی و نتیجه های به دست آمده از شبیه سازی عددی، مجموعه ای از نتیجه های مکمل یکدیگر را حاصل خواهد کرد. این نتیجه های مکمل، امکان بررسی اندازه ها و جوانب

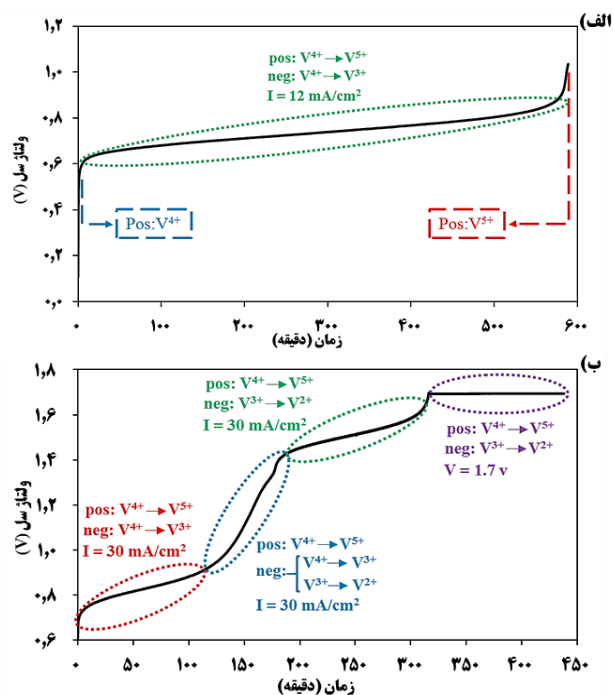
خطای رقت در ساخت نمونه چندان دقیق نیست. روش استفاده‌شده در این پژوهش روش الکتروشیمیایی است. بر اساس این روش و با استفاده از قانون فارادی، مدت‌زمان لازم برای تغییر غلظت الکترولیت بر اساس معادله (۱۷) به دست می‌آید.

$$t = \frac{V \times \Delta C \times n \times F}{I} \quad (17)$$

در این معادله t زمان، V حجم الکترولیت، ΔC تغییر غلظت الکترولیت، n تعداد الکترون منتقل شده در واکنش، F ثابت فارادی و I جریان الکتریکی سامانه است.

با مبنا قرار دادن معادله (۱۷)، آزمون الکتروشیمیایی مطابق شکل ۵-الف انجام شده است. بر اساس این آزمون که در آن حجم مخزن سمت منفی برابر ۱۶ میلی‌لیتر و حجم مخزن سمت مثبت برابر ۸ میلی‌لیتر انتخاب شده، پس از گذشت ۳۵۴۰۰ ثانیه، ۸ میلی‌لیتر محلول دارای V^{4+} در دانسیته جریان الکتریکی 12 mA/cm^2 به محلول دارای V^{5+} تبدیل شده است. بر این اساس غلظت این محلول برابر $1/375$ مولار بوده است. بر اساس غلظت محاسبه‌شده و جرم اولیه پودر وانادیل سولفات می‌توان گفت که تعداد مولکول‌های آب پوشیده برابر $2/9$ بوده است. با تعیین تعداد مولکول‌های آب پوشیده، جرم مولکولی وانادیل سولفات قابل محاسبه بوده و از این روش محاسبه غلظت الکترولیت به‌سادگی امکان‌پذیر خواهد بود.

پیش از این اشاره شد که الکترولیت در نیم‌سل مثبت شامل یون‌های V^{4+} و V^{5+} و الکترولیت در نیم‌سل منفی شامل یون‌های V^{2+} و V^{3+} است به طوری که این گونه‌ها در فرآیندهای شارژ و تخلیه به‌طور متناوب به یکدیگر تبدیل می‌شوند. این موضوع در حالی است که با انحلال پودر وانادیل سولفات در آب دی‌یون، گونه‌ی V^{4+} تولید می‌شود. بنابراین الکترولیت تولیدشده در این مرحله خود نیازمند انجام یک مرحله آماده‌سازی است. به‌منظور آماده‌سازی الکترولیت لازم است تا گونه V^{5+} در سمت مثبت و گونه V^{2+} در سمت منفی تولید شود. به دلیل این که در ابتدای فرایند از گونه V^{4+} استفاده می‌شود بنابراین لازم است تا در هنگام آماده‌سازی الکترولیت، حجم مخزن سمت مثبت دو برابر حجم مخزن سمت منفی در نظر گرفته شود. با استفاده از یک مخزن به حجم ۱۶ میلی‌لیتر در سمت مثبت و یک مخزن به حجم ۸ میلی‌لیتر در سمت منفی، جریان الکتریکی با دانسیته 30 mA/cm^2 به سامانه اعمال شده و پس از طی شدن مرحله‌های نشان داده شده در شکل ۵-ب الکترولیت نهایی که قابل استفاده در آزمون‌های شارژ و تخلیه است تولید می‌شود.



