

The Role and Characteristics of the Polymeric Membrane in Vanadium Redox Flow Battery: A Review

Maryam Mohammadi, Shahram Mehdipour-Ataei*

Faculty of Polymer Science, Department of Polyurethane and Advanced Materials,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 24 November 2022, accepted: 25 February 2023

ABSTRACT

The global problem of air pollution and its consequences, as well as the reduction of fossil fuel reserves, have created the need to use alternative energy sources. Therefore, it is necessary to create and develop the required infrastructure of renewable resources in the production of clean energy. In addition, the use of renewable energy sources is essential at all times to replace non-renewable sources continuously. The storage of renewable energy, especially on a large scale, is the requirement of this goal. Batteries are one of the most potential technologies for this purpose. Currently, lithium ion and flow batteries are the focus of studies for development and commercialization compared to other types of batteries. Flow batteries, especially vanadium type, are more capable of improving components and commercialization for large scale due to the availability of vanadium elements in nature, elimination of the ignition, and cost reduction compared to lithium batteries. One of the main challenges in this type of battery is the development of a high-performance membrane with low cost. Therefore, the description of performance and components of this type of battery, including the role of polymer membrane and characteristics, can create a perspective for its development and commercialization. To this end, in the present paper, the overall structure, performance, and constituent components of this type of battery have been introduced, focusing on the role of polymer membrane and its characteristics as the key component of its technology. Additionally, in each section, recent results reported by the researchers have been presented in brief. Finally, according to the literature survey, the future perspective, and remaining challenges for the development of this technology are mentioned.

Keywords:

battery,
vanadium redox flow battery,
polymeric membrane,
ion exchange membrane,
nanofiltration membrane

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: s.mehdipour@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammadi M., Mehdipour-Ataei S., The Role and Characteristics of the Polymeric Membrane in Vanadium Redox Flow Battery: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 411-434, 2023.

مروری بر نقش و مشخصه‌های غشای پلیمری در باتری جریان اکسایش-کاهش و انادیمی

مریم محمدی، شهرام مهدی پور عطائی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه پلی‌یورتان و مواد پیشرفته،
صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۱/۹/۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۶

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۵،

صفحه ۴۳۴-۴۱۱، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3272.2193

چکیده

معضل جهانی آلودگی هوا و آثار ناشی از آن و نیز کاهش ذخیره سوخت‌های فسیلی نیاز به استفاده از منابع انرژی جایگزین را به وجود آورده است. بنابراین، ایجاد و توسعه زیرساخت‌های لازم برای استفاده از منابع تجدیدپذیر در تولید انرژی پاک ضروری است. افزون بر این، امکان استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر در تمام اوقات روز و سال، شرط لازم برای جایگزینی آن‌ها با منابع تجدیدناپذیر است. لازمه این اقدام، ذخیره انرژی حاصل از منابع تجدیدپذیر به‌ویژه در مقیاس گسترده است. باتری‌ها به‌عنوان یکی از فناوری‌های کاربردی بدین منظور هستند. تاکنون تمرکز مطالعات بر دو نوع باتری لیتیومی و جریان‌ی نسبت به سایر انواع باتری‌ها برای توسعه و تجاری‌سازی بوده است. باتری‌های جریان‌ی به‌ویژه از نوع وانادیمی به‌دلیل در دسترس بودن عنصر وانادیم در طبیعت، حذف معضل آتش‌گیری و نیز کاهش هزینه، در مقایسه با باتری لیتیومی قابلیت بیشتری برای تجاری‌سازی و بهبود اجزا به‌ویژه در مقیاس گسترده دارند. یکی از چالش‌های اصلی در این نوع باتری‌ها تهیه غشای کارآمد با هزینه کم است. بنابراین، تشریح کارایی و اجزای این باتری و معرفی نقش و خواص غشای پلیمری در آن می‌تواند چشم‌اندازی در توسعه این فناوری ایجاد کند. بدین منظور در مقاله پیش‌رو، ساختار، نحوه عملکرد و اجزای سازنده این نوع باتری با تمرکز بیشتر بر غشای پلیمری شامل نقش و خواص آن به‌عنوان کانون این فناوری معرفی شده است. همچنین در هر بخش سعی شده است، تازه‌ترین بررسی‌ها و نتایج گزارش شده توسط پژوهشگران به‌طور خلاصه عنوان شود. در نهایت، چشم‌انداز آتی و چالش‌های پیش رو برای توسعه این فناوری بر اساس مطالعات انجام‌شده بیان شده است.

واژه‌های کلیدی

باتری،

باتری جریان‌ی اکسایش-کاهش

وانادیمی،

غشای پلیمری،

غشای تبادل یون،

غشای نانوصافشی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
s.mehdipour@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۴۱۳
۲- باتری‌های جریان‌ی وانادیمی، مزایا و معایب.....	۴۱۳
۳- اجزای سامانه و سازوکار عملکردی.....	۴۱۴
۱-۳ الکترولیت.....	۴۱۵
۲-۳ الکترودها.....	۴۱۶
۳-۲-۱ تولید گاز.....	۴۱۶
۳-۳ درزبند.....	۴۱۷
۳-۳-۴ جمع‌کننده جریان.....	۴۱۷
۳-۳-۵ صفحه‌های دوقطبی.....	۴۱۷
۳-۳-۶ پمپ‌ها و جریان الکترولیت.....	۴۱۷
۳-۳-۷ تانک‌ها.....	۴۱۷
۳-۳-۸ غشای پلیمری.....	۴۱۸
۴- خواص غشا.....	۴۲۰
۴-۱ ظرفیت تبادل یون.....	۴۲۰
۴-۲ تورم در آب، جذب و انتقال آب.....	۴۲۰
۴-۳ مقاومت سطحی و رسانندگی پروتون.....	۴۲۲
۴-۴ عبور وانادیم.....	۴۲۳
۴-۵ گزینش پذیری یون.....	۴۲۴
۴-۶ خواص انتقال.....	۴۲۴
۴-۶-۱ سازوکار انتقال آب و پروتون.....	۴۲۵
۴-۶-۲ پایداری شیمیایی.....	۴۲۵
۴-۸ عملکرد پیل.....	۴۲۵
۴-۹ جرم‌گرفتنگی غشا.....	۴۲۶
۴-۱۰ اثر فرایند بر خواص غشا.....	۴۲۸
۵- نتیجه‌گیری.....	۴۲۸
۶- مراجع.....	۴۲۸

۱- مقدمه

در حال حاضر تقریباً ۸۷٪ از انرژی جهان از سوخت‌های فسیلی و ۱۳٪ آن از منابع تجدیدپذیر تأمین می‌شود. با توسعه فناوری و افزایش جمعیت، سالانه تقریباً ۰/۹٪ افزایش درخواست انرژی پیش‌بینی شده است. از این‌رو، اثر گازهای گلخانه‌ای بر تغییرات آب‌وهوایی و محیط‌زیست پژوهشگران را به سمت پژوهش و توسعه برای جایگزین کردن سوخت‌های فسیلی با منابع تجدیدپذیر هدایت داده است. مدیریت تولید و ذخیره انرژی لازمه رفع چالش‌های مربوط به انرژی و جایگزینی سوخت‌های فسیلی با انرژی‌های پاک است. روش‌های متعدد مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و گرمایی برای ذخیره انرژی توسعه یافته است. با وجود سامانه‌هایی در مقیاس تجاری، هنوز روشی موجود نیست که تمام الزام‌ها را رفع کند. بنابراین،

با در نظر داشتن قابلیت توسعه مقیاس، توان، زمان پاسخ سریع، ظرفیت ذخیره زیاد، هزینه کم، بازده زیاد، عمر طولانی و اثرهای زیست‌محیطی کم که در طراحی و انتخاب فناوری ذخیره انرژی برتر باید به آن توجه شود، باتری‌ها به‌عنوان گزینه‌های مناسب برای برآوردن این الزام می‌توانند در نظر گرفته شوند. باتری‌ها، وسایل الکتروشیمیایی هستند که بر اساس تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی کار می‌کنند و قابلیت ذخیره انرژی برای کاربردهای قابل حمل و ساده تا نیروگاه کوچک را دارند. باتری‌های جریان‌ی اکسایش-کاهش وانادیمی (vanadium redox flow battery, VRFB) که از نوع باتری‌های پیل ثانویه با قابلیت پُرسدن دوباره بوده، با حذف موانع موجود در فناوری‌های رایج و به‌ویژه سایر انواع باتری‌ها چشم‌انداز پیش‌رو برای ذخیره انرژی به‌ویژه در مقیاس عظیم هستند. تا به امروز این نوع باتری‌ها به‌طور عمده در آلمان، ایتالیا و آمریکا بررسی شده‌اند و تطبیق‌پذیری آن‌ها با سامانه‌های تجدیدپذیر از جمله فوتوولتایی و توان بادی به‌منظور افزایش تولید الکتروسیسته تأیید شده است. مشکل عمده این فناوری تهیه غشای پلیمری با گزینش‌پذیری زیاد، پایداری شیمیایی و در نتیجه طول عمر زیاد و هزینه کم است. غشاهای استفاده‌شده در این سامانه‌ها اغلب از سایر فناوری‌ها اقتباس شده‌اند و بسیار پرهزینه هستند [۵-۱]. بنابراین، تهیه و معرفی غشایی با عملکرد مناسب در این نوع باتری شایان توجه خواهد بود.

بر همین اساس در مقاله پیش‌رو ساختار، عملکرد و اجزای سازنده این نوع باتری و شرح نقش غشای پلیمری معرفی شده‌اند. در هر بخش افزون بر معرفی مقدماتی، مطالعات اخیر و چالش‌ها در آن حوزه نیز مرور شده است. سپس، غشای پلیمری به‌عنوان کانون عملکردی در این فناوری بحث شده است. بدین منظور، نحوه عملکرد غشای پلیمری، انواع غشاها و ساختار پلیمرهای استفاده‌شده برای ساخت غشا، خواص غشا، ضعف‌ها و چالش‌های پیش‌رو در این بخش نیز بررسی شده‌اند. بنابراین با توجه به تعداد کم مقالات مروری در این زمینه، مطالعه مطالب پیش رو اطلاعات مفیدی در این زمینه در اختیار قرار خواهد داد. همچنین می‌توان بیان کرد، مطالعه مقاله حاضر، مجموعه‌ای از مفاهیم و بررسی‌های اخیر درباره اجزای این فناوری را با بحث درباره غشای پلیمری ارائه می‌دهد که کمتر در منابع گزارش شده است.

۲- باتری‌های جریان‌ی وانادیمی، مزایا و معایب

اولین بار Walthor Kangro در دانشگاه Braunschweig امکان

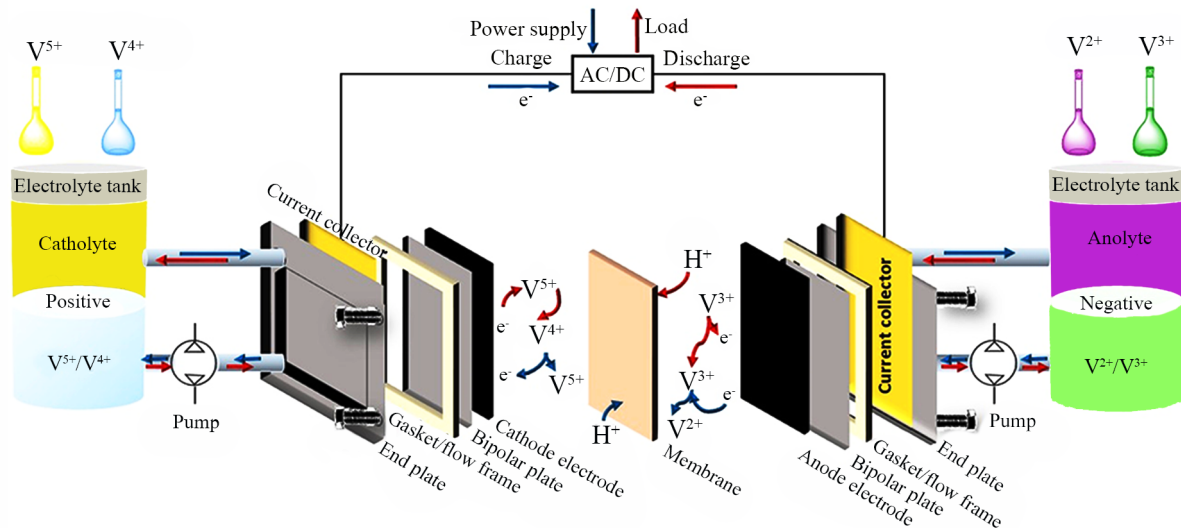
دیگر معایب این نوع باتری‌هاست [۱]. نکته شایان توجه در این نوع باتری‌ها، کاهش ۳۵٪ هزینه تمدید واحد باتری پس از ۲۰ سال است. دلیل این موضوع حذف هزینه مربوط به الکترولیت است که به‌طور کامل قابل بازیابی است. بنابراین، تنها هزینه‌های مربوط به الکتروود و غشا باید در نظر گرفته شود. این برتری بزرگ برای تجاری‌سازی این فناوری به‌ویژه در مقیاس بزرگ و در مقایسه با سایر سامانه‌های تولید و ذخیره انرژی است [۱، ۲، ۶، ۹]. بنابراین، توسعه و معرفی غشای کارآمد و با هزینه کم برای کاربرد در این نوع باتری مورد توجه خواهد بود.

۳- اجزای سامانه و سازوکار عملکردی

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، اجزای اصلی باتری جریانی اکسایش-کاهش وانادیمی با غشای پلیمری شامل مجموعه پیل (متشکل از غشا، الکترودهای آند و کاتد، صفحه دوقطبی، درزبند و صفحه انتهایی جمع‌کننده جریان)، تانک‌ها و پمپ‌ها هستند [۲، ۶]. الکترولیت دارای محلول‌های وانادیم در سولفوریک اسید در هر دو سمت آند و کاتد است و افزایش ظرفیت با اضافه کردن محلول در تانک بزرگ‌تر انجام می‌شود. توان خروجی با افزودن تعداد و اندازه پیل‌ها قابل افزایش است. با تغییر وضعیت اکسایشی یون وانادیم بین چهار حالت V^{2+} ، V^{3+} ، V^{4+} و V^{5+} که در شکل ۱ نیز نشان داده شده است، انرژی شیمیایی ذخیره شده (فرایند پُرشدن) یا به‌صورت الکترونیسته آزاد می‌شود (فرایند خالی شدن یا تخلیه). واحد تبدیل الکتروشیمیایی یعنی پیل شامل غشایی است که برای جدا کردن الکتروود مثبت و منفی و اجزای الکترولیت میان دو الکتروود بر پایه الیاف کربن متخلخل قرار گرفته است. بدین ترتیب دو نیم پیل با یک غشا جدا می‌شوند که امکان تبادل گزینشی یون را فراهم می‌کند. عبور وانادیم از غشا و در نتیجه از یک سمت به سمت دیگر باتری (آندی و کاتدی) موجب تخلیه خودبه‌خود، کاهش بازده و ظرفیت می‌شود. همچنین، انتقال مازاد آب از یک سمت به سمت دیگر باتری موجب برهم خوردن توازن در دو سمت الکترولیت و در نتیجه کاهش عملکرد باتری می‌شود. در نتیجه، نقش غشای پلیمری در عملکرد این نوع باتری بدین ترتیب قابل درک است که در ادامه این موضوعات با جزئیات بیشتر بحث شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، حرکت الکترون‌ها موجب تغییر رنگ الکترولیت‌ها می‌شود. حین پُرشدن باتری، الکترون‌ها به‌کمک صفحه‌های دوقطبی از سمت مثبت به منفی حرکت داده می‌شوند که موجب نفوذ یون‌های هیدروژن از غشا به

