

УДК 541.136, 541.132.6, 621.352

Ю.В. Полищук, Н.Д. Кошель

ПРОТОЧНЫЕ РЕДОКС-АККУМУЛЯТОРЫ В СИСТЕМАХ РЕЗЕРВИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Приведен обзор научных и технических достижений в области создания проточных редокс-аккумуляторов (РОА). В РОА реагенты и продукты двух электродных редокс-систем в растворенном виде циркулируют через электрохимический генератор. В условиях раздельного хранения редокс-систем катода и анода блокируются процессы саморазряда, не деградируют реагенты в растворах. Энергия и мощность РОА независимы друг от друга, так как запас энергии зависит от объема растворов, а мощность зависит от параметров генератора. Циркуляция растворов через генератор снимает проблемы отвода тепла. РОА считали перспективными для аккумулирующей подсистемы на тепловых, ветровых и солнечных электростанциях, где режим нагрузки испытывает значительные колебания во времени. Считалось возможным их применение и в качестве силовых энергоустановок на транспорте. Рассмотрен принцип работы и схема устройства электрохимического генератора. В настоящее время из всех вариантов наиболее удачной оказалась ваннадиевая редокс-система. Для нее отмечено практическое использование в качестве аккумулирующей системы автономной ветровой электростанции в районах, где отсутствует единая система распределения электрической энергии. Отмечены причины, которые в заметной мере ухудшают характеристики редокс-аккумуляторов. К ним относятся, в первую очередь, неидеальная селективность ионообменных мембран и заметный трансмембранный электроосмотический перенос воды между растворами двух редокс-систем.

Ключевые слова: проточный редокс-аккумулятор, резервирование энергии, заряднение, разряжение, удельная энергия, удельная мощность, мембрана.

Введение

Среди многих типов технически обратимых электрохимических источников тока особое место занимает группа систем, известных под общим названием редокс-аккумуляторы (РОА) или проточные редокс-аккумуляторы (Flow redox battery) [1 – 6].

К этому классу химических источников тока (ХИТ) относятся системы, в которых окисленная и восстановленная формы двух реагентов, участвующих в электрохимических реакциях на электродах (окислитель и восстановитель, каждый в двух формах), находятся в растворенном виде и хранятся в отдельных емкостях. Эта особенность позволяет конструктивно отделить электрохимический элемент-реактор от зоны хранения реагентов (как и в топливных элементах). Так как объем реагентов может быть неограниченным, доля массы самого реактора по отношению к массе реагентов становится очень малой. Это и обеспечивает принципиальную возможность создания источников с высокой удельной энергией, как и у топливных элементов.

В отличие от топливных элементов, где топливо и окислитель расходуются безвозвратно, в РОА – аккумуляторе запас химических веществ постоянный. В разрядном процессе реагенты расходуются (преобразуются в продукты), а в зарядном – восстанавливаются.

Принцип раздельного хранения обоих реагентов позволяет в значительной мере (иногда полностью) блокировать процессы саморазряда, которые чаще всего протекают в самом генерирующем блоке при контакте двух редокс-систем через разделяющий их сепаратор между собой и с электродами. Это дает существенные преимущества РОА при использовании в системах аккумулирования энергии, рассчитанных на большие энергоемкости и длительные циклы накопления, хранения и использования энергии.

К достоинствам РОА с двумя растворенными реагентами можно отнести следующее.

– Энергия и мощность РОА являются независимыми друг от друга. Для проточных редокс-аккумуляторов запас энергии пропорционален объему растворов, в то время как мощность зависит от размера и количества единичных ячеек. Это означает, что РОА можно модернизировать для получения большей энергии, добавив дополнительные емкости с электролитом, а для увеличения мощности – путем добавления ячеек.

– РОА имеют относительно длинный жиз-

ненный цикл. Твердофазные активные вещества, входящие в состав электродов промышленных батарей, в процессе циклирования подвержены механическим деформациям, что сокращает их срок службы. Активные вещества в РОА находятся в электролите в виде растворенных форм и не деградируют.

– Работа промышленных аккумуляторных батарей в режиме большой мощности сопровождается большим выделением тепла и термическими деформациями электродов, что сокращает их срок службы. В непроточных источниках проблема отвода тепла принципиально ограничивает максимальный габаритный размер ХИТ, поскольку поток генерации тепла пропорционален кубу габаритного размера батареи (объему), а поток теплоотвода – квадрату габаритного размера (габаритной площади батареи). Поэтому источник тока на большую мощность без специального охлаждения может быть сконструирован только в виде большого числа небольших элементов.

В РОА циркулирующий через внешний теплообменник электролит выступает в качестве охлаждающей жидкости, поэтому проблема стабилизации рабочей температуры легко решается для батарей любой мощности.

– Конструктивно батареи РОА представляют собой разборный блок с легко заменяемыми при необходимости электродами. В такой конструкции электроды удобно выполнять биполярными, т.е. одна сторона каждого электрода одной ячейки является ее положительным электродом, а противоположная – отрицательным электродом следующей ячейки. Это позволяет конструировать компактные высоковольтные батареи без сложной системы межэлектродных соединений.

Биполярный конструктивный принцип практически невозможно использовать для неразборных аккумуляторных батарей с твердофазными активными веществами, поскольку в процессе циклирования из-за постепенной деградации активных веществ на электродах ускоренно накапливаются различия в их емкости, что приводит к выходу из строя всей батареи.

– РОА характеризуются более высокой обратимостью при циклировании. Это, наряду с более эффективным терморегулированием, позволяет заряжать редокс-батареи также быстро, как они разряжаются.

– РОА, по сравнению с традиционными ХИТ, менее восприимчивы к перезарядам или недозарядам, частичному разряду, что упрощает их обслуживание и эксплуатацию.

– Электролитом в РОА, общим для всех ячеек, управляют автоматически на уровне системы. В промышленных же батареях контроль состояния электролита (его уровень и концентрацию) необходимо проводить индивидуально для каждой ячейки. Для больших батарей это дорогостоящий и трудоемкий процесс.

Недостатки РОА связаны с необходимостью циркуляции растворов, т.е. использования насосов, электролитопроводов и регулирующего оборудования. Отсюда следует дополнительное усложнение и удорожание конструкции, а также появление затрат на замену регулирующих и контролируемых узлов проточной системы. Часть вырабатываемой электроэнергии расходуется для циркуляции растворов. Это снижает энергоэффективность РОА, тем сильнее, чем меньше удельная мощность батареи (кВт/дм³), так как чем меньше удельная мощность, тем больше размер батареи на 1 кВт (большее число электродов и их габариты), и тем больше будет расход энергии на циркуляцию растворов, т.е. доля от выработанной энергии. Часть выработанной энергии теряется из-за возникновения неизбежных токов утечки, и появляется неравномерность распределения токов по элементам. При этом, чем эффективнее и экономнее циркуляционная система, тем больше токи утечки. И наоборот – уменьшение токов утечки конструктивными способами ведет к возрастанию потерь энергии на циркуляцию.