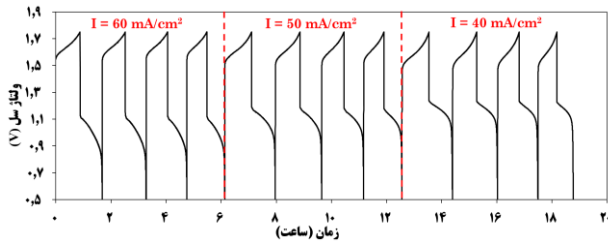
شکل ۵ - اندازه‌گیری ولتاژ سل در طی زمان و تعیین ناحیه‌های گوناگون آن با هدف الف) تعیین غلظت الکترولیت ب) آماده‌سازی الکترولیت

گوناگون سامانه باتری جریان وانادیومی به‌منظور دست‌یابی به عملکرد بهینه آن را ممکن می‌سازد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون‌های آزمایشگاهی و شبیه‌سازی‌های عددی در ادامه ارائه شده و مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است.

آزمون‌های آزمایشگاهی

تعیین غلظت و آماده‌سازی الکترولیت

غلظت الکترولیت تعیین‌کننده مقدار گونه‌های وانادیوم فعال درون سامانه است. بنابراین نقش مستقیمی در تحلیل عملکرد سامانه ایفا می‌کند. تعیین غلظت سولفوریک اسید درون الکترولیت به دلیل استفاده از H_2SO_4 با درصد خلوص ۹۸٪ به‌سادگی امکان‌پذیر است اما وانادیل سولفات یک پودر آبپوشی شده به فرمول شیمیایی $VOSO_4 \cdot xH_2O$ است که تعداد مولکول‌های آبپوشی شده آن نامشخص است. به همین دلیل تعیین غلظت وانادیوم موجود در الکترولیت نیازمند انجام آزمون‌های تکمیلی است. هرچند با استفاده از آزمون‌های دیگری همچون آزمون ICP و یا استفاده از مقدار اختلاف وزن پودر وانادیل سولفات در شرایط خشک و مرطوب می‌توان تعداد مولکول‌های آبپوشی شده آن را تعیین کرد اما انجام این آزمون‌ها به دلیل‌های بسیاری همچون خطاهای دستگاهی و یا



شکل ۷ - بررسی عملکرد سیکلی سامانه در شرایط عملیاتی مطابق جدول ۳

به دست آمده راندمان کولنی سامانه مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. نتیجه‌ها دوازده سیکل شارژ و تخلیه باتری جریانی وانادیومی در شکل ۷ نشان داده شده است.

یکی از پارامترهای مهم به منظور بررسی عملکرد یک باتری، راندمان آن است. مطابق تعریف اساسی راندمان، می‌توان آن را به صورت نسبت عملکرد دریافتی به هزینه کرد مصرفی تعریف کرد. در زمینه باتری‌ها عملکرد دریافتی باتری در حالت تخلیه و هزینه کرد مصرفی آن در زمان شارژ باتری است. بر این اساس راندمان کولنی برابر نسبت ظرفیت تخلیه باتری به ظرفیت شارژ باتری، راندمان ولتاژ برابر نسبت ولتاژ متوسط تخلیه باتری به ولتاژ متوسط شارژ باتری و راندمان انرژی نیز برابر نسبت انرژی تخلیه باتری به انرژی شارژ باتری است. محاسبه مقادیر گوناگون راندمان بر اساس معادله‌های (۱۸) تا (۲۰) انجام خواهد شد [۱۳].

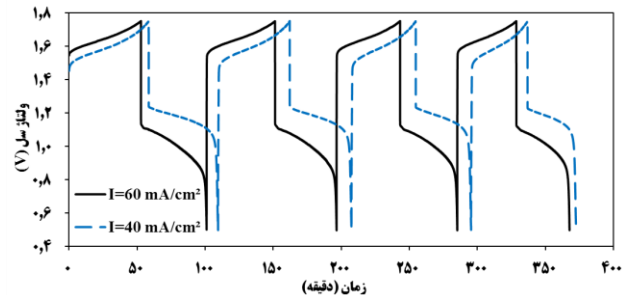
$$CE = \frac{\int_{\text{discharge}} I_{\text{discharge}} dt}{\int_{\text{charge}} I_{\text{charge}} dt} \quad (18)$$

$$VE = \frac{\int_{\text{discharge}} V_{\text{discharge}} dt}{\int_{\text{charge}} V_{\text{charge}} dt} \quad (19)$$

$$EE = \frac{\int_{\text{discharge}} I_{\text{discharge}} V_{\text{discharge}} dt}{\int_{\text{charge}} I_{\text{charge}} V_{\text{charge}} dt} \quad (20)$$

در این معادله CE راندمان کولنی، VE راندمان ولتاژ، EE راندمان انرژی، t زمان، V ولتاژ و I جریان الکتریکی سامانه است.