ذخیره انرژی با استفاده از جفت‌های اکسایش-کاهش را بررسی کرد و بر این اساس پیل‌های جریانی اکسایش-کاهش در آلمان معرفی شدند. در دهه ۱۹۷۰ ناسا در توسعه این فناوری مشارکت کرد. اولین بار در سال ۱۹۷۸ استفاده از محلول وانادیم خالص در این نوع باتری پیشنهاد شد و در دهه ۱۹۸۰ پژوهش‌ها در این زمینه در دانشگاه New South Wales توسط Kazacos به‌عنوان فرد پیش‌تاز در توسعه این نوع باتری آغاز شد [۱، ۲، ۶]. با توجه به قابلیت تطبیق باتری‌های جریانی با سامانه‌های تجدیدپذیر از جمله سامانه‌های فوتوولتایی و توان بادی، طی روز و به‌ویژه در ساعت‌های کم مصرف، امکان ذخیره انرژی خورشیدی و سایر منابع تجدیدپذیر وجود دارد. نوع کاملاً وانادیمی از لحاظ فنی پیشرفته‌ترین نوع این نوع باتری بوده و چشم‌انداز ذخیره انرژی سبز در مقیاس گسترده در محدوده کیلووات ساعت تا مگاوات ساعت است [۱، ۲، ۴، ۶، ۷]. باتری‌های VRFB برتری‌های متعددی دارند. تنها عنصر استفاده‌شده در این نوع باتری‌ها وانادیم بوده که در طبیعت رها شده است. همچنین، بازیابی وانادیم از منابع ثانویه شامل پسماندهای پالایشگاه، خاکستر تولیدی در ایستگاه‌های سوخت نفت، واحدهای شیرین‌سازی آب و پسماند تیتانیم اکسید به نفع محیط‌زیست است و از آینده روشنی برای این فناوری نویدی می‌دهد. استفاده از الکترولیت دوستدار محیط‌زیست، اشتعال‌ناپذیر و انفجارناپذیر، تخلیه بازگشت‌پذیر، قابلیت پُرشدن (charge) و تخلیه کامل بدون آسیب به اجزا از سایر برتری‌هاست. همچنین، مستقل بودن ظرفیت انرژی و توان تولیدی امکان طراحی دلخواه با تعیین مقیاس با توجه به مقدار انرژی لازم و ظرفیت پُرشدن را فراهم می‌کند. در این نوع باتری‌ها به‌دلیل استفاده از الکترولیت محلول اسیدی دارای جفت‌های اکسایش-کاهش، واکنش‌های جانبی حالت جامد که موجب تخریب الکترولیت می‌شوند، حذف شده و واکنش‌های بازگشت‌پذیر جفت‌های اکسایش-کاهش در حالت محلول جان‌نشین شده است. بدین ترتیب، در نظریه محدودیت طول عمر برای این نوع باتری وجود ندارد. امکان بازیابی الکترولیت نیز از برتری‌های این نوع باتری است [۲، ۸]. این نوع باتری‌ها محدودیت‌هایی نیز دارند. انرژی مخصوص و چگالی انرژی کم، بزرگ‌ترین چالش پیش رو در این نوع باتری‌هاست که استفاده از آن‌ها را به کاربری‌های ایستا محدود می‌کند. هزینه زیاد غشاهای استفاده‌شده در این سامانه‌ها چالش دیگر پیش‌روست. گاهی پمپ‌های مازاد برای حفظ دمای الکترولیت لازم است که موجب کاهش انرژی می‌شود. نیاز به سامانه‌های تنظیم دما برای حفظ دمای سامانه در محدوده $10-40^{\circ}\text{C}$ برای ممانعت از رسوب گرمایی گونه‌های وانادیم، تخریب اجزا و به‌ویژه غشای تبادل یون به‌دلیل استفاده از الکترولیت خورنده، نیز از



شکل ۱- ساختار باتری جریان‌ی اکسایش-کاهش وانادیمی شامل اجزای پیل، سازوکار فرایندهای پُر و خالی شدن باتری و تغییر رنگ الکترولیت.
Fig. 1. The configuration of a VRFB including cell components, charge/discharge mechanisms, and the color change of the electrolytes.

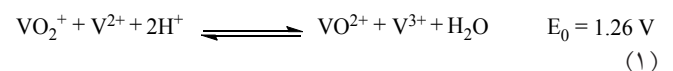
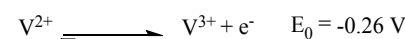
$$\Delta C = \phi \frac{It}{2 \text{ or } zFV} \quad (3)$$

در این معادله‌ها، I_0 ، I ، ε ، C ، L ، ΔC ، Φ ، t ، z ، F و V به ترتیب شدت نور عبوری، شدت نور اولیه، ضریب جذب مولی، غلظت مولی محلول، طول مسیر نوری (ابعاد تانک)، اختلاف غلظت در تانک‌ها، ثابت معادله، ظرفیت یون وانادیم (تعداد الکترون انتقالی که برابر با ۲ است)، ثابت Faraday و حجم محلول در هر یک از تانک‌ها هستند.

۳-۱ الکترولیت

در این نوع باتری‌ها، الکترولیت‌ها در تانک‌های خارجی به دور از مرکز باتری ذخیره می‌شوند. ترکیبات وانادیم از جمله وانادیم تری کلرید، وانادیم پنتااکسید و وانادیل سولفات به ترتیب همراه با هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت در این نوع باتری بررسی شده‌اند و در این بین وانادیل سولفات با سولفوریک اسید مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه وانادیم پنتااکسید در مقایسه با دو الکترولیت دیگر کاهش هزینه را به همراه دارد. آماده‌سازی اولیه و شارژ الکترولیت گام‌های مهمی در ساخت باتری وانادیمی هستند. اکسایش با هوا معضل موجود درباره شیمی وانادیم است که موجب تبدیل V^{2+} به V^{3+} و تخلیه سریع باتری می‌شود. این موضوع با کاهش سطح تماس الکترولیت و هوا کاهش می‌یابد. غلظت و ترکیب حلال نیز به عنوان جزء ضروری الکترولیت است. بدین ترتیب که غلظت بیشتر سولفوریک اسید رسانندگی

سمت منفی می‌شود. بدین ترتیب، الکترولیت منفی به V^{2+} کاهش می‌یابد (با تغییر رنگ از سبز به بنفش)، در حالی که الکترولیت مثبت به V^{5+} اکسید می‌شود (با تغییر رنگ از آبی به زرد یا نارنجی). حین فرایند تخلیه، همین واکنش‌ها در جهت عکس و با تغییر رنگ معکوس انجام می‌شوند. در این نوع باتری امکان تغییر بین حالت پُر و تخلیه کامل وجود دارد. در حالت تخلیه کامل، الکترولیت منفی یا آندی فقط شامل V^{3+} و الکترولیت مثبت یا کاتدی فقط شامل V^{4+} است. واکنش‌های اکسایش و کاهش در آند و کاتد باتری وانادیمی و تغییر پتانسیل مربوط در معادله (۱) نشان داده شده‌اند:



دو قانون Beer-Lambert و Faraday (معادلات (۲) و (۳)) نیز برای بررسی مقدار نفوذ یون وانادیم از غشا و حالت‌های اکسایشی وانادیم در باتری دارای دو تانک یا چهار تانک استفاده می‌شوند که این موضوع در ادامه بیشتر بحث شده است:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon CL} \quad (2)$$

به‌عنوان کاتالیزگر واکنش‌های اکسایش و کاهش عمل می‌کند. با توجه به اینکه اغلب الکترولیت‌ها در باتری‌های وانادیمی بر پایه سولفوریک اسید هستند، از مواد مقاوم به خوردگی مانند کربن و گرافیت که رسانندگی الکتریکی خوبی نیز دارند، برای تهیه الکترود استفاده می‌شود. نمد (felt) کربن، کاغذ کربن و پارچه کربن از جمله الکترودهای استفاده‌شده هستند. در این بین نمد گرافیتی رایج‌ترین الکترود مصرفی در این نوع باتری‌هاست. البته باید در نظر داشت، نمد گرافیتی وقتی به‌عنوان الکترود منفی استفاده شود، قوی عمل می‌کند. الکترودهای نمد طبیعی و اصلاح‌نشده نیز موجود هستند که ترشوندگی ضعیف و تخریب در شرایط عملکردی بلندمدت از معایب آن‌هاست. همچنین به‌دلیل ماهیت این نوع الکترودها، وجود ناخالصی‌ها اجتناب‌ناپذیر است که به کاهش عملکرد سامانه منجر می‌شود. این الکترودها در سامانه‌های بدون غشا کاربرد موفقیت‌آمیزی داشته‌اند.

به‌منظور بهبود عملکرد الکترودها اصلاحاتی در افزایش آب‌دوستی، عملکرد الکتروشیمیایی و تعداد موقعیت‌های واکنشی و کاهش مقاومت اهمی آن‌ها انجام شده است. معماری بدون فاصله (zero-gap) که الکترودها، جمع‌کننده جریان و غشا در تماس مستقیم با یکدیگر قرار می‌گیرند، اصلاح الکترودها با روش الکتروشیمیایی، شیمیایی، گرما و تابش پلاسما، بهبود انتقال جرم در الکترود و باتری با استفاده از طراحی میدان جریان در صفحه دوقطبی، تولید مواد جدید بر پایه نانوالیاف کربنی، نانولوله‌های کربن، الکترودهای گرافن اکسید و نیز استفاده از افزودنی‌هایی همچون تیتانیوم اکسید و زیرکونیم اکسید از جمله این موارد هستند [۱]. بررسی اثر نمد کربن فشرده، الکترود متخلخل با اندازه تخلخل دوگانه $10\ \mu\text{m}$ و $5\ \text{nm}$ ، نمد گرافیتی اصلاح‌شده با گرافن و نمد کربن با نانوذرات قلع اکسید از سایر مطالعات انجام‌شده برای بهبود عملکرد الکترودها هستند [۲۱-۱۷].

۳-۲-۱ تولید گاز

پدیده مخرب تولید گاز ناشی از واکنش‌های جانبی در الکترود و در نتیجه تولید اکسیژن و هیدروژن در الکترودهای مثبت و منفی است. این واکنش‌ها الکترولیت را مصرف می‌کنند و غلظت گونه‌های کاهشی فعال را تغییر می‌دهند. این واکنش‌های جانبی با مصرف بخشی از چگالی جریان استفاده‌شده برای پُرشدن پیل و نیز کاهش مساحت سطح در الکترود بازده پیل را کاهش می‌دهند. بنابراین، با توجه به اثر این پدیده بر عملکرد باتری وانادیمی، پژوهشگران تولید گاز با استفاده از الکترولیت مخلوط اسید و نیز تولید هیدروژن را با جزئیات بررسی کرده‌اند [۲۴-۲۲، ۱].

الکترولیت را بهبود می‌دهد و نفوذ آب و یون‌های وانادیم را از درون غشا کاهش می‌دهد که باعث زمان‌های پُرشدن طولانی‌تر می‌شود. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده محلول‌های $2-1/5$ مولار از V^{5+} در سولفوریک اسید 3 مولار و $1/6$ مولار از V^{3+} یا V^{4+} در سولفوریک اسید 4 مولار به‌عنوان ترکیب‌های بهینه برای تهیه الکترولیت گزارش شده‌اند. در بررسی‌های بیشتر درباره ترکیب الکترولیت و نیز اثر دما به‌ویژه طی مطالعات Skyllas-Kazacos و همکاران نتایجی زیر به‌دست آمده است [۱۰، ۱]:

- (۱) باتری‌های وانادیمی در عمل معمولاً غلظت وانادیم بیش از 2 مولار ندارند.
 - (۲) در دماهای بیش از 40°C غلظت وانادیم و سولفوریک اسید باید به ترتیب $1/5$ و $3-4$ مولار باشد.
 - (۳) سه حالت اکسایشی V^{2+} ، V^{3+} و V^{4+} در دماهای کمتر از 10°C سولفات‌ها را تشکیل می‌دهند که باعث رسوب می‌شود.
 - (۴) انحلال دوباره V^{5+} با اختلاط الکترولیت مثبت رسوب‌کرده با الکترولیت منفی، یا از راه تخلیه الکترولیت، امکان‌پذیر است.
- مقالات مروری Arpornwichanop و همکاران [۱۱] و نیز Skyllas Kazacos و همکاران [۱۲] اطلاعات مفیدی در زمینه ترکیب الکترولیت و بهینه‌کردن آن ارائه می‌دهد. در مورد اول، آثار و مضرات نبود توازن در ترکیب الکترولیت، روش‌های اندازه‌گیری حالت پُرشدن در تعیین مقدار عدم توازن و روش‌های بازیابی از حالت ناتوازی ارائه شده است. در مورد دوم، اثرهای افزودن مقادیر کم از عوامل پایدارکننده، عوامل تثبیت‌کننده، بهبوددهنده سینتیک و ناخالصی‌ها بر خواص و عملکرد مطالعه شده است. در این راستا، مطالعات موردی متعددی از سایر پژوهشگران گزارش شده است. اثر افزودن یون‌های آنتیمون به الکترولیت منفی با مطالعه ولت‌سنجی چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داده است که غلظت $5\ \text{mM}$ از آنتیمون به‌عنوان غلظت بهینه برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی و سینتیک کند جفت مثبت با استفاده از مولکول دوقطبی دارای گروه‌های سولفونیک و پیریدین نیز بررسی شده است [۱۴، ۱۵]. در مطالعه دیگری، به‌منظور افزایش مقاومت گرمایی محلول الکترولیت مثبت و ممانعت از رسوب یون، از سدیم فرمات استفاده شده است [۱۶]. افزون بر این، استفاده از محلول‌های ابراشباع، افزودنی‌های پایدارکننده و شیمی‌های نوین برخی دیگر از مطالعات انجام‌شده در حوزه بهبود الکترولیت هستند.

۳-۲ الکترودها

الکترودها در نقش جمع‌کننده جریان هستند و سطح متخلخل آن‌ها

۳-۳ درزبند

استفاده از درزبند (gasket) به منظور درزبندی بین اجزا و ممانعت از نشت الکترولیت است. درزبندهای رایج برای استفاده در این نوع باتری‌ها شامل پلی(تترافلوئورواتیلن)، پلی(وینیل کلرید) و مواد سیلیکونی هستند. در صورتی که فشردن اجزای پیل، به روش دستی انجام شود، استفاده از مواد سیلیکونی مناسب‌تر است و فشار نایکنواخت را که به نشت منجر می‌شود، کاهش می‌دهد. در این راستا در مطالعه‌ای دستیابی به نشت صفر با استفاده از قاب جریان (flow frame) بدون درزبند بر پایه کامپوزیت فلئوروالاستومر-الیاف شیشه گزارش شده است [۱،۲۵].

۴-۳ جمع‌کننده جریان

صفحه‌های مسی که در هر دو طرف توده پیل قرار می‌گیرند، در نقش جمع‌کننده جریان هستند. در مجموعه تک‌پیل جمع‌کننده جریان و صفحه‌های انتهایی فلزی در یک صفحه قرار می‌گیرند و صفحه‌های مسی حذف می‌شوند. در صورت استفاده از مس، تخریب صفحه‌های دوقطبی امکان نشت الکترولیت از فلز را فراهم می‌کند که موجب از بین رفتن توده باتری می‌شود. تخریب جمع‌کننده جریان گرافیتی یکی از معضلات احتمالی است که راهکارهایی در جهت به تأخیر انداختن یا ممانعت از آن پیشنهاد شده است. به‌عنوان نمونه نتایج بررسی خوردگی جمع‌کننده جریان بر پایه گرافیت-پلی پروپیلن حین پُرشدن مازاد در نیم پیل‌های مثبت و منفی و پیرشدگی آن در الکترولیت مثبت گزارش شده است [۱،۲۶-۲۹].