Области применения

Изначально РОА предназначался для использования в качестве аккумулирующей подсистемы в системах, преобразующих энергию возобновляемых источников, где режим нагрузки испытывает значительные колебания во времени. Это могут быть и крупные электростанции (дневная и ночная нагрузка), и автономные энергоустановки, работающие на возобновляемых источниках энергии (ветровой и солнечной), и системы аварийного резервирования энергии на предприятиях. Из-за цикличности и неравномерности поступления и расходования энергии такие энергоустановки могут работать с приемлемыми эксплуатационными характеристиками и достаточным КПД только в комбинации с аккумулирующей подсистемой. По величине удельной энергии и мощности, РОА-батареи заняли свою нишу наравне с традиционными батареями.

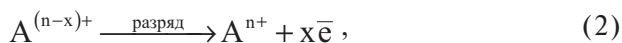
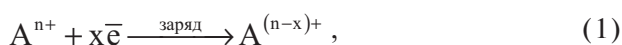
Важной характеристикой при выборе потребителем батареи служит величина стоимости энергии, приведенной на единицу мощности или энергии. Как показывает практика, стоимость генерируемой энергии в редокс-аккумуляторах на сегодняшний момент выше, чем у промышленных источников тока, электричес-

ких и электрохимических конденсаторов и других видов преобразователей видов энергии в электричество.

Устройство и принцип работы редокс-аккумулятора

На рисунке показана типичная система РОА на основе растворенных реагентов и продуктов, растворенных в электролите. В режиме разряда растворы анолита и католита проходят через пористые электроды, генерирующие электрический ток, который проходит через внешнюю цепь нагрузки. Носители тока в растворах транспортируются через сепаратор (обычно ионообменную мембрану (ИОМ)), который служит для разделения растворов анолита и католита. Реакции в общем виде могут быть записаны в таком виде:

отрицательный электрод



положительный электрод

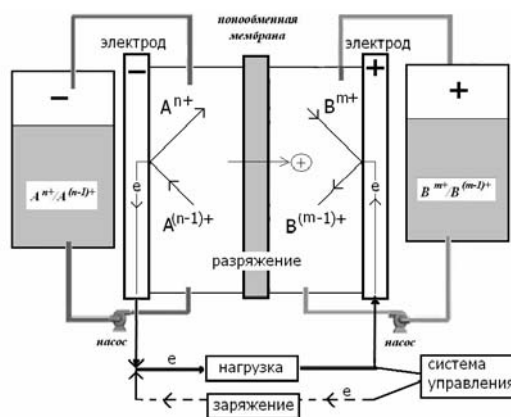
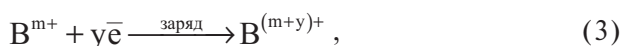


Рис. 1. Принципиальная схема окислительно-восстановительных процессов, транспорта электронов в цепи, переноса ионов в электролите и через мембрану в РОА в процессе разряда. При зарядке направления всех процессов, указанных стрелками, меняются на обратные

Генерирующий модуль (реактор) состоит из батареи отдельных ячеек. Катодное и анодное пространство каждого элемента, через которые циркулируют два электролита, разделены сепаратором. Отдельные элементы в блоке можно располагать последовательно, чтобы увеличить общее напряжение блока, или параллельно, чтобы увеличить ток. Блоки могут коммутировать-

ся в электрическую цепь последовательно или параллельно.

В РОА могут использоваться два типа сепараторов:

– *микропористые сепараторы* (типа Daramic), которые допускают некоторую фильтрацию жидкостей между анодными и катодными камерами при наличии перепада давления. Из-за механического смешивания растворов и диффузии через сепаратор использование микропористых сепараторов приводит к дополнительной потере реагентов и снижению кулоновской эффективности. Их применение допустимо в тех случаях, когда электролит в обеих камерах имеет одинаковый состав (например, щелочь или кислота в кислородно-водородных РОА, где оба реагента газозапасные и мало растворимы в электролите).

– *ионообменные мембраны*, которые являются одним из наиболее важных и дорогостоящих компонентов в РОА.

Ионообменные мембраны делятся на катионообменные и анионообменные, в зависимости от типа ионных функциональных групп, присоединенных к матрице мембраны. Катионообменные содержат отрицательно заряженные группы, такие как $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$. Они обеспечивают свободное прохождение катионов, но непроницаемы для анионов. Аниониты содержат фиксированные положительные функциональные группы, такие как $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ и обеспечивают свободный перенос только анионов.

Выбор типа мембраны определяется тем, какой ион – катион или анион обеспечивает перенос заряда (тока) в обоих направлениях при зарядке и разрядке. В идеальных мембранах перенос зарядов (тока) должен осуществляться только одним из видов ионов. Однако через реальные ИОМ, как правило, не обладающие идеальной селективностью, могут проникать и другие ионы того же или противоположного знака. Это снижает кулоновскую эффективность батареи и, что более существенно, вызывает необходимость периодического корректирования состава растворов.

На ионообменных мембранах, число переноса в которых для ионов, переносящих заряд, близко к единице, возникает максимальный диффузионный потенциал (потенциал Доннана), снижающий рабочее напряжение каждого элемента на заметную величину.

Из анионообменных мембран активно используют Selemion AMV (Asahi Glass).

Предложен целый ряд катионообменных ИОМ, наиболее распространенными из которых являются Nafion (DuPont), Dow, мембраны на

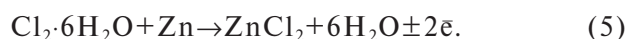
основе перфторсульфоновой кислоты, Selemion и Flemion (Asahi Glass), k142 (Asahi Chemicals). В полупромышленных и промышленных образцах РОА чаще используют Nafion из-за высокой протонной и натриевой проводимости и ее проверенной надежностью в других устройствах.

В общем случае мембрана должна совмещать низкую стоимость с хорошей ионной проводимостью и устойчивостью в используемом электролите, низкое электрическое сопротивление, большой срок службы. Высоких механических свойств не требуется [7–9].

Некоторые примеры реализации редокс-аккумуляторов

Система Zn/Cl₂ [10,11]

При комнатных температурах хлор является коррозионно активным и опасным компонентом. Но при температуре ниже 9°C образует твердый хлоргидрат $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, объем которого существенно меньше, чем у хлора. Суммарная реакция в элементе имеет вид:



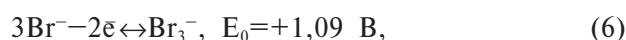
Напряжение разомкнутой цепи = 2,1–2,2 В.

Материал хлорного электрода – активированный графит или титан. Цинковый электрод работает в подкисленном HCl растворе ZnCl_2 при pH 2–5. Для снижения дендритообразования в электролит вводят NaCl или KCl. Рабочие плотности тока находятся в диапазоне 40–160 мА/см². Удельная энергия 70–150 Вт·час/кг, КПД 55–65%, ресурс 500–1500 циклов. В США испытывали установки до 10 кВт. Саморазряд большой, до 1%/ч.