بر اساس عملکرد سیکلی باتری، راندمان کولنی، راندمان ولتاژ و راندمان انرژی سامانه مطابق شکل ۸ به دست آمده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود. با افزایش دانسیته جریان سامانه، راندمان کولنی نیز افزایش یافته است به طوری که متوسط راندمان کولنی سامانه در دانسیته‌های جریان 40 mA/cm^2 ،



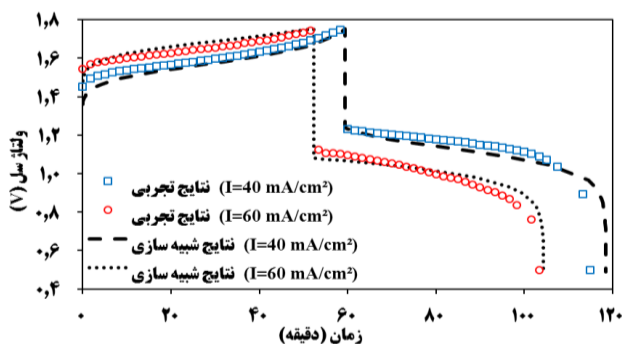
شکل ۶ - مقایسه عملکرد چهار سیکل شارژ و تخلیه سامانه در مقادیر گوناگون دانسیته جریان و در شرایط عملیاتی مطابق جدول ۳

مطابق این آماده‌سازی، در سمت مثبت به طور پیوسته گونه V^{4+} به V^{5+} تبدیل می‌شود اما در سمت منفی نخست گونه V^{4+} به V^{3+} تبدیل شده و پس از آن گونه V^{3+} به V^{2+} تبدیل می‌شود. در پایان فرایند ۱۶ میلی‌لیتر از گونه V^{5+} در سمت مثبت و ۸ میلی‌لیتر از گونه V^{2+} در سمت منفی موجود است که پس از تخلیه ۸ میلی‌لیتر اضافی سمت مثبت می‌تواند در آزمون‌های شارژ و تخلیه مورد استفاده قرار گیرد.

عملکرد سیکلی

عملکرد باتری‌های جریانی وانادیومی در سیکل‌های بالاتر تحت تأثیر عامل‌های گوناگونی از جمله عبور گونه‌های مختلف وانادیوم از میان غشاء، خوردگی صفحه‌های توزیع‌کننده جریان، تخریب الکتروود، تخریب غشاء و... قرار می‌گیرد. بنابراین بررسی عملکرد سامانه در سیکل‌های بالاتر، همواره و در همه پژوهش‌های انجام شده در این حوزه دارای اهمیت بوده است. به این منظور و در شکل ۶ اثر دانسیته جریان در عملکرد چهار سیکل پشت سر هم شارژ و تخلیه بررسی شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود دانسیته جریان کاری سامانه نقش مهمی در عملکرد، راندمان سامانه ایفا می‌کند به طوری که در هر چهار سیکل عملکرد، با افزایش دانسیته جریان، راندمان کولنی آن افزایش یافته است. با این وجود مشاهده می‌شود که رفتار سامانه در سیکل چهارم به یکدیگر نزدیک شده است که این موضوع به دلیل راندمان کولنی پایین‌تر سامانه در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 نسبت به دانسیته جریان 60 mA/cm^2 است.

با توجه به اهمیت بررسی عملکرد باتری‌های جریانی وانادیومی در سیکل‌های بالاتر که پیش از این به آن اشاره شد، آزمون مربوط به دوازده سیکل کاری شارژ و تخلیه باتری در سه دانسیته جریان گوناگون انجام شده است و با تعیین نتیجه‌ها و استخراج داده‌های



شکل ۹ - مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی با داده‌های تجربی به‌دست آمده برای منحنی شارژ-تخلیه در شرایط عملیاتی مطابق جدول ۳