۵-۳ صفحه‌های دوقطبی

صفحه‌های دوقطبی پیل‌های مجاور را از لحاظ الکتریکی به هم متصل کرده و از لحاظ هیدرولیکی از هم جدا می‌کنند. صفحه‌های دوقطبی در این باتری‌ها به دلیل استفاده از الکترولیت خورنده نمی‌توانند فلزی باشند. صفحه‌های معمول متشکل از گرافیت هستند و دلیل آن قابلیت ماشین‌کردن، رسانندگی زیاد و مقاومت در برابر خوردگی این ماده است. اگرچه صفحه‌های گرافیتی شکننده و گران هستند و سرهم‌بندی آن‌ها دشوار است. کامپوزیت‌های بر پایه کربن و نیز گرافیت انعطاف‌پذیر نیز از جمله مواد بررسی شده برای ساخت صفحه‌های دوقطبی باتری‌های وانادیمی هستند [۳۰،۳۱]. مقالات مروری در حوزه طراحی میدان جریان، مواد سازنده صفحه‌های دوقطبی و بهینه‌سازی سرعت جریان موجود است که اطلاعات مفیدی را در این زمینه در اختیار قرار می‌دهند [۳۲،۳۳]. گزارش شده است، میدان جریان مارپیچی (serpentine) کمترین کاهش فشار

را در بین سایر طراحی‌ها دارد. همچنین اثر هندسه میدان جریان و اندازه میدان جریان با آرایش درهم پیچیده (interdigitated) بر کاهش فشار، عملکرد و بازده، بررسی و گزارش شده است [۳۴،۳۵].

۶-۳ پمپ‌ها و جریان الکترولیت

بهینه‌کردن سرعت جریان الکترولیت برای از بین بردن گرما، کاهش رسوب و دستیابی به بازده زیاد در این نوع باتری‌ها الزامی است. نتایج پژوهش‌ها حاکی از این است که با افزایش سرعت جریان ظرفیت باتری افزایش می‌یابد. اما، بازده کاهش می‌یابد. همچنین، استفاده از جریان متغیر یا جهت جریان متغیر برای بهبود شرایط عملکردی ارجح است. زیرا، اختلاف ولتاژ در پیل‌های مجاور و نیز نبود تعادل انتقال آب در هر پیل کاهش می‌یابد [۱]. بدین منظور، پژوهشگران راهکارهای بهینه‌کردن سرعت جریان با تغییر سرعت جریان الکترولیت در مراحل مختلف فرایندهای پُرشدن و خالی‌شدن را با استفاده از روش‌های کنترلی و سرعت جریان‌های متغیر ارائه کرده‌اند [۳۶-۳۸]. همچنین در مقاله مروری Huang و همکاران [۳۲] اطلاعات مفیدی درباره بهینه‌کردن سرعت جریان الکترولیت ارائه شده است. در این راستا، شرکت SCHMID EverFlow که از سال ۲۰۱۰ در حوزه ذخیره انرژی بر پایه سامانه‌های وانادیمی فعال است، طراحی این سامانه‌های ذخیره انرژی را به‌گونه‌ای انجام داده است که سرعت جریان پمپ‌ها طبق مقدار انرژی لازم برای جریان و به‌منظور دستیابی به بهترین بازده تنظیم شود. در تانک‌های تولیدشده توسط این شرکت حالت دقیق پُرشدن در هر لحظه با تغییر رنگ قابل تعیین است [۱،۲،۶].

۷-۳ تانک‌ها

دو نوع سامانه تانک گردش مجدد و ناپیوسته (batch) در این نوع باتری‌ها قابل استفاده است. طراحی گردش مجدد، نیاز به دو تانک الکترولیت دارد و از طراحی ناپیوسته با سامانه چهارتانکی استفاده می‌شود. قراردادن دو تانک به جای یک تانک برای هر الکترولیت با هدف بازده بیشتر و مقدار الکترولیت کمتر بررسی شده است [۳۹]. استفاده از دو تانک برای ممانعت از اختلاط الکترولیت‌ها و افزایش ظرفیت انرژی نیز انجام شده است [۴۰]. افزون بر این از سامانه سه‌تانکی نیز می‌توان استفاده کرد. اگرچه ساختار ناکارآمدی است، با وجود این، سامانه تانکی گردش دوباره به دلیل ساده‌تر بودن، کارایی بیشتر و عملیات ساخت اقتصادی‌تر ارجح است. اندازه تانک در این نوع باتری‌ها با توجه به مقدار الکترولیت لازم و نوع کاربرد طراحی می‌شود. همچنین، با توجه به اینکه V^{2+} به وسیله اکسیژن به شدت به

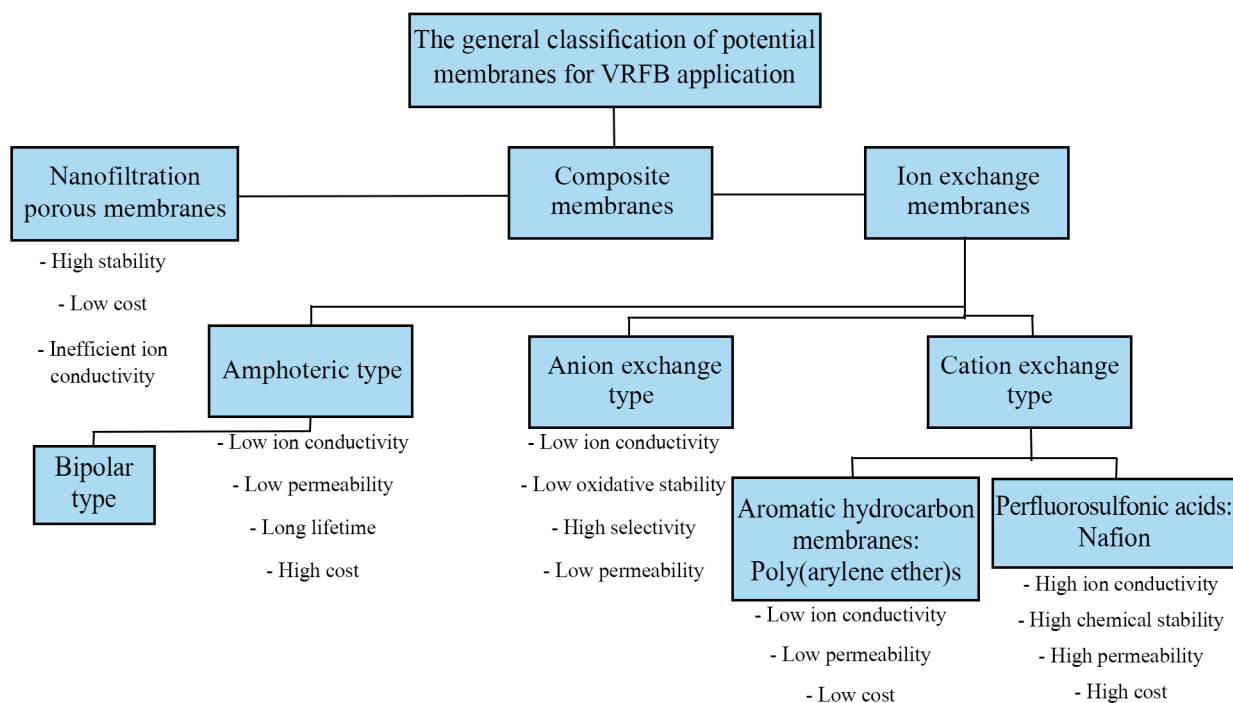
هستند. اغلب پژوهش‌ها بر توسعه غشاهای نفیون و غشاهای تبادل پروتون متمرکز شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، هنوز غشایی با مجموعه الزامات مناسب برای این کاربرد حاصل نشده است. بنابراین به غشایی با قیمت کم، پایداری شیمیایی، گزینش‌پذیری یون، رسانندگی مناسب، طول عمر زیاد غشا و روش ساخت ساده برای تجاری‌سازی نیاز است [۲۴-۲۹،۴۱].

در حال حاضر غشاهای تبادل کاتیون رایج‌ترین غشاهای استفاده‌شده در باتری‌های وانادیمی هستند. از خانواده غشاهای تبادل کاتیون نیز غشای نفیون و نیوسپتا (Neosepta) با پایداری شیمیایی و رسانندگی یونی زیاد غشاهای رایج مصرفی در باتری‌های وانادیمی هستند. معضل غشای نفیون قیمت زیاد و نیز عبورپذیری زیاد یون‌های وانادیم است که باعث کاهش سریع ظرفیت باتری با افزایش چرخه‌ها و در نتیجه کاهش عملکرد می‌شود. این پدیده مشابه عبور متانول در پیل‌های سوختی متانولی است [۴۵]. یکی از راه‌حل‌های پیشنهادی، افزایش ضخامت غشای نفیون است که باعث کاهش نفوذ و در نتیجه عبور وانادیم می‌شود. اما، به دلیل افزایش مقاومت باعث کاهش بازده می‌شود. افزایش قیمت با افزایش ضخامت غشا نیز باید در نظر گرفته شود. افزون بر این اصلاحات متعددی روی غشاهای نفیون برای حذف یا کاهش معایب موجود انجام شده است.

V^{3+} اکسید می‌شود، از سامانه تانک در این نوع باتری‌ها با درزبندی کامل و کمترین تماس با الکترولیت و هوا استفاده می‌شود. به‌منظور رفع معضل اکسایش و کمینه‌کردن افت‌های سامانه‌ها می‌توان پیش از درزبندی کردن تانک، گاز نیتروژن وارد سامانه کرد [۱].

۳-۸ غشای پلیمری

در این فناوری تمرکز اصلی بر توسعه غشاست و از سال ۲۰۰۵ پژوهش‌های گسترده‌ای برای تهیه غشای مناسب انجام شده است. در واقع، با کاهش هزینه و بهبود طول عمر غشا، مجموعه باتری وانادیمی سامانه ذخیره انرژی اقتصادی خواهد شد که با سایر سامانه‌ها نیز ادغام‌پذیر است. در این نوع باتری غشای رسانا و یون‌گزین به‌عنوان جداساز میان دو الکتروود و دو محلول دارای جفت‌های اکسایش-کاهش عمل می‌کند. وظیفه اصلی غشا در این نوع باتری‌ها رسانندگی یون‌های هیدرونیوم بین دو بخش آندی و کاتدی، ممانعت از عبور مازاد آب، جلوگیری از اختلاط محلول‌های الکترولیت دارای یون‌های وانادیم و ممانعت از عبور یون‌های وانادیم یعنی جلوگیری از تخلیه خودبه‌خود باتری است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به‌طور کلی دو نوع از غشاها شامل غشاهای تبادل یون و غشاهای متخلخل نانوصافشی در باتری‌های وانادیمی قابل استفاده



شکل ۲- دسته‌بندی کلی رایج‌ترین غشاهای قابل استفاده در کاربرد VRFB و مقایسه مزایا و معایب آن‌ها نسبت به غشای تجاری نفیون.

Fig. 2. The general classification of the potential membranes for VRFB application and their advantages and disadvantages compared to Nafion commercial membrane.

نوع غشاهاست. غشاهای دوخصلتی رسانندگی پروتون و تراوایی (عبورپذیری) کمتر وانادیم و طول عمر بیشتری در مقایسه با غشاهای نفیون دارند. در این نوع غشاها، عملیات‌های پیچیده برای کنترل توازن چگالی گروه‌های عاملی اسیدی و بازی، به هزینه زیاد منجر می‌شود. به‌همین منظور، اغلب پژوهش‌ها درباره این دسته از غشاها بر یافتن روش تهیه ساده‌تر تمرکز کرده‌اند. به‌طور کلی، تعداد مطالعات در زمینه غشاهای دوخصلتی محدود است و گزارش جامعی درباره عملکرد این نوع غشاها در باتری وجود ندارد.

غشاهای متخلخل غیر یونی یا غشاهای نانوصافشی گروه دیگری از غشاهای کاربردپذیر در باتری‌های وانادیمی هستند. این نوع غشاها پایداری مکانیکی و شیمیایی عالی همراه با هزینه کم دارند. نقص عمده این غشاها ناکارآمدی در تبادل یون است. برای غلبه بر این ضعف کاهش اندازه حفره و افزودن گروه‌های عاملی به‌طور عمده بررسی شده است. استفاده از روش‌های ساخت نوین و ابتکاری با تغییر میکروساختار نیز می‌تواند بر عملکرد غشا اثرگذار باشد. پلیمرهای مصرفی در این نوع ساختارهای غشایی می‌توانند گستره وسیعی از انواع ساختارهای استفاده‌شده در ساخت سایر انواع غشاهای کاتیونی، آنیونی و دوخصلتی را دربرگیرند. نکته شایان توجه، تأمین پایداری اکسایشی در این غشاها با استفاده از ساختارهایی از جمله آروماتیک و گروه‌های فلئوئوردار است. همچنین، قابلیت ساخت غشای متخلخل نانوصافشی از پلیمر مدنظر به‌کمک یکی از روش‌های ساخت غشای متخلخل باید در نظر گرفته شود.

بنابراین با توجه به مزایا و ضعف‌های هر دسته از انواع غشاهای معرفی شده، غشاهای کامپوزیتی با ترکیب مزایای مواد مختلف تمرکز اصلی پژوهش‌ها در سال‌های اخیر هستند. با توجه به اینکه تراوایی وانادیم و رسانندگی پروتون در دو جهت مخالف عمل می‌کنند، اغلب پژوهش‌ها در حوزه غشا بر کنترل چگالی مواد افزودنی برای دستیابی به عملکرد بهتر متمرکز هستند. همچنین به‌منظور کاهش قیمت، از مواد ارزان به‌عنوان یکی از اجزای ترکیب استفاده می‌شود. غشاهای کامپوزیتی می‌توانند از انواع غشاهای کاتیونی، آنیونی، دوخصلتی و متخلخل نانوصافشی باشند. انواع روش‌های ساخت غشا شامل قالب‌ریزی محلول، گرمایی، الکتروسیسی، چاپ سه‌بعدی و پُرکردن حفره می‌توانند برای ساخت این نوع غشاها به‌کار گرفته شوند [۴۳، ۴۴، ۴۵، ۴۶، ۴۷، ۴۸].

در شکل ۳ ساختار کلی غشاهای پرفلوئوروسولفونیک اسیدی و رایج‌ترین انواع پلیمرهای مصرفی در این نوع باتری‌ها آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، انواع مختلفی از ساختار کاتیونی، آنیونی، دوخصلتی و غیر یونی نشان داده شده‌اند. گفتنی است، با

اگرچه راهکارهای اصلاح نفیون به‌دلیل افزایش قیمت در مقیاس‌های گسترده عملی نیستند. پلی‌آریلن اترهای سولفون‌دار با هزینه کم و کارایی زیاد، جایگزین مناسبی برای غشای نفیون در این نوع باتری هستند. غشای تجاری سولفون‌دار شده رادل (Radel) نمونه‌ای از این غشاهاست. مقایسه‌ای بر انواع غشاهای نفیون و نیز پیشرفت‌های انجام‌شده در حوزه غشاهای پلی‌(اتر اتر کتون) سولفون‌دار شده در منابع گزارش شده است [۵۱-۴۶، ۴۴]. این غشاها اغلب نسبت به غشای نفیون رسانندگی پروتون کمتری دارند، اما عبور وانادیم کمتر و در نتیجه چرخه‌پذیری و بازده انرژی بیشتری دارند. راهکارهای متعددی نیز برای بهبود خواص و عملکرد این نوع غشاها بررسی شده است. به‌عنوان نمونه، غشاهای سولفون‌دار شده فلئوئوردار بر پایه پلی‌آریلن اترها به‌دلیل وجود گروه‌های فلئوئور و با پایداری بهبود یافته می‌توانند گزینه مناسبی برای کاربرد در این فناوری باشند [۵۷-۵۲]. افزون بر این، اثر ضخامت، درجه سولفون‌شدن و نوع حلال در تهیه غشا بر خواص و عملکرد این خانواده از غشاها بررسی شده‌اند. برای پلی‌(اتر اتر کتون) سولفون‌دار، درجه سولفون‌دار ۶۷٪ و حلال دی‌متیل‌فرامید به‌عنوان متغیرهای بهینه گزارش شدند. پلی‌(آریلن اتر) سولفون‌دار شده و فلئوئوردار با سه ضخامت ۲۸، ۴۵ و ۸۰ μm مطالعه شدند و ضخامت ۴۵ μm به‌عنوان ضخامت بهینه معرفی شد. عملکرد بهتر باتری با استفاده از این غشا نسبت به نفیون ۲۱۲ گزارش شده است [۶۰-۵۸].