Существенным недостатком данной системы является, кроме опасности работы с хлором узкий температурный интервал рабочих температур +9...–10°C, так как при $t > +9^\circ\text{C}$ – хлор переходит в газ, а при $t < -10^\circ\text{C}$ электролит замерзает.

Система Zn/Br₂ [4–6,12]

Это одна из первых систем РОА, разработка которой началась с 1975 г. Аналог хлор-цинковых аккумуляторов, которые хотя и имеют хорошие технические характеристики, из-за опасности хлора перспектив не имеют. Бром более безопасен в обращении, при температуре 15–30°C он находится в жидком состоянии. На положительном электроде протекает реакция



на отрицательном:



Также в объеме электролита возможно про-

текание побочного процесса:



Особенностью этой системы является более высокая скорость превращений на электроде Zn/Zn^{2+} по сравнению с электродом $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$. Для компенсации этой разности скоростей необходимо использовать токоъемники с высококоразвитой поверхностью, как правило, из графита. Однако в процессе длительной работы графит склонен к окислению, что приводит к деградации емкости батареи. Электролитом служит водный раствор 1,0–7,7 М ZnBr_2 с добавками хлорида натрия или калия. Также в раствор вводят четвертичные соединения аммония для снижения потерь брома за счет испарения, в которых последний связывается органическим лигандом. В некоторых случаях для создания рН=2–3 вводят HBr . Оба раствора циркулируют через внешние емкости.

Диапазон рабочих плотностей тока 20–50 mA/cm^2 , напряжение 1,6–1,8 В, рабочая температура –10...+50°C. Удельная энергия 40–70 $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$. Ресурс 300–500 циклов. При невысоких плотностях тока коэффициент использования составляет 80% и снижается до 45–50% при плотностях тока около 100 mA/cm^2 .

Повышенный интерес к этой системе был связан с возможной перспективой ее использования для тяговой установки электромобиля (практически единственный удовлетворительный вариант в классе РОА), поэтому уровень разработки был весьма высокий, мощные батареи успешно испытаны на электромобиле и в крупномасштабной энергетике на электростанциях. Высокая удельная энергия – 60–70 $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ и в 4–5 раз более низкая стоимость аккумуляции энергии по сравнению со свинцовыми аккумуляторами делали эту систему весьма привлекательной для широкого применения. Однако конкуренции с другими системами бром-цинковая система РОА тоже пока не выдерживает.

Для электромобиля существует ряд альтернативных вариантов, более приемлемых по отдельным характеристикам (топливные элементы, никель-водородные, натрий-серные или никель-хлоридные аккумуляторы и др.). Так как в бром-цинковой системе необходимо активировать углеграфитовые катоды катализаторами на основе благородных металлов, можно предполагать существование некоторого дрейфа характеристик во времени из-за пассивационных явлений, характерных для каталитических процессов. В то же время для стационарных энергоустановок в энергетике высокая удельная энергия не является существенно важным достоинством – здесь требуется длительный ресурс, ста-

бильность, низкая стоимость изготовления и эксплуатации, простота работы и обслуживания. По этим признакам среди РОА можно выбрать более рациональные варианты.

Другая область использования бром-цинковых РОА – для устройств «гашения» пиковых нагрузок. Основные достоинства данной системы: относительно низкая стоимость, доступность электродных материалов, низкая поляризация электродов. Очевидными недостатками системы является: высокий саморазряд, образование дендритного цинка (при плотностях тока выше 15 mA/cm^2), а следовательно, возможность короткого замыкания, коррозия цинка.

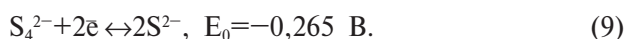
Тем не менее в 2009 г по программе энергетического ведомства США на эту систему для ветроэнергетических установок тоже был выделен объем работ 6 млн \$ (создание станции мощностью 500 кВт, с энергозапасом 3000 кВт·час, в North Reading, MA; Syracuse, NY; Sacramento, Rancho Cordova, CA).

Система Br/S [4,6]

Первооткрывателями в разработке этой системы является Regenesys Technologies Ltd. На сегодняшний момент они сконструировали вторую пилотную батарею для крупномасштабных электрических сетей энергоемкостью 120 МВт·ч. В 2004 г. получили эксклюзивную лицензию на изготовление Br/S аккумулирующей системы.

На положительном электроде бромид ион переходит в трибромид ион по реакции (6).

На отрицательном электроде сера, которая находится в виде растворимых полисульфидов, переходит в сульфид-ион



Анолит – раствор NaBr , католит – смесь полисульфидов натрия. Токосъемник сульфидного электрода – сульфид никеля, бромидного – графит. Эффективность работы составляет около 80%, при этом удельная энергия составляет 20–30 $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{л}$.

К недостаткам этой системы можно отнести необходимость турбулизации электролита или обеспечение высокой скорости его прокачки, чтобы достигать высоких характеристик.

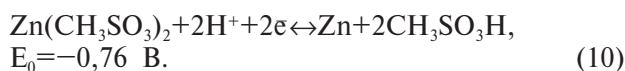
Система Zn/Ce [4,6,12–14]

Из всех известных РОА система цинк-церий в метансульфоном электролите имеет самое высокое значение НРЦ (2,4В) и, следовательно, самое высокое значение теоретической удельной энергии. Однако при таком большом НРЦ возникают серьезные проблемы с коррозией материалов и разложением воды.

Система принадлежит к гибриднему типу – в заряженном состоянии цинк накапливается в твердофазной форме на отрицательном элект-

роде, и качественно по своим характеристикам аналогична свинцово-кислотным РОА с метансульфоновым электролитом.

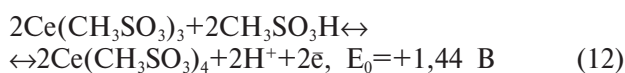
На отрицательном электроде протекает основная реакция:



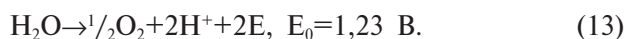
Так как равновесный потенциал цинка намного отрицательнее водородного, при заряде протекает побочная реакция выделения водорода:



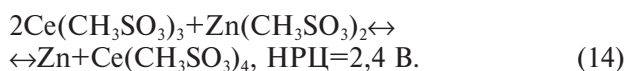
На положительном электроде могут идти две реакции, основная:



и побочная реакция выделения кислорода при заряде:



Суммарная реакция в батарее



В качестве растворителя для ионов цинка и церия используют метансульфоновую кислоту, которая по электропроводности соизмерима с соляной кислотой. Обе соли имеют в ней хорошую растворимость. Электролит прокачивают через обе электродные камеры, разделенные мембраной Nafion.

Цинк-цериевая система характеризуется достаточно стабильной работой, проверенной до 60 циклов. Коэффициент использования составляет 60–80% при 50°C, при более низких температурах несколько меньше – 30–40%. Емкость при разряде в лучшем случае составляет ~1600 А·ч/м². К недостаткам РОА Zn/Ce следует отнести необходимость использовать метансульфоновую кислоту высокой концентрации. С одной стороны, это снижает вероятность протекания побочных процессов (за счет уменьшения количества воды), а с другой – обеспечивая большую растворимость цинка.