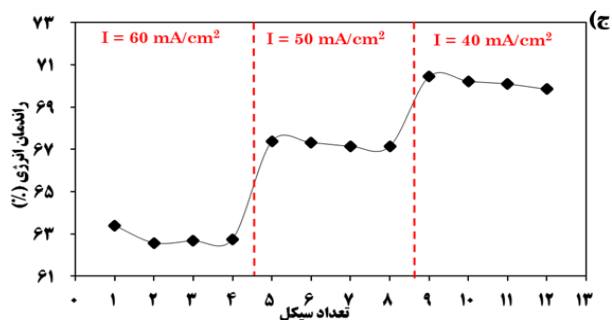
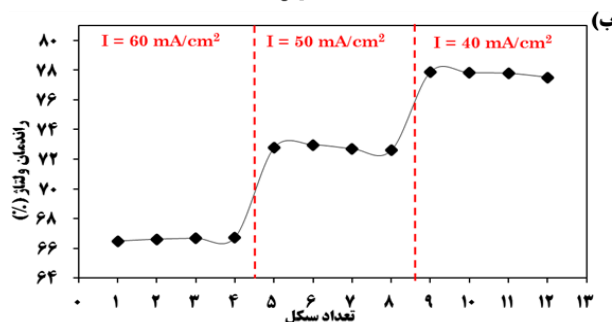
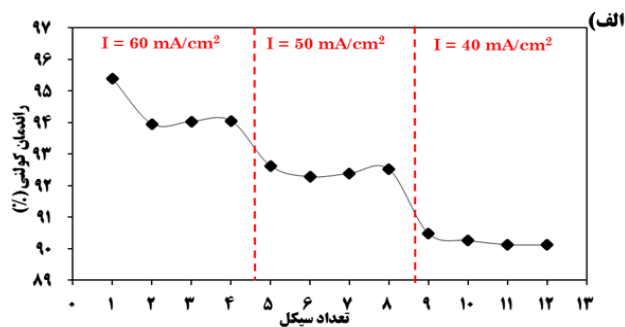
شبیه‌سازی عددی

اعتبارسنجی

بر اساس مدل ریاضی ارایه شده و پارامترها و ثوابت موجود در جدول ۴، شبیه‌سازی عددی باتری جریان‌ی وانادیومی ساخته شده در این پژوهش به انجام رسید. در قدم اول از تحلیل نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی، این نتیجه‌ها با داده‌های تجربی به‌دست آمده مقایسه شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده که در شکل ۹ ارایه شده، نشان داد که داده‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی از تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی برخوردار است به طوری که متوسط خطای نتیجه‌های به‌دست آمده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 برابر $6/16\%$ است. پس از اعتبارسنجی مدل ریاضی و شبیه‌سازی عددی می‌توان جنبه‌های گوناگون سامانه را بر اساس شبیه‌سازی انجام شده بررسی نمود.

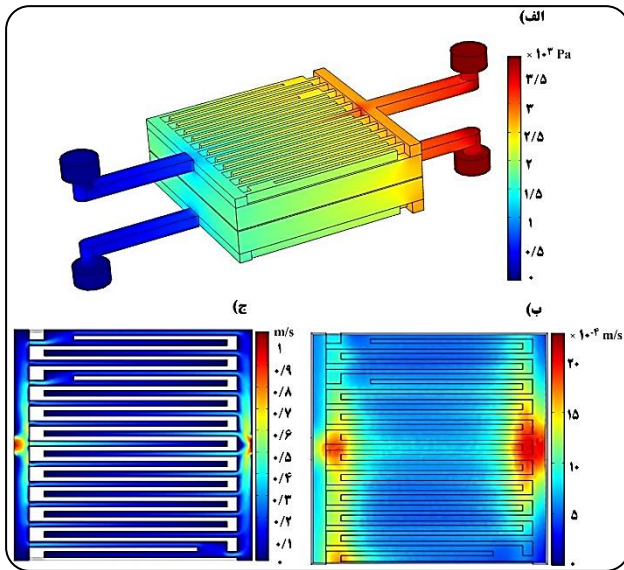
اثر غلظت الکترولیت

غلظت الکترولیت درون سامانه یکی از پارامترهای تأثیرگذار در عملکرد باتری‌های جریان‌ی وانادیومی به حساب می‌آید. بررسی منابع موجود در این حوزه نشان داد که بر اساس پارامترهای طراحی، غلظت الکترولیت در سامانه‌های آزمایشگاهی، نیمه صنعتی و یا صنعتی باتری جریان‌ی وانادیومی به طور معمول مقداری بین ۱ تا ۲ مولار انتخاب می‌شود. با این وجود در بیش تر مطالعه‌های انجام شده غلظت الکترولیت بیش تر از $1/6$ مولار انتخاب نشده است و تنها در تعداد معدودی از مطالعه‌های انجام شده غلظتی بین $1/6$ تا ۲ مولار به چشم می‌خورد [۳۰]. به منظور بررسی اثر غلظت، چهار مقدار 1 mol/L ، $1/2 \text{ mol/L}$ ، $1/4 \text{ mol/L}$ و $1/6 \text{ mol/L}$ به عنوان غلظت‌های اولیه الکترولیت در نظر گرفته شده و بر این اساس عملکرد سامانه بررسی شده است. در شکل ۱۰ اثر غلظت الکترولیت