غشاهای تبادل آنیونی گروه دیگری از غشاهای تبادل یون با قابلیت کاربرد در باتری‌های وانادیمی هستند. این غشاها در مقایسه با غشای نفیون رسانندگی پروتون و پایداری اکسایشی کمتر اما گزینش‌پذیری بیشتری دارند. گزینش‌پذیری بیشتر این نوع غشاها به‌دلیل کانال‌های آب‌دوست باریک‌تر و در نتیجه عبور کمتر وانادیم است. اثر دافعه Donnan دلیل دیگر گزینش‌پذیری بیشتر غشاهای تبادل آنیون در مقایسه با غشاهای تبادل کاتیون است. از طرفی دافعه Donnan به رسانندگی یون کمتر در این غشاها در مقایسه با غشاهای کاتیونی و در نتیجه بازده ولتاژ کمتر و کاهش ظرفیت سریع‌تر منجر می‌شود. سه غشای آنیونی شامل پلی‌سولفون آمین‌دار شده، غشای تبادل آنیون آمونیومی شرکت Asahi Glass و غشای تبادل آنیون شرکت ASTOM نمونه‌های تجاری از این خانواده از غشاها هستند [۶۱، ۶۲، ۴۲].

غشاهای تبادل یون دوخصلتی (amphoteric) با قابلیت تبادل آنیون و کاتیون به‌طور هم‌زمان، گروه دیگری از جداسازهای تبادل یون کاربردپذیر در باتری وانادیمی هستند. فیلم پلی‌(وینیلیدن فلئوئورید) که سدیم استیرن سولفونات و N,N-دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات به‌طور هم‌زمان به آن پیوند زده شده‌اند، نمونه‌ای از این

استفاده از معادله (۴) قابل محاسبه است:

$$IEC \text{ (meq/g)} = M \times V/W \quad (4)$$

در این معادله V و M به ترتیب حجم و غلظت محلول تیترکننده و W وزن دقیق پلیمر خشک است. در این راستا، اثر IEC و ساختار داخلی غشا در غشاهای پرفلوئوروسولفونیک اسید تجاری برای کاربرد در باتری VRFB مطالعه شده است [۶۵].

۴-۲ تورم در آب، جذب و انتقال آب

برای عملکرد و طول عمر مناسب، مقدار تورم غشا در آب باید کنترل شود. در غشاهای استفاده‌شده در باتری‌های VRFB به منظور ترشوندگی غشا با الکترولیت آبی، خواص رسانندگی مناسب و کاهش عبور وانادیم، جذب و انتقال آب نیز باید بهینه شود. وزن‌سنجی با استفاده از معادله (۵)، روش معمول اندازه‌گیری مقدار جذب آب غشاهاست:

$$VU(\%) = \frac{[(W_{wet} - W_{dry})]}{W_{dry}} \times 100 \quad (5)$$

مقدار تورم غشاها در دو جهت در راستای صفحه ($SR_{in-plane}$) و عمود بر صفحه ($SR_{through-plane}$) نیز طبق معادله‌های (۶) و (۷) محاسبه می‌شوند. افزون بر این، مقدار تورم سطحی و حجمی نمونه‌ها بر اساس معادلات (۸) و (۹) قابل محاسبه هستند:

$$SR_{in-plane}(\%) = \frac{[(L_{wet} - L_{dry})]}{L_{dry}} \times 100 \quad (6)$$

$$SR_{through-plane}(\%) = \frac{[(t_{wet} - t_{dry})]}{t_{dry}} \times 100 \quad (7)$$

$$SR_{areal}(\%) = [(A_{wet} - A_{dry})/A_{dry}] \times 100 \quad (8)$$

$$SR_{volumetric}(\%) = [(V_{wet} - V_{dry})/V_{dry}] \times 100 \quad (9)$$

در این معادله‌ها، L_{wet} و L_{dry} ، t_{wet} و t_{dry} ، A_{wet} و A_{dry} ، V_{wet} و V_{dry} به ترتیب طول، ضخامت، مساحت سطح و حجم غشاهای مطالعه‌شده در دو حالت تر و خشک هستند. برای بررسی انتقال آب ایستا از غشا، روش آزمون جامعی طراحی شده است. در این آزمایش، هر نیم پیل در ۵۰٪ از حالت پُر شده شبیه‌سازی می‌شود و محلول‌های استفاده‌شده در هر نیم پیل به صورت زیر هستند:

این ساختارها می‌توان انواع مختلفی از غشاهای کاتیونی، آنیونی، دوخصلتی و متخلخل غیریونی تهیه کرد. همچنین، انواع مختلفی از غشاهای آمیخته‌ای و کامپوزیتی از این ساختارها و انواع یونی آن‌ها تهیه کرد که در مراجع گزارش شده‌اند. این پلیمرها قابلیت پس‌عامل‌دار کردن (post functionalization) یا سنتز از مواد اولیه برای تهیه غشای یونی را دارند. به همین دلیل سعی شده است، انواع مختلفی از ساختارهای یونی و غیریونی بر پایه پلیمرهای مختلف ارائه شود.

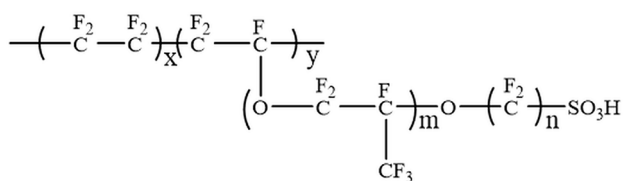
با توجه به اینکه خواص غشا تعیین‌کننده عملکرد و بازده باتری است، بنابراین خواص آن باید به گونه‌ای تنظیم شود که ایمنی، هزینه و عملکرد را بهینه کند. بدین منظور، در ادامه خواص تعیین‌کننده غشای پلیمری و روش‌های ارزیابی آن‌ها معرفی شده‌اند [۲،۶۳].

۴- خواص غشا

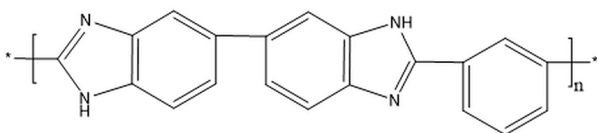
غشای ایده‌آل برای عملکرد در باتری VRFB باید دارای خواصی از جمله ظرفیت تبادل یون مناسب، رسانندگی یون زیاد، جذب متعادل آب و سولفوریک اسید، تورم کم در آب و الکترولیت، مقاومت الکتریکی سطحی کم، تراوایی کم نسبت به وانادیم، پایداری شیمیایی و هزینه کم باشد. اندازه‌گیری خواص کششی-مکانیکی و پایداری گرمایی نیز برای کاربردی بودن غشا باید در نظر گرفته شوند. Skylas-Kazacos و همکاران به عنوان پیش‌تازان در این حوزه به طور جامع غشاهای مصرفی در باتری‌های VRFB را مطالعه کرده و روش‌های بررسی خواص غشا و عملکرد آن را برای کاربرد در این نوع باتری‌ها معرفی کردند [۲،۴۲،۶۳].

۴-۱ ظرفیت تبادل یون

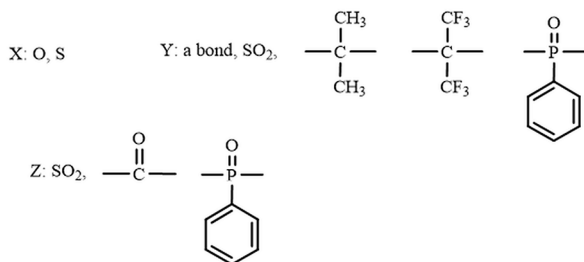
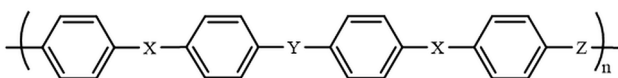
اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یون (ion-exchange capacity, IEC) به منظور تعیین مقدار گروه‌های عاملی مبادله‌کننده یون در غشاهای تبادل یون انجام می‌شود. به طور کلی، توازن از مقدار گروه‌های باردار (ظرفیت تبادل یون) برای دستیابی به رسانندگی یون و پایداری مناسب غشا مدنظر است. ظرفیت تبادل یون با غوطه‌ورسازی غشای اسیدی-بازی در محلول نمکی و سپس تیترکردن به کمک محلول بازی-اسیدی تعیین می‌شود. غلظت و نوع اسید یا باز استفاده‌شده و نیز غوطه‌ورسازی پلیمر در حلال پلیمر یا محلول نمکی از جمله پارامترهای تغییرپذیر هستند که باید در اندازه‌گیری‌ها و محاسبات لحاظ شوند. بدین ترتیب، مشخصه IEC بر اساس نتایج تیترکردن با



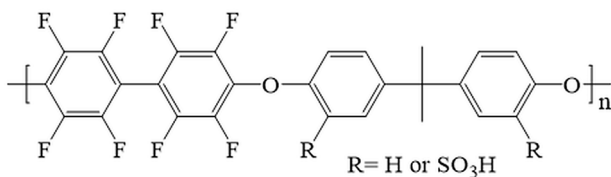
1. Perfluorosulfonic acid-type



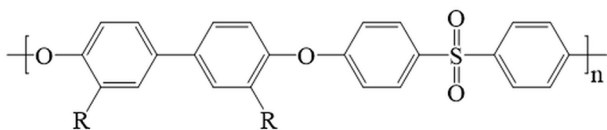
2. Polybenzimidazole



3. Arylene ether-type polymers

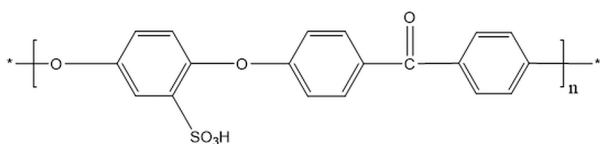


4. Sulfonated partially fluorinated arylene ether-type polymers

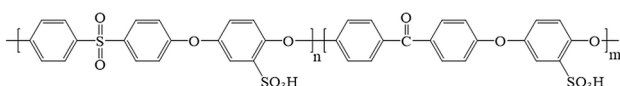


R = SO₃H or H

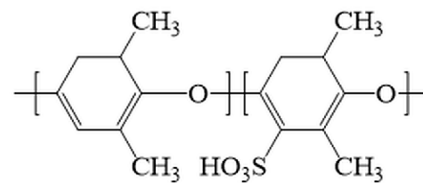
5. Sulfonated Radel commercial polymer



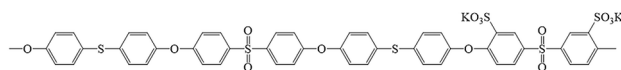
6. Sulfonated poly(ether ether ketone)



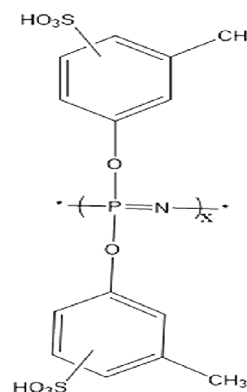
7. Sulfonated poly(ether sulfone ketone)



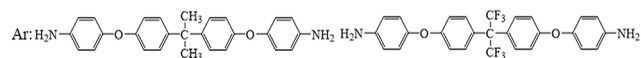
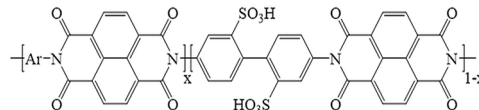
8. Sulfonated poly(phenylene oxide)



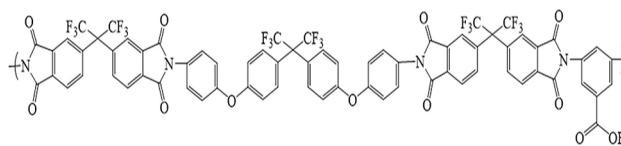
9. Sulfonated poly(thio ether sulfone)



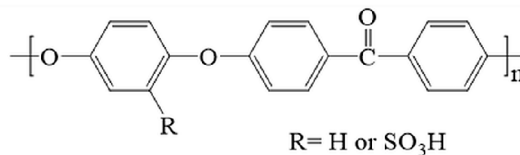
10. Sulfonated polyphosphazene



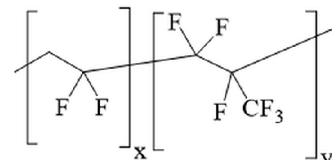
11. Sulfonated polyimide



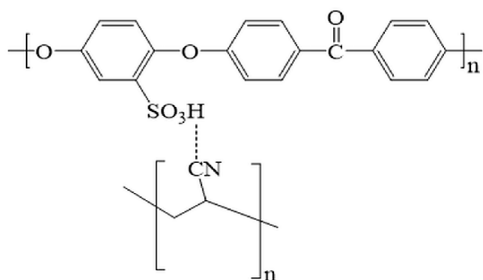
12. Carboxylated polyimide



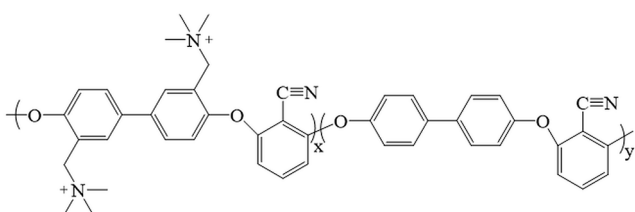
R = H or SO₃H



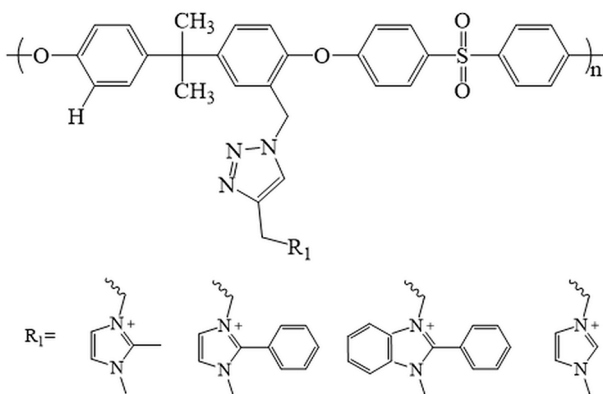
13. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene composite



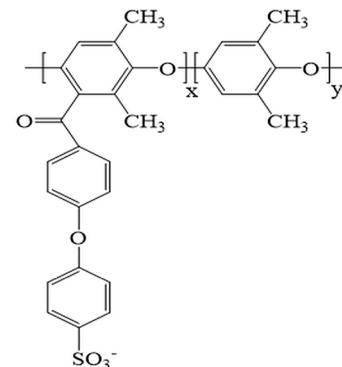
14. Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyacrylonitrile acid-base polymer



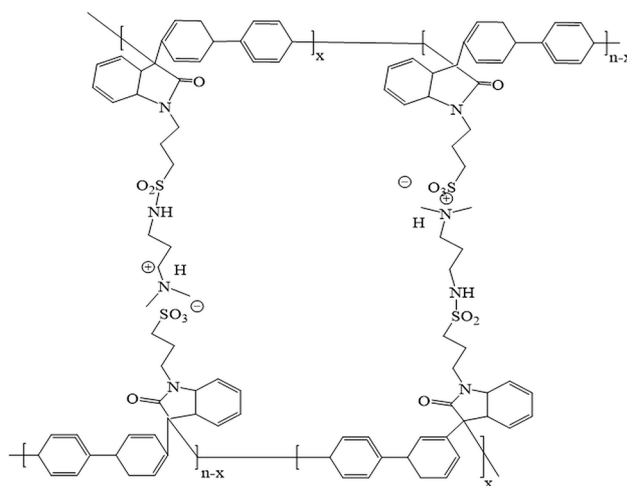
15. Quaternized poly(arylene ether benzonitrile)



16. Imidazolium containing alkyne-functionalized poly(arylene ether)



17. Polybenzimidazole/sulfonated poly(phenylene oxide) amphoteric membrane



18. Ether-free sulfonated tertiary amine functionalized poly(biphenyl)

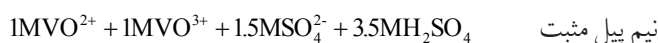
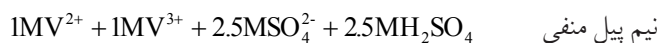
شکل ۳- ساختار شیمیایی رایج‌ترین پلیمرهای استفاده شده در تهیه انواع غشاهای تبادل یون و غیر یونی کاربردپذیر در VRFB.