Система Fe/Cr [1,4,15]

Значительные усилия направлены на разработку редокс-аккумуляторов системы Fe/Cr с двумя нейтральными электродами из углеродистых материалов.

На отрицательном электроде протекает ре-

акция:



На положительном:



Эта система РОА реализуется в простейшей конструкции с двумя отдельными циркуляционными контурами (проток растворов активных веществ в HCl – 7–12 л/мин на 1 кВт мощности), разделенными в межэлектродных пространствах анионообменными мембранами. При напряжении 0,9–1,2 В достигается удельная мощность до 0,6 кВт/м², фарадеевский КПД до 95%.

Хорошие кинетические характеристики достигаются при активации катодов золотом, хотя, как показано в [14], активация не обязательна и даже приводит к некоторому увеличению выхода по току водорода в зарядном цикле. Экспериментальным путем установили, что срок службы РОА на основе железохромовой системы может превышать 25–30 лет. Недостаток – необходимость применения анионообменных мембран, которые существенно уступают катионитовым по величине сопротивления, так как подвижность анионов намного меньше, чем подвижность катионов.

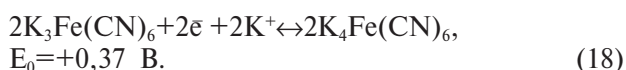
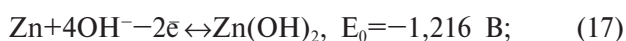
Недостатком данной системы также можно считать зависимость эффективности циклирования от материала инертного электрода (особенно сильно влияет степень кристалличности графита). Известно, что графитовые электроды склонны к изменению структуры в процессе длительной работы.

Система Zn/гексацианоферрат (ферроцианид) [16,17]

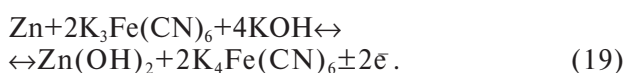
Предложена в 1978 г в Японии и США. Исследовалась в ДХТИ в 1993–1996 гг., поэтому ее потенциальные характеристики определены точно (без рекламных параметров). Принадлежит к группе гибридных РОА. Так как здесь одно активное вещество (цинк) накапливается на электродах, запас емкости и энергии пропорционален габаритам самого генерирующего ток устройства. Равновесное напряжение РОА – 1,85 В, что близко к напряжению свинцового аккумулятора. Разрядный процесс на электроде $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ имеет большую константу скорости (около 0,01 см/с), поэтому протекает в диффузионном режиме без применения катализаторов. Обычно используют углеродистые ткани, а процесс ведут в насыщенном растворе с избытком соли в виде осадка. Это существенно увеличивает удельную энергию системы и делает ее независимой от объема соб-

ственно раствора, который при этом выполняет только транспортные функции и требуется в ограниченном количестве. Анодный процесс растворения цинка также протекает достаточно быстро в щелочном растворе.

В элементе протекают электродные реакции:



И суммарная реакция в батарее:



Значение стандартной ЭДС для этой реакции составляет 1,59 В, однако реально напряжение разомкнутой цепи будет несколько больше: в заряженном состоянии находится в интервале 1,7–1,8 В, в разряженном 1,5–1,6 В.

Теоретическая удельная энергия этой системы согласно суммарной реакции (19) составляет 92 Вт·ч/кг. Это небольшая величина по сравнению с другими перспективными системами, но для стационарных энергетических установок это не есть существенный недостаток.

Реально по литературным данным удельная энергия достигает значений на уровне свинцовых аккумуляторов, 20–30 Вт·ч/кг. Реакция восстановления гексацианоферрата обратима, практически на всех материалах протекает в диффузионном режиме и не требует применения катализаторов.

Анодный процесс протекает в насыщенном цинком растворе щелочи, с избытком $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Однако при заряде цинк накапливается на поверхности электрода, поэтому существует ограничение на предельный запас энергоёмкости, или отношение энергии к мощности. В [17] описана длительно циклировавшаяся батарея с удельным энергозапасом 0,25 А·ч/см³. Положительный электрод из графитового войлока контактирует с металлической сеткой-токосъемником. Электролит – 2 н. раствор NaOH с добавкой гексацианоферратов. В 1994 г. на кафедре технологии электрохимических производств УДХТУ был изготовлен лабораторный макет редокс-аккумулятора системы цинк-гексацианоферрат. РОА состоял из реактора 2×10 см (проток вдоль длинной стороны), двух резервуаров с католитом и анолитом, двух перистальтических насосов, которые обеспечивали проток растворов с регулируемой скоростью через два электродных контура. Отрицательный электрод – стальная коллекторная пластина, на которую

для увеличения поляризации выделения водорода и защиты цинка от коррозии нанесен слой свинца. Катод – углеграфитовая ткань. Анодный и катодный контуры разделены катионообменной мембраной МРФ-26 (НПО Пластполимер, Россия). Для стабилизации гидродинамического режима и задержки дендритов цинка при разряде в анодном пространстве расположена гофрированная и перфорированная пластина (сепаратор).

В пике мощности достигается плотность тока 0,08–0,09 А/см² и плотность мощности 0,092 Вт/см², или при толщине рабочей части элемента 3,6 мм – 0,26 кВт/л. При средней массе рабочего пространства 3 г/см³ удельная мощность составляет около 90 Вт/кг.

Теоретически ток переносится в батарее только ионами K^+ , а в контурах с насыщенными растворами гексацианоферратов Fe^{2+} и Fe^{3+} должно происходить только превращение одной соли в другую в твердой фазе, путем кристаллизации продукта и растворения реагента в зарядно-разрядном процессе. Однако при длительной работе через мембрану проникают и ионы OH^- в заметном количестве, что вызывает проблему корректирования обоих растворов. Возникают также проблемы на цинковом электроде, связанные с кинетикой растворения продукта разряда, циркулирующего в виде суспензии.

Ванадиевая система [1–4, 18–30]

Ранние работы по ванадиевым РОА (ВРБ) были предприняты НАСА в 1970-е годы и позже «Электротехнической лабораторией» (ETL) в Японии.

Интересная особенность этих батарей заключается в том, что на обоих электродах (углеграфитовые материалы) используются соли ванадия разной валентности, что существенно упрощает технологический цикл и делает систему более надежной при длительной эксплуатации. На отрицательном электроде идет реакция:



На положительном:



Суммарная реакция:



С 1984 года в Университете Нового Южного Уэльса (UNSW) в Сиднее, Австралия работы были сосредоточены на электролите и его стабильности при высоких концентрациях, а также на производстве электролита из доступ-

ного сырья. В доказательство перспективности данной системы были построены прототипы, включая батареи для хранения электроэнергии, произведенной на солнечных фотоэлектрических панелях (Таиланд); резервные системы для подводных лодок (австралийского министерства обороны), аккумулятор для электрического гольф-мобиля; 450 кВт–900 кВт батареи для выравнивания пиковых нагрузок (Kashima-Kita Electric Power Corporation, Japan). В 1998 году, права интеллектуальной собственности на технологии были проданы Pinnacle VRB, Ltd (Мельбурн, Австралия). Sumitomo Electric Industries (Осака, Япония) приобрела технологию и, в соответствии с лицензией от Pinnacle, продолжает дальнейшее развитие технологий путем разработки конструкции батареи и вспомогательных систем.