شکل ۸ - بررسی الف) راندمان کولنی ب) راندمان ولتاژ ج) راندمان انرژی سامانه در سیکل‌های متوالی شارژ و تخلیه در شرایط عملیاتی مطابق جدول ۳

50 mA/cm^2 و 60 mA/cm^2 به ترتیب برابر $90/25\%$ ، $92/45\%$ و $94/35\%$ بوده است. در زمینه علت این موضوع می‌توان گفت که به دلیل این که در دانسیته جریان‌های پایین، زمان بیش تری برای تخلیه صرف می‌شود، بنابراین فرصت تخلیه خودبه‌خودی برای گونه‌های وانادیوم به‌ویژه گونه V^{2+} بیش تر خواهد بود که این موضوع موجب کاهش راندمان کولنی می‌شود. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۸ با افزایش دانسیته جریان، راندمان ولتاژ سامانه کاهش یافته است. دلیل این موضوع را می‌توان مقاومت اهمی بالاتر سامانه در دانسیته‌های جریان بالاتر دانست. بر اساس معادله‌های (۱۸) تا (۲۰) راندمان انرژی سامانه برابر حاصل ضرب راندمان کولنی در راندمان ولتاژ است و بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده مقدار آن با افزایش دانسیته جریان کاهش یافته است.

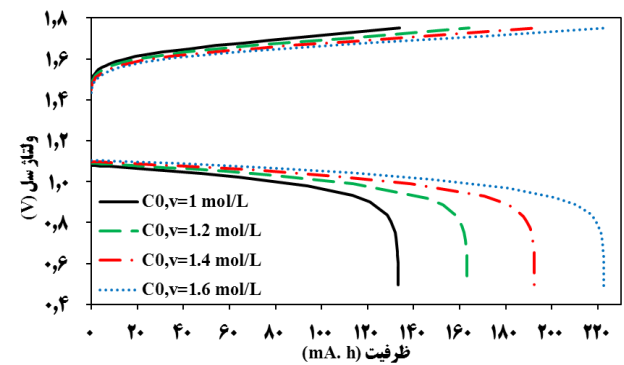


شکل ۱۱ - هیدرودینامیک الکترولیت درون سل الف) توزیع فشار (ب) توزیع سرعت درون الکترود ج) توزیع سرعت درون کانال‌های جریان

جریانی وانادیومی، دارای افت فشاری در حدود $6000-7000$ Pa می‌باشند [۳۱]. این موضوع نشان می‌دهد که سل طراحی شده دارای افت فشار به نسبت پایینی بوده که خود باعث پایین بودن توان پمپاژ مورد نیاز و در نتیجه بهره‌وری اقتصادی بالاتر خواهد بود. در زمینه توزیع فشار به دست آمده شایان ذکر است که جریان الکترولیت در ورودی به کانال‌های عبور جریان دارای بالاترین میزان فشار است. در شکل ۱۱-ب و شکل ۱۱-ج توزیع سرعت الکترولیت در الکترود و کانال‌های عبور جریان نشان داده شده است. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، متوسط سرعت الکترولیت درون الکترود برابر 0.13 cm/s و درون کانال‌های عبور جریان برابر 10.87 cm/s است. متوسط سرعت الکترولیت درون کانال‌های عبور جریان به تقریب 10 برابر متوسط سرعت الکترولیت درون الکترود است که این موضوع را می‌توان به دلیل برقراری جریان الکترولیت درون محیط متخلخل الکترود دانست. نکته قابل توجه دیگر در زمینه توزیع سرعت به دست آمده، بالاتر بودن مقدار سرعت الکترولیت در سمت ورودی و خروجی سل است. توزیع سرعت الکترولیت در میانه‌های سل به تقریب یکنواخت بوده که این موضوع از لحاظ سینتیکی منجر به عملکرد مناسب‌تر سامانه خواهد شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش ساخت، توسعه و شبیه‌سازی عددی نمونه آزمایشگاهی باتری جریانی اکسایشی کاهشی وانادیومی باهدف



شکل ۱۰ - ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی سامانه به ازای مقادیرهای گوناگون غلظت الکترولیت در دانسیته جریان $i=60$ mA/cm² و سایر شرایط عملیاتی مطابق جدول ۳