Fig. 3. The chemical structure of the most common polymers for the preparation of ion and non-ion exchange membranes that can be applied in VRFB.

از بررسی حالت پُرشدن نیم پیل، نیز برای تعیین جهت عبور وانادیم و مقدار عبور آن استفاده شده است [۷۰، ۷۱].

۳-۴ مقاومت سطحی و رسانندگی پروتون

رسانندگی پروتون اثر مستقیم بر عملکرد غشا دارد و با افزایش مقدار آب موجود در محیط (انتقال به کمک محیط (vehicle)، افزایش عوامل رسانندگی پروتون در ساختار غشا (دست‌به‌دست شدن یون (hopping))، یا ایجاد شکل شناسی‌های کمک‌کننده به این دو سازوکار



بدین ترتیب شاخص‌های انتقال آب در غشا شامل ضریب نفوذ آب و زمان رهایش آب قابل محاسبه هستند. در راستای حذف مشکل عدم توازن الکترولیت و معضلات ناشی از آن، راهکارهایی از جمله تغییر در طراحی میدان جریان و راهکارهای عملکرد انجام شده است [۶۶-۶۹].

پمپ‌ها در حالت انتظار هستند، را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بدین ترتیب، نفوذ تعدیل‌نشده وانادیم به تجمع یون‌های وانادیم و در نتیجه کاهش ظرفیت طی زمان منجر می‌شود. همچنین، هرگونه عبور وانادیم به سمت مخالف موجب تخلیه خودبه‌خود و کاهش بازده انرژی در پیل می‌شود.

در این راستا، مدل‌هایی برای بررسی عبور وانادیم و انتقال آب از درون غشا ارائه شده است [۱،۲،۶۶،۶۹]. Skyllas-Kazacos و همکاران نمودارهای تغییر غلظت یون‌های مختلف وانادیم را به صورت تابعی از زمان در چرخه‌های پُرشدن-خالی‌شدن به منظور پیش‌بینی کاهش ظرفیت ناشی از تجمع یون وانادیم در یک طرف پیل و رقیق‌شدن آن در سمت دیگر مدل‌سازی کردند. بر این اساس مشخص شد، کاهش ظرفیت با تعداد چرخه‌های پُرشدن-خالی‌شدن تابعی از بزرگی نسبی ضرایب انتقال جرم چهار نوع یون وانادیم با ظرفیت‌های مختلف و نیز جریان پُرشدن و خالی‌شدن استفاده شده است. این مدل‌سازی، مشاهده‌های آزمایشگاهی درباره تراوایی زیاد غشاهای نفیونی را نیز تأیید کرد که آن‌ها را برای استفاده در این نوع باتری‌ها نامناسب می‌کند. این مدل‌سازی نشان داد، برای حفظ کنترل دمای مناسب در تانک در حالتی که پمپ‌ها خاموش هستند، به غشاهایی با عبور وانادیم حداقل یک‌دهم مقادیر گزارش شده برای غشاهای نفیونی نیاز است. گفتنی است، مشکل ناشی از عبور یون وانادیم در این نوع باتری، از اختلاط دوباره محلول‌ها در دو تانک در زمان‌های مکرر قابل رفع است. همچنین، با توجه به اینکه دو پارامتر عبور یون و رسانندگی پروتون در جهت عکس یکدیگر عمل می‌کنند، یافتن مقدار بهینه آن‌ها برای به‌دست‌آوردن ساختاری با رسانندگی مناسب همراه با تراوایی حداقل مدنظر است.

Skyllas-Kazacos و همکاران روش استاندارد را برای اندازه‌گیری تراوایی طراحی کرده‌اند. در این اندازه‌گیری همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، از دو پیل استفاده می‌شود که با غشا از هم جدا شده‌اند. یک پیل شامل محلول وانادیل سولفات (VO_2^+) ۱ مولار و محلول سولفوریک اسید ۲ مولار و پیل دیگری شامل محلول منیزیم سولفات ۱ مولار و محلول سولفوریک اسید ۲ مولار است. منیزیم سولفات برای تعدیل فشار اسمزی بین دو محلول و کاهش اثر انتقال آب از غشا استفاده می‌شود [۲].

بدین ترتیب، با نمونه‌برداری از محلول دومی طی زمان‌های مشخص و مقدار جذب در طیف UV بر اساس قانون Beer-Lambert، غلظت یون‌ها طبق معادله (۱۲) اندازه‌گیری می‌شود. غلظت یون‌های V^{4+} در طول موج ۷۶۵/۵ nm تخمین زده می‌شود که بیشینه جذب این یون‌هاست:

شامل ساختارهای آب‌دوست-آب‌گریز یا طراحی مسیرهای رسانای پروتون در ساختار پلیمر و غشا افزایش می‌یابد. در غشاهای یونی، یون از راه گروه‌های عاملی مبادله می‌شود، در حالی که در غشاهای متخلخل غیر یونی به کمک سد فیزیکی، از عبور یون‌های بزرگ ممانعت می‌شود [۲،۷]. ایجاد نانوکanal‌های آرایش‌یافته برای انتقال پروتون و ایجاد نانوترک‌های منظم از جمله راهکارهای انجام‌شده برای دستیابی به غشاهایی با رسانندگی پروتون زیاد و گزینش‌پذیری یون زیاد در VRFB است [۷۳،۷۴].

رسانندگی پروتون غشاهای استفاده‌شده در VRFB، به وسیله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و در محیط اسیدی با غلظت معین (معمولاً اسید سولفوریک ۳ مولار) اندازه‌گیری می‌شود. در منحنی‌های نایکوئیست به دست‌آمده در بسامدی که غشا کمترین پاسخ موهومی امپدانس را نشان می‌دهد، مقدار مقاومت ثبت می‌شود. از مقاومت به دست‌آمده برای نمونه‌های غشایی و با استفاده از معادله (۱۰) رسانندگی پروتون غشاها محاسبه می‌شود:

$$\sigma \left(\frac{\text{S}}{\text{cm}} \right) = \frac{L}{(R \times A)} \quad (10)$$

در این معادله، σ رسانندگی غشا، L فاصله بین دو الکترود، R بخش حقیقی پاسخ امپدانس در نقطه‌ای که پاسخ موهومی کمترین مقدار را دارد و A سطح مقطع غشاست. مقاومت سطحی غشا، در تکمیل رسانندگی پروتون مشخصه مهمی در بررسی خواص غشا برای عملکرد در باتری وانادیمی است. برای بررسی مقاومت سطحی غشا، رسانندگی پیل با وجود غشا و بدون آن (به منظور حذف مقاومت‌های مربوط به پیل) اندازه‌گیری می‌شود و طبق معادله (۱۱) مقاومت سطحی محاسبه می‌شود [۲]:

$$R = (r_1 - r_2) \times A \quad (11)$$

در این معادله، R ، r_1 ، r_2 و A به ترتیب مقاومت غشا، مقاومت پیل با وجود غشا، مقاومت پیل در نبود غشا و مساحت سطح غشا هستند.

۴-۴ عبور وانادیم

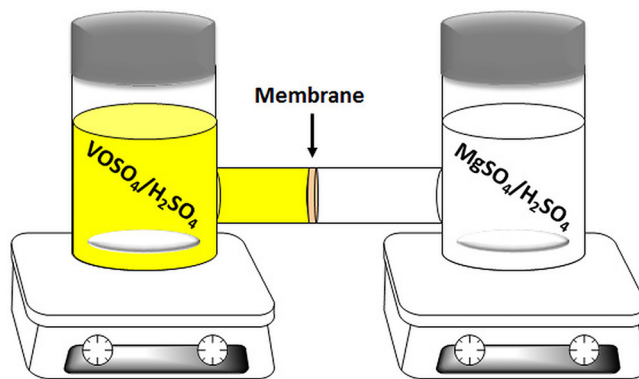
اندازه‌گیری عبور یون وانادیم بسیار مهم است، زیرا سرعت نفوذ یون‌های وانادیم تعیین‌کننده بازده کلمبی است. انتقال نیافتن یون‌های وانادیم از غشا دستیابی به بیشینه بازده کلمبی را تضمین می‌کند. تراوایی غشا افزون بر بازده کلمبی، بازده انرژی، کاهش ظرفیت، تخلیه خودبه‌خود باتری، دمای توده باتری به‌ویژه در حالتی که

در این راستا غشاهای بر پایه پلی‌ایمید سولفون‌دار شده با ساختار شاخه‌ای و دارای شبکه‌های کووالانسی نیز تهیه شده است. کانال‌های انتقال یون حاصل از تورم گزینشی موجب بهبود گزینش‌پذیری در این نوع غشاها شده است [۷۹].

۴-۶ خواص انتقال

پدیده انتقال در غشاهای در تماس با الکترولیت باتری‌های جریان اکسایش-کاهش وانادیمی بسیار پیچیده است و نیروهای محرکه انتقال، شامل غلظت، فشار و اختلاف پتانسیل هستند. الزام‌های انتقال برای باتری‌های جریانی به سه مشخصه اصلی تقسیم شده است که عبارت‌اند از: (۱) مقاومت اهمی ویژه سطح که بر بازده ولتاژ اثر می‌گذارد، (۲) عبور یون‌های وانادیم که بازده کلمبی را کاهش می‌دهد و (۳) نبود تقارن در پدیده انتقال که باعث ناتوانی ظرفیت و کاهش ظرفیت باتری می‌شود. در این راستا، مطالعاتی درباره اندازه‌گیری خواص انتقال در درون غشا، رفع مشکل نبود تعادل آب و الکترولیت و پدیده عبور آب (crossover) در باتری‌های وانادیمی با جزئیات انجام شده است [۶۶، ۷۷، ۸۰]. افزون بر این مدلی برای بررسی عبور آب و وانادیم در باتری‌های VRFB توسعه یافته است [۶۹].

انتقال آب و یون از غشا لازمه کامل کردن واکنش الکتروشیمیایی در باتری‌های VRFB است. شار آب درون غشا از راه اسمز، به دلیل تفاوت غلظت پروتون در الکترولیت مثبت و منفی رخ می‌دهد که حالت پُرشدن را نیز تغییر می‌دهد. نفوذ و مهاجرت یون وانادیم از اختلاف پتانسیل در غشا انجام می‌شود و متناسب با چگالی جریان است. در چگالی جریان زیاد مهاجرت یون غالب است و افزایش شار به سمت الکترولیت منفی در مقایسه با الکترولیت مثبت ایجاد می‌شود. در چگالی جریان کم نفوذ یون غالب است و نفوذ بیشتر یون‌های V^{3+} و V^{2+} در غشای تبادل کاتیونی موجب انتقال وانادیم خالص به الکترولیت مثبت می‌شود. در غشای تبادل آنیون، دفع Donnan، V^{2+} و V^{3+} قوی‌تر از V^{4+} (VO^{2+}) و V^{5+} (VO^{2+}) است و شار وانادیم خالص به سمت الکترولیت منفی متمایل است. با استفاده از غشای دوخصلتی دارای گروه‌های کاتیونی و آنیونی، شار در دو جهت تعدیل می‌شود و کاهش ظرفیت به حداقل می‌رسد. این موضوع در غشاهای دوقطبی نیز مشاهده می‌شود که با یک لایه از پلیمر تبادل کاتیون و یک لایه پلیمر تبادل آنیون تهیه می‌شوند. غشای نفیون که لایه سطحی آن با یک لایه غشای تبادل آنیون پلی‌بنزایمیدازول پروتون‌دار پوشش یافته است، نمونه‌ای از این نوع غشاست. این غشاها عبور یون وانادیم متقارن‌تری دارند و افت ظرفیت را کاهش می‌دهند. در این نوع غشاها معضل جداسدن دو لایه محتمل است و برای رفع آن طراحی سطح مشترک



شکل ۴- طرحی از مجموعه استفاده‌شده برای اندازه‌گیری تراوش یون وانادیم از غشای پلیمری.

Fig. 4. A schematic illustration of the apparatus for the measurement of vanadium permeation through the polymer membrane.

$$P_0 = -\frac{V_B l}{2At} \ln \frac{A_0 - 0}{A_0 - 2B} = -\frac{V_B l}{2At} \ln \frac{1}{1 - 2x_B} \quad (12)$$

در این معادله، P_0 ، V_B ، l ، t ، A_0 ، B و x_B به ترتیب مقدار عبور وانادیم در زمان t ، حجم محلول پیل‌ها، ضخامت غشا، زمان واکنش، جذب اولیه محلول A ، جذب محلول B و غلظت گونه‌های عبوری در سمت B است که با غلظت اولیه پیل A بهنجار شده است. غشاهای بر پایه پلی‌ایمید سولفون‌دار شده، پلی‌بنزایمیدازول سولفون‌دار شده با چهارچوب آلی-فلزی و غشای تبادل آنیون پلی‌ترنیلین نمونه‌هایی از غشاهای تهیه‌شده برای کاهش عبور وانادیم در باتری VRFB هستند [۷۶-۷۴].

۴-۵ گزینش‌پذیری یون

گزینش‌پذیری یون با اندازه‌گیری رسانندگی پروتون و تراوایی قابل محاسبه است. بر این اساس گزینش‌پذیری شامل افزایش قدرت ممانعت از عبور جفت‌های اکسایش-کاهش، هم‌زمان با افزایش رسانندگی یون است که به‌طور مستقیم بر بازده کلمبی اثر می‌گذارد. عمده پژوهش‌ها به سمت افزایش گزینش‌پذیری یون، رسانندگی پروتون و طول عمر غشاها هستند [۱، ۲]. بر این اساس، پارامتر گزینش‌پذیری یون (S) نیز طبق معادله (۱۳) با اندازه‌گیری مقادیر رسانندگی پروتون (σ) و عبورپذیری (P_0) قابل محاسبه است [۷۷]:

$$S = \frac{\sigma}{P_0} \quad (13)$$

با توجه به اهمیت بهبود گزینش‌پذیری، پژوهشگران عبور آب و یون‌های وانادیم از غشاهای نفیونی را با جزئیات بررسی کرده‌اند [۷۸].

پلی سولفون سولفون دار از جمله موارد مطالعاتی در این حوزه برای فهم دقیق تر و رفع این معضل هستند [۸۲-۸۴].