Ванадиевая система к настоящему времени получила наибольшее развитие и представлена промышленными прототипами в различных странах для различных областей применения. Обычно для разделения межэлектродных пространств используют катионообменные мембраны Nafion. Почти во всех других редокс-батареях ионный обмен между полуэлементами осуществляется путем переноса протонов через ИОМ, но через реальные ИОМ могут химически перемещаться и другие катионы, пусть и медленными темпами. В случае ванадиевых батарей это явление не критично, поскольку оба электролита содержат одинаковые химические компоненты.

Интересные результаты показаны в работе [21], где представлены результаты испытания ванадиевого аккумулятора для гольф-кара.

Результаты сравнивали с традиционным свинцовым аккумулятором и литий-ионной батареей, рассчитанных на одинаковую нагрузку применительно к электромобилю. Среднюю удельную мощность определяли исходя из 22 Вт/л (на 1 л реагентов), энергоемкость составляла 14,6 Втч/л. КПД около 65%, без учета потерь, связанных с циркуляцией. Авторы считают, что повысить производительность можно за счет улучшения растворимости ванадия с использованием модифицированных электролитов, улучшения и оптимизации конструкции ячейки. На практике была получена удельная мощность 20–35 Вт/л в зависимости от концентрации электролита. Из расчета полученной плотности энергии 25 Втч/л, для обеспечения 110 ч пробега при 72 В на батарее необходимо примерно 317 л электролита. Если прогнозировать количество электролита для оптимизированных батарей, его потребуется 424 литра и 400 кг соответственно. Это намного больше, чем литий-ионный аккумулятор и на 40% больше по объе-

му, чем традиционные свинцово-кислотные.

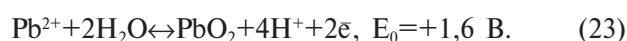
В 1998 компания Hydro Tasmania построила Huxley Wind Farm – установку из 3-х ветряных турбин для сельскохозяйственного назначения мощностью 250 кВт, обеспечивающая 20% энергопотребления острова King Island. В сетях энергопередачи возникали суточные колебания, и для выравнивания колебаний нагрузки в сети были установлены ванадиевые редокс-аккумуляторы. Позже энергоустановка была расширена за счет двух дополнительных ветряных турбин по 850 кВт в паре с ВРБ на 200 кВт [24].

На основании результатов, полученных для 1 кВт ВРБ, состоящей из 14 единичных ячеек, сконструирована стековая система на 10 кВт [25,26]. Авторы [27] для 10 кВт системы отмечают, что максимальный КПД 82,4% наблюдается при плотности тока 50 мА/см² для единичной ячейки и 82,35% для батареи на 10 кВт.

Свинцово-кислотные РОА с растворимыми реагентами [31–37]

Химизм процессов в данном типе РОА отличается от традиционных СКА с серной кислотой, поскольку в разрядных реакциях на обоих электродах твердофазные активные вещества PbO₂ и Pb образуют один продукт, переходящий в раствор – метансульфонат свинца. Это серьезное преимущество системы, так как циркуляционный контур один и электродные пространства не нуждаются в разделении.

При заряде на положительном электроде свинец (II) восстанавливается до оксида свинца:



На отрицательном электроде протекает реакция:



Суммарная реакция в элементе:



То, что твердофазные реагенты в разряде полностью растворяются и при заряде заново восстанавливаются на электродах, обеспечивает постоянство структуры и свойств реагентов PbO₂ и Pb в каждом цикле. В классических СКА оба реагента в зарядно-разрядных циклах переосаждаются в твердофазной форме, постепенно осыпаясь и изменяя структурные характеристики, что приводит к снижению емкости. Свинцово-кислотный РОА принадлежит к гибридно-му типу – на обоих электродах накапливается при заряде твердофазный реагент, и это ставит ограничение по предельной энергоемкости. К

группе РОА свинцово-кислотную систему в метансульфоном электролите можно отнести потому, что электролит циркулирует через батарею, а процессы саморазряда в элементах блокируются из-за того, что большая часть электролита находится вне батареи.

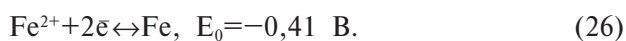
По сравнению с другими РОА данная система имеет серьезное преимущество — из-за использования одного электролита в контурах обоих электродов, нет необходимости использовать ионообменную мембрану, что существенно удешевляет и упрощает конструкцию. Этим система СКРОА принципиально отличается от аналогичных гибридных. Однако, как и другие гибридные элементы с одним твердым электродом, существует риск изменения морфологии электрода при циклировании (образование дендритных осадков с последующим разрывом сепаратора и КЗ). Для предотвращения дендритообразования предложено вводить $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$ в состав электролита, основным компонентом которого является метансульфовая кислота.

В литературе представлены результаты испытаний лабораторных макетов единичных ячеек и батареи из нескольких ячеек размером 10x10 см каждая. Результаты испытаний выявили еще одну серьезную проблему, которая пока не дает возможности реализовать данную систему в промышленных масштабах — плохая адгезия PbO_2 к электродной основе, а, следовательно, осыпание активного вещества и загрязнение его частицами электролита. Несмотря на это, при циклировании в течении 100 циклов коэффициент отдачи по емкости снижался от 100 до 80%. Снижение емкости связано с возможностью изменения соотношения α - и β -модификаций PbO_2 (по аналогии с традиционным свинцовым аккумулятором).

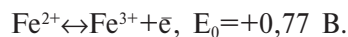
За последние 10 лет исследовательской группой ученых C-Tech Innovation Ltd (Англия) проведен широкий ряд исследований работы положительного и отрицательного электрода; влияния состава и концентрации компонентов электролита. Однако промышленного внедрения данная разработка не нашла.

Железо-железный РОА [38–40]

Система относится к гибридным РОА, в которых только одно активное вещество растворено в электролите — $Fe(III)$, а второе $Fe(0)$ — накапливается при заряде на отрицательном электроде (образование твердой фазы).



На положительном инертном углеродном электроде протекает обратимая реакция, оба участника которой находятся в растворе:



Достоинствами данной системы являются: низкие рабочие температуры ($20^\circ C$); использование недорогих материалов и конструкций, образование на железном электроде дендритных осадков и длительное сохранение морфологии в процессе циклирования. К недостаткам можно отнести: низкое значение рабочего напряжения, на уровне 1,21 В.