بر ظرفیت سامانه نشان داده شده است. ظرفیت باتری پارامتری بسیار مهم و تأثیرگذار در تحلیل، بررسی و انتخاب سامانه با شرایط عملیاتی بهینه است. همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشخص است، در غلظت‌های ۱، $1/2$ ، $1/4$ و $1/6$ مولار الکترولیت، ظرفیت باتری به ترتیب برابر 133 mA.h، 163 mA.h، 192 mA.h و 223 mA.h است. در این خصوص می‌توان گفت که در غلظت‌های بالاتر الکترولیت ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی بیشتر خواهد بود که این موضوع به دلیل افزایش گونه‌های وانادیوم فعال در واکنش‌های الکترودشیمیایی است. قابلیت افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی بدون تغییر در هیچ‌یک از اجزا و یا ساختارهای سامانه و تنها با افزایش غلظت الکترولیت مزیتی بسیار برجسته برای باتری‌های جریانی وانادیومی باهدف ذخیره‌سازی بزرگ مقیاس انرژی به شمار می‌آید. هرچند شایان ذکر است که با توجه به مشکلات مربوط به حلالیت و تشکیل رسوب، لازم است که در زمینه کار کردن سامانه در غلظت‌های بالای الکترولیت احتیاط لازم مدنظر قرار گیرد.

بررسی هیدرودینامیک سل

هیدرودینامیک سل با تأثیر مستقیم بر توان پمپاژ مورد نیاز و سینتیک واکنش‌های الکترودشیمیایی نقش مهمی در عملکرد فنی و بهره‌وری اقتصادی سامانه دارد. به همین دلیل بررسی هیدرودینامیک سل در شدت جریان الکترولیت برابر 40 mL/min در این قسمت مورد توجه قرار گرفته است. در شکل ۱۱-الف توزیع فشار الکترولیت درون سامانه نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، افت فشار سل طراحی شده برابر 2400 Pa است. بررسی منابع موجود نشان می‌دهد که نمونه سل‌های آزمایشگاهی باتری

الکترولیت در ورودی به کانال‌های عبور جریان دارای بالاترین میزان فشار و در هر دو سمت ورودی و خروجی دارای بالاترین مقدار سرعت است. توزیع سرعت الکترولیت در میانه‌های سل به تقریب یکنواخت بوده که این موضوع از لحاظ سینتیکی منجر به عملکرد مناسب‌تر سامانه خواهد شد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش به‌عنوان بخشی از پروژه ۹۸۰۱۸۷۹۶ به انجام رسیده است. نگارندگان بر خود لازم می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) به‌واسطه همکاری ارزشمند و حمایت مالی این پژوهش اعلام نمایند.

نمادها

a	سطح ویژه الکترو، 1/m
C	غلظت، mol/L
d _f	میانگین قطر رشته‌های الکترو، m
D	ضریب نفوذ، m ² /s
E	ولتاژ سل، V
E ₀	ولتاژ تعادلی، V
F	ثابت فارادی، C/mol
i	دانشیته جریان، mA/cm ²
i ₀	دانشیته جریان تبادل، mA/cm ²
I	جریان الکتریکی، mA
k	ثابت سینتیکی واکنش، m/s
\vec{N}	شار مولی، mol/m ³ s
p	فشار، Pa
R	ثابت جهانی گازها، J/mol K
S	منبع/مصرف، mol/m ³ s
t	زمان، s
T	دما، K
\vec{u}	سرعت، m/s
v	حجم مخزن الکترولیت، mL
z	والانس یون، -
α	ضریب انتقال، -
ϵ	تخلخل، -
η	اضافه پتانسیل، V
μ	گرانروی دینامیک الکترولیت، kg/m s