درباره نتایج بررسی‌های پایداری شیمیایی، اطلاعات درباره آزمون‌های بلندمدت کامل نیست. بنابراین، چون غشا در این نوع باتری‌ها باید حدود ۲۰-۱۰ سال عمر کند، پایداری شیمیایی و بررسی آن به ویژه برای پلیمرهای غیرفلوئوری بسیار مهم است. با توجه به اینکه آزمون‌های طول عمر بلندمدت غیرعملی هستند و روش‌های تسریع یافته نیز معرفی نشده‌اند، ارائه روش‌هایی بدین منظور مفید است. همچنین فهم تخریب غشا و ارتباط آن با تنش مکانیکی مورد نیاز است [۱]. از این رو، سه روش برای ارزیابی پایداری شیمیایی بلندمدت پیشنهاد شده است. در روش اول نمونه در محلول ۰/۱ مولار از یون‌های V^{5+} غوطه‌ور می‌شود. اکسایش غشا با یون‌های V^{5+} زرد رنگ به تشکیل یون‌های V^{4+} آبی رنگ منجر می‌شود و مشابه آزمون تراوایی، غلظت یون‌های وانادیم با استفاده از طیف‌سنجی جذبی UV قابل اندازه‌گیری است. برای تعیین سرعت اکسایش، غلظت محلول در زمان‌های معین بررسی می‌شود و برای استاندارد کردن این روش به منظور مقایسه، آزمایش در سطح مقطع ثابت $(0.5 \times 10 / 5 \text{ cm}^2)$ انجام می‌شود. محلول‌ها با اختلاط نسبت‌های مختلف از محلول‌های ۰/۱ مولار V^{4+} و ۰/۱ مولار V^{5+} تهیه می‌شوند. در روش دوم، غشاها در معرض محلول ۲ مولار V^{5+} قرار می‌گیرند، سپس عملکرد پیل، مقاومت سطح، عبور وانادیم و ظرفیت تبادل یون در زمان‌های معین اندازه‌گیری می‌شوند. روش سوم شامل آزمون غشا در چرخه‌های پیوسته پُرشدن-خالی شدن است. بدین ترتیب تغییر عملکرد پیل نشانگر هرگونه تغییر غشا بر اثر گرفتگی ناشی از تغییر مقاومت سطح یا تخریب است [۲]. همچنین، روش‌هایی همچون دمای زیاد و اکسندادهای قوی مثل سلنیم نیز می‌تواند به کار گرفته شوند. اگرچه باید در نظر داشت، در دمای زیاد امکان رسوب گونه‌های وانادیمی وجود دارد.

۴-۸ عملکرد پیل

ظرفیت این نوع باتری به مقدار الکترولیت ذخیره شده در باتری، غلظت گونه‌های فعال، ولتاژ هر پیل و تعداد توده باتری وابسته است. اما توان تولیدی به رفتار گونه‌های فعال و اندازه الکتروود یا اندازه باتری وابسته است. عملکرد پیل با آزمون پُرشدن-خالی شدن در پیل VRFB انجام می‌شود. براساس رفتار پُرشدن-خالی شدن به دست آمده، بازده کلمبی (CE)، بازده انرژی (EE) و بازده ولتاژ (VE) که پارامترهای اصلی سامانه هستند، طبق معادله‌های (۱۶)-(۱۴) تعیین می‌شوند [۲].

به هم پیوسته (interlocking) بین دو لایه یا استفاده از تقویت کننده درون لایه‌ای پیشنهاد داده شده است. البته در این نوع غشاها باید از الکترولیتی استفاده شود که غلظتی فراتر از حد دافعه Donnan دارند تا از تجمع ناشی از اسمز آب در سطح مشترک جلوگیری شود. زیرا، این تجمع موجب جدا شدن دو لایه یا باد کردن لایه‌ها می‌شود [۶۱، ۷]. بدین منظور، غشای ساندوویچی پلی بنزایمیدازول با ضخامت $7 \mu\text{m}$ که بین دو لایه الکتروروسی شده از پلی آکریلونیتریل به صورت فیزیکی قرار داده شده است، برای رفع مقاومت سطحی و گزینش پذیری زیاد یون تهیه شده است [۸۱]. بنابراین، با مهندسی صحیح غشا ظرفیت پایدار در چرخه‌های پُرشدن و خالی شدن طولانی و ممانعت از عبور مازاد نامتقارن قابل دستیابی است.

۴-۶-۱ سازوکار انتقال آب و پروتون

همان‌طور که بیان شد، دو سازوکار انتقال به کمک محیط و دست به دست شدن بین مولکولی برای رسانندگی پروتون در نظر گرفته شده است که سازوکار انتقال بین مولکولی روش غالب در سرتاسر پیل است. انتقال آب از درون غشا به روش‌های متعددی انجام می‌شود. آب همراه با انتقال پروتون به کمک سازوکار دست به دست شدن و انتقالی و نیز همراه با عبور وانادیم از غشا عبور می‌کند. در مواردی که از غشاهای تبادل آنیون یا غشاهای غیریونی استفاده می‌شود، آب از سمت مثبت به منفی انتقال می‌یابد. با استفاده از غشاهای کاتیونی که رایج تر نیز هستند، انتقال آب خالص از سمت منفی به مثبت انجام می‌شود. این موضوع از این لحاظ مهم است که غلظت آب در هر بخش بر ظرفیت کلی باتری و بازده انرژی کل اثر می‌گذارد. اگرچه به طور کلی انتقال آب خالص از اغلب غشاها بسیار کم است و اثر منفی ناچیزی دارد [۶۱، ۱].

۴-۷ پایداری شیمیایی

وجود یون‌های V^{5+} در نیم پیل مثبت و استفاده از الکترولیت اسیدی در باتری‌های جریان اکسایش-کاهش وانادیمی محیط خورنده برای اجزای آن ایجاد می‌کنند. بنابراین تخریب شیمیایی به ویژه از نوع اکسایشی محدودکننده اصلی طول عمر غشاهای استفاده شده در این فناوری است. راهکارهایی از جمله استفاده از مواد آب‌گریز در ساختار غشا که امکان برهم کنش محلول آبی وانادیم با غشا را کاهش می‌دهد، برای بهبود پایداری اکسایشی ارائه شده است. همچنین در مقاله مروری Yuan و همکاران طول عمر باتری‌های وانادیمی شامل سازوکارهای تخریب و روش‌های رفع آن بررسی شده است و ارزیابی سازوکار تخریب شیمیایی و مکانیکی غشاهای بر پایه

مستقیم تعیین‌کننده عملکرد و بازده باتری VRFB هستند. بر این اساس، ضخامت غشا [۸۵،۸۶]، ساختار الکتروود [۲۱-۱۷،۱۳]، طراحی میدان جریان و نوع صفحه‌های دوقطبی [۳۴] از جمله موارد بررسی‌شده برای بهبود عملکرد و بازده باتری هستند که پیش‌تر به آن اشاره شد. همچنین، روش‌های مختلف ارزیابی عملکرد غشاها در باتری VRFB و مطالعات عددی و تجربی بر عملکرد چرخه‌ای و طول عمر این باتری‌ها را پژوهشگران گزارش کرده‌اند [۹۱-۸۶].

نتایج بررسی عملکرد در باتری وانادیمی برای برخی غشاهای تهیه‌شده توسط پژوهشگران از انواع کاتیونی، آنیونی، دوخصلتی و متخلخل که اغلب بر پایه ساختارهای آمده در شکل ۳ هستند، در جدول ۱ گزارش شده است. نتایج بررسی عملکرد به صورت بازده کلمبی (بازده جریان، بازده فارادی یا بازده انتقال الکترون که مقدار ظرفیت خالی شدن پس از پُرشدن کامل است) و بازده انرژی (مقدار انرژی لازم برای انجام فرایند پُرشدن-خالی شدن معین) گزارش شده است. همچنین، عملکرد سه غشای تجاری نفیون ۱۱۵، ۱۱۷ و ۱۱۲ برای مقایسه در این جدول ارائه شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، در تمام انواع غشا مقادیر بازده کلمبی همواره بیشتر از مقادیر بازده انرژی است. بازده کلمبی با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش سرعت پُرشدن-خالی شدن و کاهش عبور وانادیم است. در مقایسه مقادیر باید این موضوع در نظر گرفته شود. به عنوان نمونه در چگالی جریان 100 mA/cm^2 غشای کاتیونی پلی‌بنزایمیدازول دوپه‌شده با اسید یکی از بیشترین مقادیر بازده کلمبی و در واقع بیشترین کارایی را در مانع از عبور وانادیم دارد. در مقابل رابطه عکس میان مقادیر چگالی جریان و بازده انرژی وجود دارد. به عنوان نمونه در چگالی جریان 100 mA/cm^2 ، غشای پلی‌آریل اتری سولفون‌دار-جزئی فلئوئوردار بیشترین مقدار بازده انرژی را نشان داده است که حاکی از توازن مناسب‌تر رسانندگی پروتون و عبور وانادیم در این نوع ساختار از غشاست.

۴-۹ جرم‌گرفتنی غشا

یکی دیگر از خواص ضروری برای غشاهای استفاده‌شده در باتری‌های VRFB، مقاومت در برابر جرم‌گرفتنی ناشی از ناخالصی‌هاست. جرم‌گرفتنی غشا ناشی از رسوب کاتیون V^{5+} در سطح غشا یا رسوب یون‌های V^{4+} درون کانال‌های جریان غشاست. در پلیمرهای دارای بخش‌های آب‌گریز مانند پرفلوئوروسولفونیک اسیدها برهم‌کنش با الکترولیت آبی کاهش می‌یابد یا از بین می‌رود. از طرف دیگر، گروه‌های سولفونیک اسید روی کانال‌های حفره غشا خاصیت آب‌دوستی دارند و یون‌های وانادیم جفت یون‌های تماسی با این

$$CE = \frac{\int I_d dt}{I_c dt} \times 100 = \frac{\sum_0^{n-1} \frac{1}{2} (I_j + I_{j+1})(t_{j+1} - t_j)}{\sum_0^{n-1} \frac{1}{2} (I_k + I_{k+1})(t_{k+1} - t_k)} \times 100 \quad (14)$$

$$VE = \frac{\sum_0^{n-1} \frac{1}{2} (V_j + V_{j+1})(t_{j+1} - t_j)}{\sum_0^{n-1} \frac{1}{2} (V_k + V_{k+1})(t_{k+1} - t_k)} \times 100 \quad (15)$$

$$EE = CE \times VE \frac{\int V_d I_d dt}{\int V_c I_c dt} \times 100 \quad (16)$$

در این معادله‌ها، I_c ، V_c ، I_k ، V_k و t_k به ترتیب نشان‌دهنده جریان، ولتاژ و زمان واکنش حین پُرشدن و I_j ، V_j ، I_{j+1} ، V_{j+1} و t_{j+1} ولتاژ و زمان واکنش حین تخلیه هستند.

بازده متوسط ۷۰-۹۰٪ برای مجموعه‌های آزمایشگاهی VRFB گزارش شده است [۱]. مقایسه بازده جریان برای انواع غشاهای نفیونی به صورت نفیون ۱۱۷ < نفیون ۱۱۵ < نفیون ۱۱۳۵ < نفیون ۱۱۲ به دست آمده است. در همین مقایسه بازده جریان بیشتر برای نفیون ۲۱۲ و ۲۱۱ نسبت به نفیون ۱۱۵ گزارش شده که به تفاوت ریزساختار به دلیل روش‌های تهیه متفاوت مربوط است. با توجه به اینکه غشاهای نازک‌تر بازده ولتاژ بیشتری دارند، ترتیب بازده ولتاژ برای غشاهای نفیونی به صورت نفیون ۱۱۲ < نفیون ۱۱۳۵ < نفیون ۱۱۵ < نفیون ۱۱۷ به دست آمده است. کاهش‌های داخلی شامل کاهش اهمی، کاهش در فعال‌سازی و انتقال جرم ناشی از ضخامت غشا هستند و بازده ولتاژ با افزایش مقاومت سطحی یا چگالی جریان کاهش می‌یابد. در واقع، چگالی جریان بیشتر به افت اهمی زیادتر منجر می‌شود که باعث بازده ولتاژ کمتر می‌شود. بدین ترتیب، بازده انرژی که نشان‌دهنده افت انرژی حین فرایند پُرشدن-خالی شدن است و تحت تأثیر بازده جریان و بازده ولتاژ است، برای غشاهای نفیون به صورت نفیون ۱۱۷ < نفیون ۱۱۵ < نفیون ۱۱۳۵ < نفیون ۱۱۲ به دست آمده است. نفیون ۲۱۲ و ۲۱۱ مقادیر بازده انرژی مشابهی دارند که بیشتر از نفیون ۱۱۵ نیز است. گفتنی است، چگالی جریان زیاد به بازده انرژی کمتر نیز منجر می‌شود که به دلیل مقاومت اهمی بیشتر به ویژه در غشاهای نفیونی است [۲۸۵]. غشاهای آنیونی و کاتیونی به دلیل اندازه کوچک‌تر تجمع‌های یونی معمولاً برای کاربرد در چگالی جریان بیشتر مناسب‌تر هستند، اما پایداری شیمیایی همچنان معضل است. بهبود بازده انرژی در چگالی جریان کم به دلیل بهبود خواص تراوایی است. در بررسی عملکرد غشاها در این باتری باید در نظر داشت، اختلاط دوباره الکترولیت‌ها به طور مکرر می‌تواند افت ظرفیت و ناتوانی الکترولیت را تا حدی رفع کند. هر آنچه از خواص غشا و سایر اجزا بیان شده است، نیز به طور

جدول ۱- مقایسه عملکرد باتری با برخی از غشاهای کاتیونی، آنیونی، دوخصتی و متخلخل و نیز غشاهای تجاری نفیون ۱۱۵، ۱۱۷ و ۲۱۲ گزارش شده در مراجع.

Table 1. A comparison to battery performance of some cationic, anionic, amphoteric, porous membranes as well as commercial membranes of Nafion 115, 117, and 212 reported in the literature.

Polymer membrane	Membrane type	Columbic efficiency (%) in current density (mA/cm ²)	Energy efficiency (%) in current density (mA/cm ²)	Ref.
Sulfonated polysulfone	Cationic	98.8 in 100	86.2 in 100	92
Acid doped polybenzimidazole	Cationic	99.68 in 100	81.87 in 100	93
Zwitterion poly(ether ether ketone)/graphene oxide containing sulfonic acid and ammonium groups	Cationic	99.2 in 100	83.9 in 100	94
Blend poly(ether ether ketone)/polyaniline	Cationic	98.4 in 40	91.3 in 40	95
Sulfonated fluorinated poly(arylene ether)	Cationic	> 98 in 100	> 90 in 100	50
Blend poly(ether ether ketone) with ammonium phosphate	Amphoteric	96.3 in 40	85.1 in 40	96
Ethylene/tetrafluoro ethylene copolymer grafted sulfonated styrene and protonated dimethyl amino ethyl methacrylate	Amphoteric	95.6	75.1	97-99
Sulfonated poly(biphenyl) with ternary amine	Amphoteric	99.1 in 80	87 in 80	100
Sulfonated poly(ether ether ketone)/imidazolium functionalized poly(phenylene oxide)	Amphoteric	97.2 in 60	83.4 in 60	101
Poly(phthalazinone ether ketone)	Amphoteric	98.4 in 40	88.2 in 40	102
Poly(phenyl sulfone) with pyridinium groups	Anionic	97.8 in 100	80.2 in 100	103
Poly(terphenylene)	Anionic	~ 96 in 20	93.64 in 20	75
Pore-filled composite of microporous polyethylene and aminated poly(4-vinyl benzyl chloride)	Anionic	~97	~ 92	104
Poly(phenylene oxide)	Anionic	99.5	~ 80	105
Polysulfone/chlorophenylated and quaternized poly(vinylidene fluoride)	Anionic	99.29 in 80	91.12 in 40	106
Polysulfone	Anionic	96	76	107
Poly(aryl ether ketone) containing quaternized adamantane	Anionic	99.4 in 80	84 in 80	108
Polybenzimidazole	Porous	99.5 in 80	87.9 in 80	109
Poly(ether sulfone)	Porous	98.8 in 100	84.1 in 100	110
Polyimide	Porous	99.6	88.9	111
Poly(vinylidene fluoride)/sulfonic silica	Porous	90.3 in 60	75.6 in 60	112
Poly(2,5-benzimidazole)	Porous	97 in 40	87 in 40	113
Nafion 115	Cationic	89.7	78.2	112
Nafion 117	Cationic	95.2 in 80	80.5 in 80	108
Nafion 212	Cationic	94.8	77.5	111

را دارند. (۴) غشاهای تنش‌زدایی شده تراوایی مشابه یا کمتر از پیش از تنش‌زدایی دارند. (۵) غشاها پس از غوطه‌وری در سولفوریک اسید و آب جوش تراوایی یکسان یا بیشتر دارند. زمان غوطه‌وری نیز بر تراوایی غشا مؤثر است. در ساعت‌های اولیه در آب و روزهای اولیه در الکترولیت، عبور یون‌های وانادیم به شدت افزایش می‌یابد، در حالی که پس از آن افزایش یکنواخت مشاهده می‌شود. (۶) غشاهای اکستروده شده تراوایی بیشتر از غشاهای قالب‌ریزی شده دارند [۲].