К сожалению мы не нашли достаточного количества публикаций по исследованию данного типа РОА. Пионерами в разработке железо-железных редокс-батарей (ЖРБ) являются Хруск и Савинел (Огайо, Diamond Shamrock Corporation.).

В [39] приведены результаты исследования небольшой симметричной одноэлементной ячейки, в которой оба электрода однотипные, и путем пропускания тока моделировались одновременно зарядный и разрядный процессы на редокс-электродах ЖРБ: $Fe(II)@Fe(0)$ и $Fe(II)@Fe(III)$. Начальное напряжение такой электролизной ячейки равно нулю, а напряжение представляет собой сумму поляризаций катодного и анодного процессов и падение напряжения в мембране. В заряженном состоянии в системе $Fe(III)/Fe(0)$ процессы идут в обратном направлении.

Необходимость работы в подкисленном растворе (для предотвращения образования малорастворимых гидроксидов) приводит к химической коррозии емкостей для хранения электролита. Исследования редокс-электрода с различными углеродными материалами не выявили протекания побочных процессов (например, выделения кислорода или хлор-газа). Эффективность работы положительного редокс-электрода $Fe(II)/Fe(III)$ составляла близкую к 100% величину.

Длительное циклирование макета ЖРБ при $60^\circ C$ показало стабильную работу до 60 циклов.

Исследования ЖРБ проводились в Одесском национальном морском университете [40], однако по материалам публикации представленные результаты на порядок уступают зарубежным. По оценкам авторов, батарея из 20 элементов общей площадью 10000 см^2 с напряжением 20 В при разряде током 50 А (плотность тока $0,1 \text{ А/см}^2$) могла бы генерировать энергоемкость $3,3 \text{ кВтч/м}^3$.

Исследования данной системы также проводились на кафедре технической электрохимии ДВНЗ УДХТУ. В качестве электролита использовали раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ с добавкой $NaCl$. Основной целью исследования было использование растворов хлорного железа (продукт травления железа), которые являются экологически

опасными и трудно перерабатываются. В качестве углеродных материалов для электродов были использованы: углеволокно, терморасширенный графит, а также смеси графита и наноуглерода.

В результате исследований был установлен оптимальный диапазон концентрации хлорного железа, который составляет 0,1–0,5 г/л. При меньших и больших концентрациях резко возрастает поляризация электрода. В диапазоне температур 40–60°C эффективность работы ЖРБ составила 50%. Однако низкие плотности тока и концентрации, низкая удельная мощность и необходимость использования дорогостоящих ионообменных мембран показывают неприменимость ЖРБ для достижения поставленной цели.

Выводы

Сравнивая описанные выше варианты РОА, следует подчеркнуть ранее упоминавшееся различие между «истинными» (две формы каждого из двух реагентов находятся в растворе) и гибридными РОА, имеющее принципиальный характер. В «истинных» РОА мощность (размер энергоблока) и энергоемкость (объем растворов) не зависят одно от другого, что позволяет свободно проектировать аккумулирующую систему на любой режим нагрузки. В гибридных РОА, где хотя бы одно вещество в одной из форм накапливалось на электроде, мощность и энергоемкость взаимосвязаны. Поэтому такая система может быть использована в более узкой области условий.

В электрохимической энергетике сформировалось довольно устойчивое распределение ХИТ на основе различных редокс-систем между традиционными классами потребителей. В самой общей классификации это системы резервирования энергии большой мощности и энергоемкости мегаваттного класса различного назначения, автономные транспортные средства (стартерные аккумуляторы для двигателей на природном топливе, электрические и гибридные тяговые установки, класса 1–1000 кВт), бытовая электротехника, радиоэлектроника и компьютерная техника (0,001–1 кВт). Это распределение обусловлено многочисленными жесткими требованиями и ограничениями, которые предъявляют потребители. Для того, чтобы новая система смогла конкурировать за место в определенном классе, она должна иметь очевидные технические и экономические преимущества среди других типов уже используемых преобразователей энергии. Проточные редокс-аккумуляторы такими преимуществами обладают (они перечислены во введении) и представляются вполне конкурентоспособными в мегаваттном классе. Многочисленные попытки использования разнообразных типов РОА для автоном-

ного транспорта и для электростанций, даже доведенные до стадии полномасштабных натурных испытаний образцов энергоустановок, дальнейшего развития не получили. Главная причина заключается в том, что при технической реализации систем возникают проблемы, связанные с вторичными явлениями на электродах и в электролитах. О них в отчетах и публикациях пишут, что в будущем их можно решить – это деградация электролитов и реагентов из-за действия побочных процессов, коррозия элементов конструкции, сложности системы синхронного управления циркуляционными потоками растворов и режимом работы энергоблока и т.д.

Исключение составляет ванадиевый РОА, который вышел на уровень промышленного использования, хотя и весьма ограниченный. Интересно, что примеры его применения показывает нишу, где эта система имеет технико-экономические преимущества – малонаселенные районы, в которых отсутствует развитая система распределения электроэнергии, но имеются значительные ресурсы возобновляемых видов энергии – ветровой или солнечной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen T., Savinell R.F.* Flow Batteries // The Electrochemical Society Interface. – 2010. – Vol.10. – P.54-56.
2. *Development of a redox flow battery system.* SEI technical review / Tokuda N., Kanno T., Hara T., Shigematsu T., Tsutsui Y., Ikeuchi A., Ito T., Kumamoto T. // 2000. – Vol.50. – P.88-94.
3. *Redox flow cells for energy conversion / Ponce de Leron C., Ferras-Ferrer A., Gonzalez-Garcera J., Szranto D.A., Walsh F.C.* // J. Power Sources. – 2006. – Vol.160. – P.716-732.
4. *Redox flow batteries: a review / Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross Ph.N., Gostick J.T., Liu Q.* // J. Appl. Electrochem. – 2011. – Vol.41. – P.1137-1164 .
5. *Jurgen O. Besenhard.* Handbook of battery materials. – Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999. – 618 p.
6. *Bartolozzi M.* Development of redox flow batteries. A historical bibliography // J. Power Sources. – 1989. – Vol.27. – P.219-234.
7. *Membranes for Redox Flow Battery Applications / Prifti H., Parasuraman A., Winardi S., Lim T.M., Skyllas-Kazacos M.* // Membranes. – 2012. – № 2. – P.275-306.
8. *Chiang S.C., Kazacos M., Skyllas-Kazacos M.* Preparation and Evaluation of Composite Membrane for Vanadium Redox Battery Applications // J. Power Sources. – 1992. – Vol.39. – P.11-19.
9. *Chiang S.C., Skyllas-Kazacos M.* Modification of Daramic Microporous Separator for Redox Flow Battery Applications // J. Membrane Science. – 1992. – Vol.75. – P.81-91.
10. *Mitra S.* A design for zinc-chlorine batteries // J. Power Sources. – 1982. – Vol.8. – №. 3. – P.359–367.
11. *Пат. 4071660 США,* Electrode for a zinc-chloride