دستیابی به دانش فنی این سامانه به انجام رسید. در در ابتدای این پژوهش ساختار سل الکتروشیمیایی طراحی شده معرفی شد و روش انتخاب مواد و آماده‌سازی اولیه و راه‌اندازی باتری جریان و آنادیومی شرح داده شد. به دنبال آن مدل ریاضی حاکم بر هیدرودینامیک و سینتیک این سامانه ارایه شد. پس از راه‌اندازی ستاپ آزمایشگاهی و دستیابی به مدل ریاضی، عملکرد سیکلی سامانه، راندمان سامانه، اثر دانسیته جریان، اثر غلظت الکترولیت، توزیع فشار و توزیع سرعت الکترولیت بررسی و تحلیل شد. بر اساس عملکرد سیکلی باتری، با افزایش دانسیته جریان سامانه، راندمان کولنی نیز افزایش یافته است به طوری که متوسط راندمان کولنی سامانه در دانسیته‌های جریان ۴۰ mA/cm²، ۵۰ mA/cm² و ۶۰ mA/cm² به ترتیب برابر ۹۰/۲۵٪، ۹۲/۴۵٪، و ۹۴/۳۵٪ به دست آمد. اعتبارسنجی مدل ریاضی ارایه‌شده نشان داد که داده‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی از تطابق خوبی با داده‌های تجربی برخوردار است به طوری که متوسط خطای نتیجه‌های به‌دست‌آمده در دانسیته جریان ۴۰ mA/cm² برابر ۳/۶۹٪ و در دانسیته جریان ۶۰ mA/cm² برابر ۶/۱۶٪ بود. بررسی اثر غلظت الکترولیت بر عملکرد سامانه نشان داد که در غلظت ۱ mol/L ظرفیت باتری برابر ۱۳۳ mA.h و در غلظت ۱/۶ mol/L ظرفیت باتری برابر ۲۲۳ mA.h است. بنابراین در غلظت‌های بالاتر الکترولیت ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی بیش‌تر خواهد بود که این موضوع به دلیل افزایش گونه‌های و آنادیوم فعال در واکنش‌های الکتروشیمیایی است. قابلیت افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی بدون تغییر در هیچ‌یک از اجزا و یا ساختارهای سامانه و تنها با افزایش غلظت الکترولیت نشان‌دهنده مزیتی بسیار برجسته برای باتری‌های جریانی و آنادیومی باهدف ذخیره‌سازی بزرگ‌مقیاس انرژی به شمار می‌آید. بررسی‌های هیدرودینامیکی انجام‌شده نشان داد که افت فشار سل طراحی‌شده برابر ۲۴۰۰ Pa، متوسط سرعت الکترولیت درون الکتروود برابر ۰/۱۳ cm/s و متوسط سرعت الکترولیت درون کانال‌های عبور جریان برابر ۱۰/۸۷ cm/s است. در این خصوص می‌توان گفت که سل طراحی‌شده دارای افت فشار به نسبت پایینی بوده که خود باعث پایین بودن توان پمپاژ موردنیاز و در نتیجه بهره‌وری اقتصادی بالاتر خواهد بود. همچنین متوسط سرعت الکترولیت درون کانال‌های عبور جریان به تقریب ۱۰ برابر متوسط سرعت الکترولیت درون الکتروود است که این موضوع را می‌توان به دلیل برقراری جریان الکترولیت درون محیط متخلخل الکتروود دانست. در زمینه هیدرودینامیک سل الکتروشیمیایی شایان ذکر است که جریان

0	مقدار اولیه یا تعادلی	ρ	دانسیتته الکترولیت، kg/m^3
-	خاصیت آندی	σ	هدایت الکتریکی، S/m
+	خاصیت کاتدی	ω	شدت جریان حجمی الکترولیت، m^3/s
e	مقدار مربوط به الکتروود	e	مقدار مربوط به الکتروود
eff	مقدار مؤثر	eq	مقدار تعادلی
in	مقدار ورودی	i	گونه موجود در سامانه
m	مقدار مربوط به غشاء	in	مقدار ورودی
out	مقدار خروجی	l	خاصیت مایع یا یونی
s	مقدار سطحی	m	مقدار مربوط به غشاء
0	پارامتر استاندارد	neg	مقدار مربوط به سمت منفی
*	خاصیت توده الکترولیت	out	مقدار خروجی
		pos	مقدار مربوط به سمت مثبت
		s	خاصیت جامد یا الکتریکی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰

مراجع

- [1] Deane P., Gallachóir B.Ó., [Pumped Hydro Energy Storage](#), *Handb. Clean Energy Syst*, 1–16 (2015).
- [2] Greenblatt J.B., Succar S., Denkenberger D.C., Williams R.H., Socolow R.H., [Baseload Wind Energy: Modeling the Competition between Gas Turbines and Compressed Air Energy Storage for Supplemental Generation](#), *Energy Policy*, **35**: 1474–1492 (2007).
- [3] Bolund B., Bernhoff H., Leijon M., [Flywheel Energy and Power Storage Systems](#), *Renew. Sustain. Energy Rev*, **11**: 235–258 (2007).
- [4] Saleem A.M., Desmaris V., Enoksson P., [Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors](#), *J. Nanomater*, **2016**: 1537269 (2016).
- [5] Zhang H., Li X., Zhang J., ["Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications"](#), *CRC Press* (2017).
- [6] Menictas C., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M., [Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications](#), *Elsevier* (2014).
- [7] Faisal M., Hannan M.A., Ker P.J., Hussain A., Mansor M.B., Blaabjerg F., [Review of Energy Storage System Technologies in Microgrid Applications: Issues and Challenges](#), *IEEE Access*, **6**: 35143–35164 (2018).
- [8] Alotto P., Guarnieri M., Moro F., [Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review](#), *Renew. Sustain. Energy Rev*, **29**: 325–335 (2014).
- [9] Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M. H., Hajimolana S. A., Mjalli F.S., Saleem M., [Progress in Flow Battery Research and Development](#), *J. Electrochem. Soc*, **158**: R55 (2011).
- [10] Gür M.T., [Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage](#), *Energy Environ. Sci.*, **11**: 3055 (2018).