۵- نتیجه‌گیری

باتری VRFB به دلیل برتری‌هایی از جمله در دسترس بودن عنصر وانادیم، رفع معضل آتش‌گیری و انفجار، الکترولیت قابل بازیابی، تخلیه‌نشدن خودبه‌خود و سازگاری با منابع تجدیدپذیر به‌عنوان یکی از فناوری‌های امیدوارکننده برای ذخیره انرژی به‌ویژه در مقیاس گسترده است. اغلب اجزای این فناوری در دسترس و مقرون‌به‌صرفه هستند و یکی از معضلات تجاری‌سازی آن، کانون عملکردی، یعنی غشای پلیمری است. غشای تبادل کاتیون نفیون رایج‌ترین غشای استفاده‌شده در این نوع باتری است. اما محدودیت‌هایی از جمله هزینه زیاد و گزینش‌پذیری کم که به کاهش عملکرد باتری منجر می‌شود، پیش رو هستند. به‌همین دلیل پنج نوع ساختار غشا شامل غشاهای کاتیونی، آنیونی، دوخصلتی، دوقطبی و متخلخل غیریونی از سایر پلیمرها به‌ویژه پلیمرهای هیدروکربنی آروماتیک به‌عنوان جایگزین غشای نفیون تهیه و بررسی شده‌اند. اغلب این غشاها گزینش‌پذیری بیشتر و قیمت کمتر از نفیون دارند. البته رسانندگی یون و طول عمر این غشاها باید بهبود داده شوند. همچنین، آنچه از نتایج مطالعات تاکنون به‌دست آمده است، دو نوع غشای کاتیونی و متخلخل غیریونی با اعمال اصلاحات ساختاری و فرایندی قابلیت بیشتری برای دستیابی به مجموعه‌ای از خواص، عملکرد و هزینه مناسب را در کاربردهای عملی دارند.

۶- مراجع

- Xiong P., Zhang L., Chen Y., Peng S., and Yu G., A Chemistry and Microstructure Perspective on Ion-Conducting Membranes for Redox Flow Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 24770-24798, 2021.
- Ulaganathan M., Aravindan V., Yan Q., Madhavi S., Skyllas-

گروه‌ها تشکیل می‌دهند و مسیرهای عبور را مسدود می‌کنند. با تشکیل این پیوند رسانندگی پروتون کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش، افزایش محدودیت جریان به دلیل محدودشدن کانال جریان نیز است. این نوع جرم‌گرفتگی با غوطه‌وری غشا در سولفوریک اسید قابل کاهش است. پژوهشگران بررسی‌های طیف‌سنجی برای مطالعه جزئیات فرایند جرم‌گرفتگی غشاهای نفیون را در باتری VRFB گزارش کرده‌اند [۱۱۴]. روش‌هایی نیز برای دفع گونه‌های وانادیمی در غشاهای معمول پرفلوئوردار به‌کار گرفته شده است. اگرچه اغلب این روش‌ها موجب کاهش رسانندگی پروتون شده است. به‌عنوان نمونه با استفاده از اصلاح الکترون‌نشانی کاهش انتقال آب به یک‌سوم و کاهش عبور یون V^{4+} به حدود یک‌پنجم گزارش شده است [۱].

۴-۱۰ اثر فرایند بر خواص غشا

روش آماده‌سازی غشا و فرایندهای اصلاحی روی آن، شکل‌شناسی، خواص انتقال یون‌ها، رفتار تورم و در نتیجه پایداری و عملکرد غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهند. روش‌های متعددی برای بهبود خواص حین آماده‌سازی و تهیه غشا وجود دارند که برخی گزارش‌ها عبارت‌اند از: (۱) قالب‌ریزی محلول غشا با استفاده از حلال‌های دی‌متیل‌فرمامید، دی‌متیل‌سولفوکسید، N-متیل پیرولیدون و حلال‌های دارای گروه اتوکسی در دماهای تنش‌زدایی ۱۰۰، ۱۴۰ و ۱۸۰°C نشان داد، در دماهای کم، اثر نوع حلال بر دما غالب بوده و نوع حلال تعیین‌کننده خواص است. در حالی که در دمای زیاد اثر نوع حلال قابل چشم‌پوشی است. در غشاهای نفیون، استفاده از حلال دارای گروه اتوکسی به ضعیف‌ترین عملکرد در غشا منجر شده است. همچنین در بررسی مشابهی، حلال دی‌متیل‌فرمامید برای غشاهای بر پایه پلی(اتر اتر کتون) سولفون‌دار بهترین عملکرد پیل و دوام غشا را به‌همراه دارد. (۲) با افزایش دمای تنش‌زدایی به دلیل کاهش بلورینگی، عبور وانادیم کاهش می‌یابد. بنابراین هر نوع فرایندی که مقدار بلورینگی را تحت تأثیر قرار دهد، بر مقدار عبور وانادیم نیز مؤثر خواهد بود. همچنین، دماهای بیشتر خواص مکانیکی بهتری ارائه می‌دهند. (۳) غشاهای تهیه‌شده در حلال دارای گروه اتوکسی ضعیف‌ترین خواص

Kazacos M., and Lim T.M., Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1500309, 2016.

- Schwenzer B., Zhang J., Kim S., Li L., Liu J., and Yang Z., Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries,

- ChemSusChem*, **4**, 1388-1406, 2011.
4. Perry M.L. and Weber A.Z., Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5064, 2015.
 5. Mehdipour-Ataei S., Polymers and Clean Energy, *Iran. Polym. J.*, **31**, 5-6, 2022.
 6. Shin S.H., Yun S.H., and Moon S.H., A Review of Current Developments in Non-Aqueous Redox Flow Batteries: Characterization of Their Membranes for Design Perspective, *Rsc Adv.*, **3**, 9095-9116, 2013.
 7. Sheng J., Mukhopadhyay A., Wang W., and Zhu H., Recent Advances in the Selective Membrane for Aqueous Redox Flow Batteries, *Mater. Today Nano*, **7**, 100044, 2019.
 8. Sha'rani S.S., Jusoh N.W.C., Abouzari-Lotf E., Ahmad A., and Ali R.R., Evaluation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes for Vanadium Redox, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.*, **808**, 012026, 2020.
 9. Wu J., Dai Q., Zhang H., and Li X., Recent Development in Composite Membranes for Flow Batteries, *ChemSusChem*, **13**, 3805-3819, 2020.
 10. Choi C., Kim S., Kim R., Choi Y., Kim S., Jung H.Y., Yang J.H., and Kim H.T., A Review of Vanadium Electrolytes for Vanadium Redox Flow Batteries, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **69**, 263-274, 2017.
 11. Jirabovornwisut T. and Arpornwichanop A., A Review on the Electrolyte Imbalance in Vanadium Redox Flow Batteries, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 24485-24509, 2019.
 12. Cao L., Skyllas-Kazacos M., Menictas C., and Noack J., A Review of Electrolyte Additives and Impurities in Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Energy Chem.*, **27**, 1269-1291, 2018.
 13. Shen J., Liu S., He Z., and Shi L., Influence of Antimony Ions in Negative Electrolyte on the Electrochemical Performance of Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochim. Acta*, **151**, 297-305, 2015.
 14. Wei X., Liu S., Wang J., He Z., Zhao K., Yang Y., Liu B., Huang R., and He Z., Boosting the Performance of Positive Electrolyte for VRFB by Employing Zwitterion Molecule Containing Sulfonic and Pyridine Groups as the Additive, *Ionics*, **26**, 3147-3159, 2020.
 15. Wu X., Liu S., Wang N., Peng S., and He Z., Influence of Organic Additives on Electrochemical Properties of the Positive Electrolyte for All-Vanadium Redox Flow Battery, *Electrochim. Acta*, **78**, 475-482, 2012.
 16. Kim D. and Jeon J., A High-Temperature Tolerance Solution for Positive Electrolyte of Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Electroanal. Chem.*, **801**, 92-97, 2017.
 17. Zhou X.L., Zeng Y.K., Zhu X.B., Wei L., and Zhao T.S., A High-Performance Dual-Scale Porous Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Power Sources*, **325**, 329-336, 2016.
 18. Park S.K., Shim J., Yang J.H., Jin C.S., Lee B.S., Lee, Y.S., and 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.
 19. González Z., Flox C., Blanco C., Granda M., Morante J.R., and Menéndez R., and Santamaría R., Outstanding Electrochemical Performance of a Graphene-Modified Graphite Felt for Vanadium Redox Flow Battery Application, *J. Power Sources*, **338**, 155-162, 2017.
 20. Mehboob S., Ali G., Shin H.J., Hwang J., Abbas S., Chung K.Y., and Ha H.Y., Enhancing the Performance of All-Vanadium Redox Flow Batteries by Decorating Carbon Felt Electrodes with SnO₂ Nanoparticles, *Appl. Energy*, **229**, 910-921, 2018.
 21. Agar E., Dennison C.R., Knehr K.W., and Kumbur E.C., Identification of Performance Limiting Electrode Using Asymmetric Cell Configuration in Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Power Sources*, **225**, 89-94, 2013.
 22. Wittman R.M., Pratt H., Anderson T., and Preger Y., Gas Evolution from Mixed-Acid Vanadium Redox Flow Batteries, *ECS Meeting Abstracts*, **3**, 208, 2021.
 23. Sun C.N., Delnick F.M., Baggetto L., Veith G.M., and Zawodzinski (Jr) T.A., Hydrogen Evolution at the Negative Electrode of the All-Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Power Sources*, **248**, 560-564, 2014.
 24. Sun C.N., Delnick F., Baggetto L., Veith G.M., and Zawodzinski T.A., Investigation of the Hydrogen Evolution in All-Vanadium Redox Flow Battery, *ECS Meeting Abstracts*, **16**, 1665, 2013.
 25. Nam S., Lee D., and Kim J., Development of a Fluoroelastomer/Glass Fiber Composite Flow Frame for a Vanadium Redox Flow Battery (VRFB), *Compos. Struct.*, **145**, 113-118, 2016.
 26. Rudolph S., Schröder U., Bayanov I.M., and Pfeiffer G., Corrosion Prevention of Graphite Collector in Vanadium Redox Flow Battery, *J. Electroanal. Chem.*, **709**, 93-98, 2013.
 27. Choi H.S., Hwang G.J., Kim J.C., and Ryu C.H., Study on Current Collector for All Vanadium Redox Flow Battery, *Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**, 240-248, 2011.
 28. Satola B., Komsijska L., and Wittstock G., Corrosion

- of Graphite-Polypropylene Current Collectors during Overcharging in Negative and Positive Vanadium Redox Flow Battery Half-Cell Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A963, 2018.
29. Satola B., Komsysiaka L., and Wittstock G., Bulk Aging of Graphite-Polypropylene Current Collectors Induced by Electrochemical Cycling in the Positive Electrolyte of Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2566, 2017.
 30. Kim K.H. and Kim B.G., Development of Carbon Composite Bipolar Plate (BP) for Vanadium Redox Flow Battery (VRFB), *Compos. Struct.*, **109**, 253-259, 2014.
 31. Kim S., Yoon Y., Narejo G.M., Jung M., Kim K.J., and Kim Y.J., Flexible Graphite Bipolar Plates for Vanadium Redox Flow Batteries, *Int. J. Energy Res.*, **45**, 11098-11108, 2021.
 32. Huang Z., Mu A., Wu L., and Wang H., Vanadium Redox Flow Batteries: Flow Field Design and Flow Rate Optimization, *J. Energy Storage*, 103526, 2021.
 33. Gautam R.K. and Kumar A., A Review of Bipolar Plate Materials and Flow Field Designs in the All-Vanadium Redox Flow Battery, *J. Energy Storage*, **48**, 104003, 2022.
 34. Maurya S., Nguyen P.T., Kim Y.S., Kang Q., and 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.
 35. Hamzah H.M., Ting T.M., Abouzari-Lotf E., Ali R.R., and Sha'rani S.S., An Identification Size of the Interdigitated Flow Field on Pressure Loss Effects and Efficiencies in Vanadium Redox Flow Battery, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, **89**, 128-138, 2022.
 36. Ma X., Zhang H., Sun C., Zou Y., and Zhang T., An Optimal Strategy of Electrolyte Flow Rate for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Power Sources*, **203**, 153-158, 2012.
 37. Xiao W. and Tan L., Control Strategy Optimization of Electrolyte Flow Rate for All Vanadium Redox Flow Battery with Consideration of Pump, *Renew. Energy*, **133**, 1445-1454, 2019.
 38. Bhattacharjee A. and Saha H., Development of an Efficient Thermal Management System for Vanadium Redox Flow Battery under Different Charge-Discharge Conditions, *Appl. Energy*, **230**, 1182-1192, 2018.
 39. Brée L.C. and Mitsos A., Two-Tank Multi Compartment Redox Flow Battery, *J. Energy Storage*, **29**, 101412, 2020.
 40. Liu B., Zheng M., Sun J., and Yu Z., No-mixing Design of Vanadium Redox Flow Battery for Enhanced Effective Energy Capacity, *J. Energy Storage*, **23**, 278-291, 2019.
 41. Prifti H., Parasuraman A., Winardi S., Lim T.M., and Skyllas-Kazacos M., Membranes for Redox Flow Battery Applications, *Membranes*, **2**, 275-306, 2012.
 42. Hoang T.K. and Chen P., Recent Development of Polymer Membranes as Separators for All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Rsc Adv.*, **5**, 72805-72815, 2015.
 43. Zhang H., Zhang H., Li X., Mai Z., and Zhang J., Nanofiltration (NF) Membranes: the Next Generation Separators for All Vanadium Redox Flow Batteries (VRBs)?, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1676-1679, 2011.
 44. Mehdipour-Ataei S. and Mohammadi M., An Overview on Structure and Properties of Nafion Regarding Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application, *Basparesh (Persian)*, **11**, 26-40, 2021.
 45. Mehdipour-Ataei S. and Mohammadi M., Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Nanomaterials for Alcohol Fuel Cells*, **49**, 129-158, 2019.
 46. Thiam B.G. and Vaudreuil S., Recent Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 070553, 2021.
 47. Hwang G.J., Kim S.W., In D.M., Lee D.Y., and Ryu C.H., Application of the Commercial Ion Exchange Membranes in the All-Vanadium Redox Flow Battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **60**, 360-365, 2018.
 48. Jiang B., Wu L., Yu L., Qiu X., and Xi J., A Comparative Study of Nafion Series Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.*, **510**, 18-26, 2016.
 49. Thiam B.G., El Magri A., and Vaudreuil S., An Overview on the Progress and Development of Modified Sulfonated Polyether Ether Ketone Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *High Perform. Polym.*, **34**, 131-148, 2022.
 50. Chen D., Kim S., Li L., Yang G., and Hickner M.A., Stable Fluorinated Sulfonated Poly(arylene ether) Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries, *RSC Adv.*, **2**, 8087-8094, 2012.
 51. Akbarian-Feizi L., Mehdipour-Ataei S., and Yeganeh H., Survey of Sulfonated Polyimide Membrane as a Good Candidate for Nafion Substitution in Fuel Cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9385-9397, 2010.
 52. Rabiee A., Mehdipour-Ataei S., Banihashemi A., and Yeganeh H., Preparation of New Membranes Based on Sulfonated