- battery and batteries containing the same / Hart T.G. (США); Energy Development Associates. – № 680141; Заявл. 26.04.76; Опубл. 31.01.78; НКИ 429/229, 429/199, 429/105. – 5 с.
12. *Твайделл Дж., Уэйр А.* Возобновляемые источники энергии: Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 392 с.
13. *Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reaction of a redox flow battery / P.K. Leung, Leon C. Ponce, C.T.J. Low, F.C. Walsh // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol.56. – № 18. – P.6536-6546.*
14. *Characterization of a zinc–cerium flow battery / Leung P.K., Ponce-de-Leon C., Low C.T.J., Shah A.A., Walsh F.C. // J. Power Sources. – 2011. – Vol.196. – P.5174-5185.*
15. *Redox flow batteries – perspective means of electrochemical energy storage / Sakhnenko M., Ved M., Bairachna T., Shepelenko O., Ziubanova S. // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – № 4/2 (12). – P.22-24.*
16. Кошель Н.Д., Звычайный В.Л. Редокс-аккумулятор цинк-феррицианид. Математическая модель // Электрохимия. – 1997. – т.33, №8. – С.979-984.
17. Кошель Н.Д., Задерей Н.Д., Звычайный В.Л. Исследование характеристик редокс-аккумуляторов на основе системы цинк-феррицианид // Электрохимия. – 1995. – Т.31. – № 4. – С.443-446.
18. *Shah A.A., Al-Fetlawi H., Walsh F.C.* Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery // *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.1125-1139.
19. *Al-Fetlawi H., Shah A.A., Walsh F.C.* Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery // *Electrochimica Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.3192-3205.
20. *Kim H.S.* Electrochemical Properties of Graphite-based Electrodes for Redox Flow Batteries // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2011. – Vol.32. – № 2. – С.571-575.
21. *Design and development of unit cell and system for vanadium redox flow batteries (V-RFB) / Mohamed M. R., Sharkh S.M., Ahmad H., Abu Seman M.N., Walsh F.C. // International Journal of the Physical Sciences. – 2012. – Vol.7. – № 7. – С.1010-1024.*
22. *Packaging Improvement for Unit Cell Vanadium Redox Flow Battery (V-RFB) / A.C. Khor, M.R. Mohamed, M.H. Sulaiman, M.R. Daud // International Journal of Electrical, Computer, Electronics and Communication Engineering. – 2014. – Vol.8. – № 6. – P.844-847.*
23. *Performance of redox flow battery systems in Japan / Toshikazu S., Takahiro K., Yoshiyuki N. Kazunori K., Keiji Y. // Energy Storage Science and Technology. – 2013. – Vol.2. – № 3. – P.233-236.*
24. *Hosseiny S.S.* Seyed Schwan Hosseiny. Vanadium // *Air Redox Flow Battery: PhD-Thesis, Enschede.* – 2011. – 174 с.
25. *Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery / M. Scyllas-Karacos, B. Kasherman, D.R. Hong, M. Karacos // J. Power Sources. – 1991. – Vol.35. – P.399-404.*
26. *Progress in flow battery research and development / Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M.H., Hajimolan S.A., Mjallie F.S., Saleem M. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol.158. – P.R55-R79.*
27. *Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack / Zhao P., Zhang H., Zhou H., Chen J., Gao S., Yi B. // J. Power Sources. – 2005. – Vol.162. – P.1416-1420.*
28. *Kear G., Shah A.A., Walsh F.C.* Development of the all vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // *J. Energy Research.* – 2011. – Vol.36. – №. 11. – P.1105-1120.
29. *Blanc C. Rufer A.* Understanding the Vanadium Redox Flow Batteries, Paths to Sustainable Energy. – 2010. – P.332-359.
30. *Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems / L. Joerissen, J. Garche, Ch. Fabjan, G. Tomazic // J. Power Sources. – 2004. – Vol.127. – P.98-104.*
31. *Pletcher D., Wills R.* A novel flow battery – A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol.149. – P.96-102.
32. *Hazza A., Pletcher D., Wills R.* A novel flow battery – A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol.149. – P.103-111.
33. *A novel flow battery – A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode / Pletcher D., Zhou H., Kearb G., John Lowb C.T., Walsh F.C., Wills R. // J. Power Sources. – 2008. – Vol.180. – P.621-629.*
34. *A novel flow battery – A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode / Pletcher D., Zhou H., Kearb G., John Lowb C.T., Walsh F.C., Wills R. // J. Power Sources. – 2008. – Vol.180. – P.630-634.*
35. *A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part VIII. The cycling of a 10×10 cm² flow cell / Collins J., Kearb G., Li X., John Lowb C.T., Pletcher D., Tangirala R., Stratton-Campbella D., Walsh F.C., Zhang C. // J. Power Sources. – 2010. – Vol.195. – P.1731-1738.*
36. *A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II). Part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide / Collins J., Li X., Pletcher D., Tangirala R., Stratton-Campbella D., Walsh F.C., Zhang C. // J. Power Sources. – 2010. – Vol.195. – P.2975-2978.*
37. *A Mathematical Model for the Soluble Lead-Acid Flow Battery / A.A. Shah, X. Li, R.G.A. Wills, F.C. Walsh // J. Electrochem. Soc. – 2010. – Vol.157. – № 5. – P.A589-A599.*
38. *Hruska L.W., Savinell R.F.* Investigation of Factors Affecting Performance of the Iron Redox Battery // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – Vol.128. – № 1. – P.18-25.
39. *Mellentine J.A.* Performance characterization and cost assessment of an iron hybrid flow battery: PhD Thesis. – 2011. – 136 с.
40. Трунов А.М., Уминский М.В. Электрохимическая система на основе сплукс-алюминия для накопителей энергии // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С.229-231.

Поступила в редакцию 26.05.2015

REDOX-FLOW BATTERIES IN ENERGY STORAGE SYSTEMS

Yu.V. Polishchuk, N.D. Koshel

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The paper provides a brief review on the scientific and technical achievements in the field of redox-flow batteries (RFB) where reactants and products of the redox electrode systems circulate through the electrochemical generator. The separate storage of the reactants blocks the self discharge processes; the reactants are not degraded in the solutions, whereas the energy and the power are independent from one another. The circulation of the solution through the generator eliminates the problem of the heat dissipation. The RFB are promising accumulating subsystems for thermal, wind and solar power stations where the regime is experiencing significant load fluctuations over time. Another possible application of the RFB is high power units in transport. The principle of the generator operation and the scheme of the generator are examined. To date the most successful of all variants is a vanadium redox system. The practical use of the vanadium RFB as an energy accumulating system of autonomous wind power plant is outlined for the areas without electrical power distribution system. The reasons which cause the deterioration of the characteristics of the redox batteries and weaken their fundamental advantages are summarized. These firstly include an imperfect selection of the ion-exchange membrane and a conspicuous transmembrane electroosmotic transport of water between two solutions of redox systems.

Keywords: redox flow battery; energy storage; charging; discharging energy density; power density; membrane.