- [11] Nadeem F., Hussain S.M. S., Tiwari P.K., Goswami A.K., Ustun T.S., [Comparative Review of Energy Storage Systems, their Roles, and Impacts on Future Power Systems](#), *IEEE Access*, **7**: 4555–4585 (2019).
- [12] Braff W.A., Bazant M.Z., Buie C.R., [Membrane-Less Hydrogen Bromine Laminar Flow Battery](#), *Nature Communications*, **4**: 2346 (2013).
- [13] Kim S., [Vanadium Redox Flow Batteries: Electrochemical Engineering](#). in *Energy Storage Devices*, *IntechOpen* (2019).
- [14] Liu Q.H., Grim G.M., Papandrew A.B., Turhan A., Zawodzinski T.A., Mench M.M., [High Performance Vanadium Redox Flow Batteries with Optimized Electrode Configuration and Membrane Selection](#), *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A1246–A1252 (2012).
- [15] Jiang B., Wu L., Yu L., Qiu X., Xi J., [A Comparative Study of Nafion Series Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries](#), *J. Memb. Sci.*, **510**: 18–26 (2016).
- [16] Park S.K., Shim J., Yang J.H., Jin C.S., Lee B.S., Lee Y.S., Shin K.H., Jeon J.D., [The Influence of Compressed Carbon Felt Electrodes on the Performance of a Vanadium Redox Flow Battery](#), *Electrochim. Acta*, **116**: 447–452 (2014).
- [17] Shah A.A., Watt-Smith M.J., Walsh F.C., [A Dynamic Performance Model for Redox-Flow Batteries Involving Soluble Species](#), *Electrochim. Acta*, **53**: 8087–8100 (2008).
- [18] Knehr K.W., Agar E., Dennison C.R., Kalidindi A.R., Kumbur E.C., [A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane](#), *J. Electrochem. Soc.*, **159**: A1446–A1459 (2012).
- [19] Monteiro R., Leirós J., Boaventura M., Mendes A., [Insights into All-Vanadium Redox Flow Battery: A Case Study on Components and Operational Conditions](#), *Electrochim. Acta*, **267**: 80–93 (2018).
- [20] Bagher M., Mohammadi F., Hooshyari K., [Effect of Deep Eutectic Solvents Hydrogen Bond Acceptor on the Anhydrous Proton Conductivity of Nafion Membrane for Fuel Cell Applications](#), *J. Memb. Sci.*, **605**: 118116 (2020).
- [21] Bard A.J., Faulkner L.R., [Fundamentals and Applications: Electrochemical Methods](#), *Electrochem. Methods*, **2**: 482 (2001).
- [22] Yamamura T., Watanabe N., Yano T., Shiokawa Y., [Electron-Transfer Kinetics of \$\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}\$, \$\text{NpO}^{2+}/\text{NpO}_2^{2+}\$, \$\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}\$, and \$\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}\$ at Carbon Electrodes](#), *J. Electrochem. Soc.*, **152**: A830 (2005).
- [23] Newman J., Thomas-Alyea E.K., ["Electrochemical Systems"](#), *John Wiley & Sons*. (2004).
- [24] Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E., [Relationship between Ionic Conductivity of Perfluorinated Ionomeric Membranes and Nonaqueous Solvent Properties](#), *J. Memb. Sci.*, **184**: 257–273 (2001).
- [25] Sel O., To Thi Kim L., Debiemme-Chouvy C., Gabrielli C., Laberty-Robert C., Perrot H., [Determination of the Diffusion Coefficient of Protons in Nafion Thin Films by ac-Electrogravimetry](#), *Langmuir*, **29**: 13655–13660 (2013).

- [26] Brown, J. C., [Determination of the Exposed Specific Surface of Pulp Fibers from Air Permeability Measurements](#), *Tappi*, **33**: 130–137 (1950).
- [27] Shi Y., Eze C., Xiong B., He W., Zhang H., Lim T.M., Ukil A., Zhao J., [Recent Development of Membrane for Vanadium Redox Flow Battery Applications: A Review](#), *Appl. Energy*, **238**: 202–224 (2019).
- [28] Yin C., Gao Y., Guo S., Tang H., [A Coupled Three Dimensional Model of Vanadium Redox Flow Battery for Flow Field Designs](#), *Energy*, **74**: 886–895 (2014).
- [29] Parsons R., [Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions](#), *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*, **13**: 471 (1967).
- [30] Leung P., Li X., De León C.P., Berlouis L., Low C.J., Walsh F.C., [Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and their Applications in Energy Storage](#), *Rsc Adv*, **2**: 10125–10156 (2012).
- [31] Maurya S., Nguyen P.T., Kim Y.S., Kang Q., Mukundan R., [Effect of Flow Field Geometry on Operating Current Density, Capacity and Performance of Vanadium Redox Flow Battery](#), *J. Power Sources*, **404**: 20–27 (2018).