- Aromatic Copolyimides, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 361-370, 2008.
53. Mohammadi M. and Mehdipour-Ataei S., Durable Sulfonated Partially Fluorinated Polysulfones as Membrane for PEM Fuel Cell, *Renew. Energy*, **158**, 421-430, 2020.
 54. Mohammadi M. and Mehdipour-Ataei S., Structural Investigation on Bulky Aliphatic-Aromatic Poly(aryl sulfone)s for Fuel Cell Performance, *React. Func. Polym.*, **155**, 104692, 2020.
 55. Mohammadi M. and Mehdipour-Ataei S., Preparation and Properties of Composite Membranes of Fully Fluorinated Nanofibrous Electrospun Mat Impregnated with Highly Sulfonated Polysulfone: Effect of Thermal Treatment on the Mat and the Membranes Thereof, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 17313-17328, 2022.
 56. Mohammadi M., Oroujzadeh M., and Mehdipour-Ataei S., Effect of Chain Extender on the Properties of Polysulfone-Based Membrane as a Candidate for Fuel Cell Proton Exchange Membrane, *Int. Seminar Polym. Sci. Technol.*, 648-651, Springer, Cham, 2018.
 57. Mehdipour-Ataei S., Mohammadi M., and Oroujzadeh M., Properties Assessment of Synthesized Sulfonated Poly(ether sulfones) Containing Coupling Agent as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application, *Collection of Abstract Papers 10th Iranian Fuel Cell Seminar*, 29, 2019.
 58. Chen D., Hickner M.A., Agar E., and Kumbur E.C., Optimizing Membrane Thickness for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.*, **437**, 108-113, 2013.
 59. Xi J., Li Z., Yu L., Yin B., Wang L., Liu L., Qiu X., and Chen L., Effect of Degree of Sulfonation and Casting Solvent on Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Power Sources*, **285**, 195-204, 2015.
 60. Pirali-Hamedani M. and Mehdipour-Ataei S., Effect of Sulfonation Degree on Molecular Weight, Thermal Stability, and Proton Conductivity of Poly(arylene ether sulfone)s Membrane, *Des. Monomers Polym.*, **20**, 54-65, 2017.
 61. Maurya S., Shin S.H., Kim Y. and Moon S.H., A Review on Recent Developments of Anion Exchange Membranes for Fuel Cells and Redox Flow Batteries. *Rsc Adv.*, **5**, 37206-37230, 2015.
 62. Abouzari-lotf E., Ghassemi H., Nasef M.M., Ahmad A., Zakeri M., Ting T.M., Abbasi A., and Mehdipour-Ataei S., Phase Separated Nanofibrous Anion Exchange Membranes with Polycationic Side Chains, *J. Mater. Chem.*, **5**, 15326-15341, 2017.
 63. Mohammadi M., Mehdipour-Ataei S., and Mohammadi N., Polymeric Membranes as Battery Separators, *Membrane Potential: An Overview*, Nova, New York, 2019.
 64. Wei X., Li B., and Wang W., Porous Polymeric Composite Separators for Redox Flow Batteries, *Polym. Rev.*, **55**, 247-272, 2015.
 65. Vrána J., Charvát J., Mazúr P., Bělský P., Dundálek J., Pociedič J., and Kosek J., Commercial Perfluorosulfonic Acid Membranes for Vanadium Redox Flow Battery: Effect of Ion-Exchange Capacity and Membrane Internal Structure, *J. Membr. Sci.*, **552**, 202-212, 2018.
 66. Shin J., Jeong B., Chinannai M.F., and Ju H., Mitigation of Water and Electrolyte Imbalance in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochim. Acta*, **390**, 138858, 2021.
 67. Lu M.Y., Jiao Y.H., Tang X.Y., Yang W.W., Ye M., and Xu Q., Blocked Serpentine Flow Field with Enhanced Species Transport and Improved Flow Distribution for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Energy Storage*, **35**, 102284, 2021.
 68. Shin J., Kim C., Jeong B., Vaz N., and Ju H., New Operating Strategy for All-Vanadium Redox Flow Batteries to Mitigate Electrolyte Imbalance, *J. Power Sources*, **526**, 231144, 2022.
 69. Knehr K.W., Agar E., Dennison C.R., Kalidindi A.R., and Kumbur E.C., A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport Through the Membrane, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1446, 2012.
 70. Haisch T., Ji H., Holtz L., Struckmann T., and Weidlich C., Half-Cell State of Charge Monitoring for Determination of Crossover in VRFB-Considerations and Results Concerning Crossover Direction and Amount, *Membranes*, **11**, 232, 2021.
 71. Bengui Z., Zhao M., Liu Q., Zhang X., Fu Y., Zhang E., Wang G., Zhang Z., and Zhang S., High Performance Positively Charged Membranes with Selective Swelling-Induced Ion Transport Channels for Vanadium Flow Battery Application, *J. Power Sources*, **526**, 231140, 2022.
 72. Zhang D., Xu Z., Zhang X., Zhao L., Zhao Y., Wang S., Liu W., Che X., Yang J., Liu J., and Yan C., Oriented Proton-Conductive Nanochannels Boosting a Highly Conductive Proton-Exchange Membrane for a Vanadium Redox Flow Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 4051-4061, 2021.
 73. Wang T., Moon S.J., Hwang D.S., Park H., Lee J., Kim S.,

- Lee Y., and Kim S., Selective Ion Transport for a Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) in Nano-Crack Regulated Proton Exchange Membranes, *J. Membr. Sci.*, **583**, 16-22, 2019.
74. Li J., Long J., Huang W., Xu W., Liu J., Luo H., and Zhang Y., Novel Branched Sulfonated Polyimide Membrane with Remarkable Vanadium Permeability Resistance and Proton Selectivity for Vanadium Redox Flow Battery Application, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 8883-8891, 2022.
75. Wang T., Jeon J.Y., Han J., Kim J.H., Bae C., and Kim S., Poly(terphenylene) Anion Exchange Membranes with High Conductivity and Low Vanadium Permeability for Vanadium Redox Flow Batteries (VRFBs), *J. Membr. Sci.*, **598**, 117665, 2020.
76. Liang D., Wang S., Ma W., Wang D., Liu G., Liu F., Cui Y., Wang X., Yong Z., and Wang Z., A Low Vanadium Permeability Sulfonated Polybenzimidazole Membrane with a Metal-Organic Framework for Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochim. Acta*, **405**, 139795, 2022.
77. Lawton J.S., Jones A., Tang Z., and Zawodzinski T.A., Tandem Measurement of Ion and Water Transport Properties for Vanadium Redox Flow Batteries, *ECS Meeting Abstracts*, **4**, 390, 2014.
78. Sun C., Chen J., Zhang H., Han X., and Luo Q., Investigations on Transfer of Water and Vanadium Ions Across Nafion Membrane in an Operating Vanadium Redox Flow Battery, *J. Power Sources*, **195**, 890-897, 2010.
79. Li J., Liu J., Xu W., Long J., Huang W., Zhang Y., and Chu L., Highly Ion-Selective Sulfonated Polyimide Membranes with Covalent Self-Crosslinking and Branching Structures for Vanadium Redox Flow Battery, *Chem. Eng. J.*, **437**, 135414, 2022.
80. Oh K., Moazzam M., Gwak G., and Ju H., Water Crossover Phenomena in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochim. Acta*, **297**, 101-111, 2019.
81. Wan Y.H., Sun J., Jian Q.P., Fan X.Z., and Zhao T.S., A Detachable Sandwiched Polybenzimidazole-Based Membrane for High-Performance Aqueous Redox Flow Batteries, *J. Power Sources*, **526**, 231139, 2022.
82. Yuan X.Z., Song C., Platt A., Zhao N., Wang H., Li H., Fatih K., and Jang D., A Review of All-Vanadium Redox Flow Battery Durability: Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies, *Int. J. Energy Res.*, **43**, 6599-6638, 2019.
83. Tang Z., Keith R., Aaron D.S., Lawton J.S., Papandrew A.P., and Zawodzinski T.A., Proton Exchange Membrane Performance Characterization in VRFB, *ECS Transactions*, **41**, 25, 2012.
84. Mohammadi N., Mehdipour-Ataei S., and Mohammadi M., Applications and Theoretical Aspects of Fluid Membrane Interaction, *Membrane Potential: An Overview*, Nova, NewYork, 2019.
85. Jeong S., Kim L.H., Kwon Y., and Kim S., Effect of Nafion Membrane Thickness on Performance of Vanadium Redox Flow Battery, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 2081-2087, 2014.
86. Jung H.Y., Jeong S., and Kwon Y., The Effects of Different Thick Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes on Performance of Vanadium Redox Flow Battery, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A5090, 2015.
87. Kim S., Yan J., Schwenzer B., Zhang J., Li L., Liu J., Yang Z., and Hickner M.A., Cycling Performance and Efficiency of Sulfonated Poly(sulfone) Membranes in Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1650-1653, 2010.
88. Wang Q., Qu Z.G., Jiang Z.Y., and Yang W.W., Numerical Study on Vanadium Redox Flow Battery Performance with Non-Uniformly Compressed Electrode and Serpentine Flow Field, *Appl. Energy*, **220**, 106-116, 2018.
89. Wang Q., Qu Z.G., Jiang Z.Y., and Yang W.W., Experimental Study on the Performance of a Vanadium Redox Flow Battery with Non-Uniformly Compressed Carbon Felt Electrode, *Appl. Energy*, **213**, 293-305, 2018.
90. Jeong D. and Jung S., Numerical Analysis of Cycling Performance of Vanadium Redox Flow Battery, *Int. J. Energy Res.*, **44**, 5209-5222, 2020.
91. Weber S., Peters J.F., Baumann M., and Weil M., Life Cycle Assessment of a Vanadium Redox Flow Battery, *Environ. Sci. Technol.*, **52**, 10864-10873, 2018.
92. Zhang Y., Zheng L., Liu B., Wang H., and Shi H., Sulfonated Polysulfone Proton Exchange Membrane Influenced by a Varied Sulfonation Degree for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Membr. Sci.*, **584**, 173-180, 2019.
93. Ding L., Song X., Wang L., Zhao Z., and He G., Preparation of Dense Polybenzimidazole Proton Exchange Membranes with Different Basicity and Flexibility for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *Electrochim. Acta*, **292**, 10-19, 2018.
94. Zhang Y., Wang H., Liu B., Shi J., Zhang J., and Shi H., An Ultra-High Ion Selective Hybrid Proton Exchange Membrane Incorporated with Zwitterion-Decorated Graphene Oxide for

- Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Mater. Chem.*, **7**, 12669-12680, 2019.
95. David O., Percin K., Luo T., Gendel Y., and Wessling M., Proton-Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Polyaniline Blends for All-and Air-Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Energy Storage*, **1**, 65-71, 2015.
 96. Wang G., Zhang M., He Z., Zhang J., Chen J., Wang R., Teng A., and Dai Y., Novel Amphoteric Ion Exchange Membranes by Blending Sulfonated Poly(ether ether ketone) with Ammonium Polyphosphate for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50592, 2021.
 97. Qiu J., Zhai M., Chen J., Wang Y., Peng J., Xu L., Li J., and Wei G., Performance of Vanadium Redox Flow Battery with a Novel Amphoteric Ion Exchange Membrane Synthesized by Two-Step Grafting Method, *J. Membr. Sci.*, **342**, 215-220, 2009.
 98. Ma J., Wang Y., Peng J., Qiu J., Xu L., Li J., and Zhai M., Designing a New Process to Prepare Amphoteric Ion Exchange Membrane with Well-Distributed Grafted Chains for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Membr. Sci.*, **419**, 1-8, 2012.
 99. Qiu J., Zhang J., Chen J., Peng J., Xu L., Zhai M., Li J., and Wei G., Amphoteric Ion Exchange Membrane Synthesized by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene and Dimethylaminoethyl Methacrylate into PVDF Film for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Membr. Sci.*, **334**, 9-15, 2009.
 100. Xu J., Dong S., Li P., Li W., Tian F., Wang J., Cheng Q., Yue Z., and Yang H., Novel Ether-Free Sulfonated Poly(biphenyl) Tethered with Tertiary Amine Groups as Highly Stable Amphoteric Ionic Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Battery, *Chem. Eng. J.*, **424**, 130314, 2021.
 101. Chu F., Chu X., Lv T., Chen Z., Ren Y., Zhang S., Yuan N., Lin B., and Ding J., Amphoteric Membranes Based on Sulfonated Polyether Ether Ketone and Imidazolium-Functionalized Polyphenylene Oxide for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *ChemElectroChem*, **6**, 5041-5050, 2019.
 102. Chen Y., Zhang S., Liu Q., and Jian X., Investigation of Poly(phthalazinone ether ketone) Amphoteric Ion Exchange Membranes in Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Mater. Sci.*, **55**, 13964-13979, 2020.
 103. Zhang B., Zhang E., Wang G., Yu P., Zhao Q., and Yao F., Poly(phenyl sulfone) Anion Exchange Membranes with Pyridinium Groups for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Power Sources*, **282**, 328-334, 2015.
 104. Seo S.J., Kim B.C., Sung K.W., Shim J., Jeon J.D., Shin K.H., Shin S.H., Yun S.H., Lee J.Y., and Moon S.H., Electrochemical Properties of Pore-Filled Anion Exchange Membranes and Their Ionic Transport Phenomena for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Membr. Sci.*, **428**, 17-23, 2013.
 105. Roh S.H., Lim M.H., Sadhasivam T., and Jung H.Y., Investigation on Physico-Chemical and Electrochemical Performance of Poly(phenylene oxide)-Based Anion Exchange Membrane for Vanadium Redox Flow Battery Systems, *Electrochim. Acta*, **325**, 134944, 2019.
 106. Ren J., Dong Y., Dai J., Hu H., Zhu Y., and Teng X., A Novel Chloromethylated/Quaternized Poly(sulfone)/Poly(vinylidene fluoride) Anion Exchange Membrane with Ultra-Low Vanadium Permeability for All Vanadium Redox Flow Battery, *J. Membr. Sci.*, **544**, 186-194, 2017.
 107. Min-suk J.J., Parrondo J., Arges C.G., and Ramani V., Polysulfone-Based Anion Exchange Membranes Demonstrate Excellent Chemical Stability and Performance for the All-Vanadium Redox Flow Battery, *J. Mater. Chem.*, **1**, 10458-10464, 2013.
 108. Zhang B., Zhang S., Weng Z., Wang G., Zhang E., Yu P., Chen X., and Wang X., Quaternized Adamantane-Containing Poly(aryl ether ketone) Anion Exchange Membranes for Vanadium Redox Flow Battery Applications, *J. Power Sources*, **325**, 801-807, 2016.
 109. Che X., Zhao H., Ren X., Zhang D., Wei H., Liu J., Zhang X., and Yang J., Porous Polybenzimidazole Membranes with High Ion Selectivity for the Vanadium Redox Flow Battery, *J. Membr. Sci.*, **611**, 118359, 2020.
 110. Zhou X., Xue R., Zhong Y., Zhang Y., and Jiang F., Asymmetric Porous Membranes with Ultra-High Ion Selectivity for Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.*, **595**, 117614, 2020.
 111. Xu W., Long J., Liu J., Luo H., Duan H., Zhang Y., Li J., Qi X., and Chu L., A Novel Porous Polyimide Membrane with Ultrahigh Chemical Stability for Application in Vanadium Redox Flow Battery, *Chem. Eng. J.*, **428**, 131203, 2022.
 112. Ling L., Xiao M., Han D., Ren S., Wang S., and Meng Y., Porous Composite Membrane of PVDF/Sulfonic Silica with High Ion Selectivity for Vanadium Redox Flow Battery, *J. Membr. Sci.*, **585**, 230-237, 2019.

113. Luo T., Dreusicke B., and Wessling M., Tuning the Ion Selectivity of Porous Poly(2,5-benzimidazole) Membranes by Phase Separation for All Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.*, **556**, 164-177, 2018.
114. Vijayakumar M., Bhuvaneshwari M.S., Nachimuthu P.,

Schwenzer B., Kim S., Yang Z., Liu J., and Graff G.L., Thevutasan S., and Hu J., Spectroscopic Investigations of the Fouling Process on Nafion Membranes in Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Membr. Sci.*, **366**, 325-334, 2011.