REFERENCES

1. Nguyen T., Savinell R.F. Flow batteries. *The Electrochemical Society Interface*, 2010, vol. 10, pp. 54-56.
2. Tokuda N., Kanno T., Hara T., Shigematsu T., Tsutsui Y., Ikeuchi A., Itou T., Kumamoto T. Development of a redox flow battery system. *SEI Technical Review*, 2000, vol. 50, pp. 88-94.
3. Ponce de Leon C., Frias-Ferrer A., Gonzalez-Garcia J., Szanto D.A., Walsh F.C. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 716-732.
4. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross Ph.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 41, pp. 1137-1164.
5. Besenhard J.O., *Handbook of battery materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. 618 p.
6. Bartolozzi M. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. *Journal of Power Sources*, 1989, vol. 27, pp. 219-234.
7. Prifti H., Parasuraman A., Winardi S., Lim T.M., Skyllas-Kazacos M. Membranes for redox flow battery applications. *Membranes*, 2012, vol. 2, no. 2, pp. 275-306.
8. Chieng S.C., Kazacos M., Skyllas-Kazacos M. Preparation and evaluation of composite membrane for vanadium redox battery applications. *Journal of Power Sources*, 1992, vol. 39, pp. 11-19.
9. Chieng S.C., Skyllas-Kazacos M. Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science*, 1992, vol. 75, pp. 81-91.
10. Mitra S. A design for zinc-chlorine batteries. *Journal of Power Sources*, 1982, vol. 8, no. 3, pp. 359-367.
11. Hart T.G., *Electrode for a zinc-chloride battery and batteries containing the same*. Patent US, no. 4071660, 1978.
12. Tsvaidell D., Ujejr A., *Vozobnovl'aemye istochniki energii* [Renewable energy resources]. Energoatomizdat Publishers, Moscow, 1990. 392 p. (in Russian).
13. Leung P.K., Ponce de Leon C., Low C.T.J., Walsh F.C. Zinc deposition and dissolution in methanesulfonic acid onto a carbon composite electrode as the negative electrode reaction of a redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, no. 18, pp. 6536-6546.
14. Leung P.K., Ponce-de-Leon C., Low C.T.J., Shah A.A., Walsh F.C. Characterization of a zinc-cerium flow battery. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 5174-5185.
15. Sakhnenko M., Ved M., Bairachna T., Shepelenko O., Ziubanov S. Redox flow batteries –perspective means of electrochemical energy storage. *Tehnologicheskii Audit i Rezervy Proizvodstva*, 2013, no. 4/2(12), pp. 22-24.
16. Koshel' N.D., Zvychainyi V.G. Mathematical model for rechargeable redox batteries on zinc-ferricyanide. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 904-909.
17. Koshel' N.D., Zaderei N.D., Zvychainyi V.G. Issledovanie kharakteristik redoks-akkumul'atorov na osnove sistemy tsink-ferritsianid. [Investigation of the characteristics of the redox battery systems based on zinc-ferricyanide]. *Elektrokhimiya*, 1995, vol. 31, no. 4, pp. 443-446. (in Russian).
18. Shah A.A., Al-Fetlawi H., Walsh F.C. Dynamic modeling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 1125-1139.
19. Al-Fetlawi H., Shah A.A., Walsh F.C. Modeling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3192-3205.
20. Kim H.S. Electrochemical properties of graphite-based electrodes for redox flow batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2011, vol. 32, no. 2, pp. 571-575.
21. Mohamed M. R., Sharkh S.M., Ahmad H., Abu Seman M.N., Walsh F.C. Design and development of unit cell and system for vanadium redox flow batteries (V-RFB). *International Journal of the Physical Sciences*, 2012, vol. 7, no. 7, pp. 1010-1024.
22. Khor A.C., Mohamed M.R., Sulaiman M.H., Daud M.R. Packaging improvement for unit cell vanadium redox flow battery (V-RFB). *International Journal of Electrical, Computer, Electronics and Communication Engineering*, 2014, vol. 8, no. 6, pp. 844-847.
23. Toshikazu S., Takahiro K., Yoshiyuki N. Kazunori K., Keiji Y. Performance of redox flow battery systems in Japan. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, vol. 2, no. 3, pp. 233-236.
24. Hosseiny S.S. *Vanadium/air redox flow battery*. PhD Thesis, University of Twente, 2011, 174 p.
25. Scyllas-Karacos M., Kasherman B., Hong D.R., Karacos M. Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery. *Journal of Power Sources*, 1991, vol. 35, pp. 399-404.
26. Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M.H., Hajimolan S.A., Mjallilic F.S., Saleem M. Progress in flow battery research and development. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, vol. 158, pp. R55-R79.
27. Zhao P., Zhang H., Zhou H., Chen J., Gao S., Yi B. Characteristics and performance of 10kW class all-vanadium redox-flow battery stack. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 162, pp. 1416-1420.
28. Kear G., Shah A.A., Walsh F.C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. *Journal of Energy Research*, 2011, vol. 36, no. 11, pp. 1105-1120.
29. Blanc C., Rufer A., Understanding the vanadium redox flow batteries. In: Nathwani J., Ng A.W. (Eds.): *Paths to sustainable energy*, 2010, pp. 332-359.
30. Joerissen L., Garche J., Fabjan Ch., Tomazic G. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 127, pp. 98-104.
31. Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): III. The influence of conditions on battery performance. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 96-102.
32. Hazza A., Pletcher D., Wills R. A novel flow battery—A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): IV. The influence of additives. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 103-111.

33. Pletcher D., Zhou H., Kearb G., John Lowb C.T., Walsh F.C., Wills R. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): V. Studies of the lead negative electrode. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 621-629.

34. Pletcher D., Zhou H., Kearb G., John Lowb C.T., Walsh F.C., Wills R. A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VI. Studies of the lead dioxide positive electrode. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 180, pp. 630-634.

35. Collins J., Kearb G., Li X., John Lowb C.T., Pletcher D., Tangirala R., Stratton-Campbella D., Walsh F.C., Zhang C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II) Part VIII. The cycling of a 10×10 cm² flow cell. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1731-1738.

36. Collins J., Li X., Pletcher D., Tangirala R., Stratton-Campbella D., Walsh F.C., Zhang C. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2975-2978.

37. Shah A.A., Li X., Wills R.G.A., Walsh F.C. A mathematical model for the soluble lead-acid flow battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 5, pp. A589-A599.

38. Hruska L.W., Savinell R.F. Investigation of factors affecting performance of the iron-redox battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, vol. 128, no. 1, pp. 18-25.

39. Mellentine J.A. *Performance characterization and cost assessment of an iron hybrid flow battery*: PhD Thesis, University of Iceland, 2011. 136 p.

40. Trunov A.M., Uminskii M.V. Elektrokhimichna sistema na osnovi spoluk zaliza dl'a nakopychuvachyv energii [An electrochemical system for energy storage]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2011, vol. 4(2), pp. 229-231. (in Ukrainian).