



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

Accumulo di energia su larga scala: batterie redox organiche a flusso

Relatore: Prof. Christian Durante

**Laureanda: Arianna Cattaruzza
1223806**

Anno accademico 2021/2022

INDICE	pagina
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1. PRINCIPI FONDAMENTALI DELLE BATTERIE REDOX A FLUSSO	3
CAPITOLO 2. BATTERIE REDOX A FLUSSO INORGANICHE	7
CAPITOLO 3. BATTERIE REDOX A FLUSSO ORGANICHE	10
CONCLUSIONE	19
BIBLIOGRAFIA	20

INTRODUZIONE

Già da parecchi anni la letteratura scientifica internazionale relaziona la società civile e le istituzioni politiche sulla gravità senza precedenti degli effetti dell'emergenza climatica ed ecologica nel nostro pianeta, sottolineando al contempo la responsabilità delle attuali attività umane a tale riguardo. Emblematico il videomessaggio rilasciato dal Segretario Generale dell'ONU Antonio Guterres, nell'occasione della pubblicazione del rapporto "*Intergovernmental Panel On Climate Change*" (IPCC-ONU) del febbraio 2022 (rapporto disponibile sul sito <https://www.ipcc.ch>), in cui viene pronunciata una drammatica dichiarazione di emergenza di cui riporto qui due significativi stralci: "*Ho visto molti rapporti scientifici nella mia vita, ma nessuno come questo. Il rapporto dell'IPCC di oggi è una mappa della sofferenza umana e un'accusa schiacciante al fallimento della leadership climatica. Con fatti su fatti, questo rapporto rivela come le persone e il pianeta stanno venendo colpiti dal cambiamento climatico. Quasi la metà dell'umanità vive nella zona di pericolo, ora! Molti ecosistemi sono al punto di non ritorno, ora! L'inquinamento da carbonio incontrollato sta costringendo i più vulnerabili del mondo a una marcia obbligata verso la distruzione, ora! I fatti sono innegabili. Questa rinuncia [delle istituzioni] alla leadership è criminale. I più grandi inquinatori del mondo sono colpevoli di aver incendiato la nostra unica casa...[omissis]...I combustibili fossili sono un vicolo cieco – per il nostro pianeta, per l'umanità, e sì, per le economie. Una transizione rapida e ben gestita verso le energie rinnovabili è l'unica via per la sicurezza energetica, l'accesso universale e i lavori verdi di cui il nostro mondo ha bisogno...*"(l'intero discorso è disponibile al link <https://youtu.be/DDRyxNzemtU>).

Per contrastare il cambiamento climatico e in ultima analisi per garantire la vera e propria sopravvivenza del nostro pianeta è dunque fondamentale lo sviluppo di fonti di energia rinnovabili, in particolare quelle solare ed eolica. Un aspetto non secondario di questa auspicabile transizione riguarda quindi i necessari sistemi di accumulo di energia elettrochimica, ovvero le cosiddette batterie ricaricabili.

Le batterie per lo stoccaggio di energia elettrica richiedono una funzionalità che venga mantenuta efficiente per un grande numero di cicli di carica/scarica, un'elevata efficienza di carica/scarica (intorno al 80-90%), la capacità di rispondere rapidamente a cambiamenti di carica o di *input* e, infine, un impatto contenuto per quanto riguarda gli aspetti economici, ovvero costi di realizzazione/mantenimento/dismissione ragionevoli, così da garantire un corretto valore di impatto ambientale associato al loro ciclo di vita (*Life Cycle Assessment*, LCA).

Le batterie ricaricabili più comuni sono quelle il cui funzionamento si basa sugli ioni di litio: esse vengono utilizzate soprattutto per i dispositivi portatili, ma a causa degli alti costi di manutenzione, i limiti di sicurezza e la relativa scarsa disponibilità di litio si è reso necessario lo sviluppo di metodi alternativi per l'accumulo stazionario di energia. In tal senso si stanno attualmente dimostrando una valida opzione le batterie redox a flusso (*Redox Flow Batteries*, RFB) proprio per il loro *design* e funzionamento modulare flessibile, per l'elevata scalabilità, per i costi di manutenzione contenuti e per la longevità dei cicli di carica/scarica.

Le tipologie di RFB più sviluppate sono quelle in cui si lavora in ambiente acquoso poiché oltre ai generici vantaggi associati a questa classe di batterie se ne aggiunge uno in termini di sostenibilità ambientale.

Valori elevati di efficienza di carica/scarica (*Round-Trip Efficiency*, RTE), profondità di scarica, reattività (capacità di risposta) e al contempo un limitato impatto ambientale sono requisiti fondamentali per l'impiego di batterie redox a flusso. La convenienza in termini di scalabilità, tipica delle RFB, è tale da superare gli svantaggi in termini di potenza e densità di energia, che sono superiori in altri dispositivi di accumulo quali ad esempio le batterie a ioni di litio.

Le RFB si classificano in base al tipo di elettrolita, che può essere inorganico o organico. Le batterie di tipo inorganico si dividono in "*full-flow*", in cui le specie redox si trovano in fase fluida, e in "*hybrid*", in cui uno o più componenti elettroattivi sono depositati in uno strato solido. Le RFB organiche possono essere ulteriormente classificate in acquose e non acquose: le prime utilizzano l'acqua come solvente per gli elettroliti, mentre le seconde utilizzano solventi organici. Per le batterie organiche in ambiente acquoso si può applicare un'ulteriore classificazione basata sul valore di pH: esistono quindi batterie redox organiche acquose a flusso di tipo alcalino, acido e/o neutro.

Questo lavoro di tesi risulta così strutturato: dopo una sintetica descrizione della struttura e del funzionamento delle RFB e dei principali aspetti termodinamici (Capitolo 1) verranno trattate le principali tipologie di RFB inorganiche (Capitolo 2). Successivamente (Capitolo 3) si entrerà nel vivo del lavoro disquisendo più approfonditamente delle diverse tipologie di batterie organiche, riportando anche le questioni aperte e le possibili sfide per il futuro.

CAPITOLO 1. PRINCIPI FONDAMENTALI DELLE BATTERIE REDOX A FLUSSO

In questo capitolo vengono descritte le principali caratteristiche riguardanti il funzionamento delle batterie redox a flusso e i principi termodinamici e cinetici su cui si basano questi sistemi.

1.1. Struttura e funzionamento batterie redox a flusso

Una batteria è un dispositivo in grado di immagazzinare energia chimica per poi cederla sotto forma di corrente elettrica; le batterie possono essere classificate in primarie e secondarie. Nelle batterie primarie la reazione della cella è irreversibile, quindi una volta che i reagenti sono stati interamente convertiti in prodotti questa non è più utilizzabile poiché non è più in grado di produrre elettricità; nelle batterie secondarie invece la reazione della cella può essere invertita, permettendo così la ricarica del dispositivo.

Le batterie redox a flusso sono batterie ricaricabili, quindi del secondo tipo, e sono tipicamente composte da tre diversi elementi: i serbatoi di stoccaggio di energia dove sono contenuti gli elettroliti (solitamente separati in anolita e catolita, in forma liquida), una serie di celle elettrochimiche collegate tra loro, il sistema di flusso (Fig. 1).

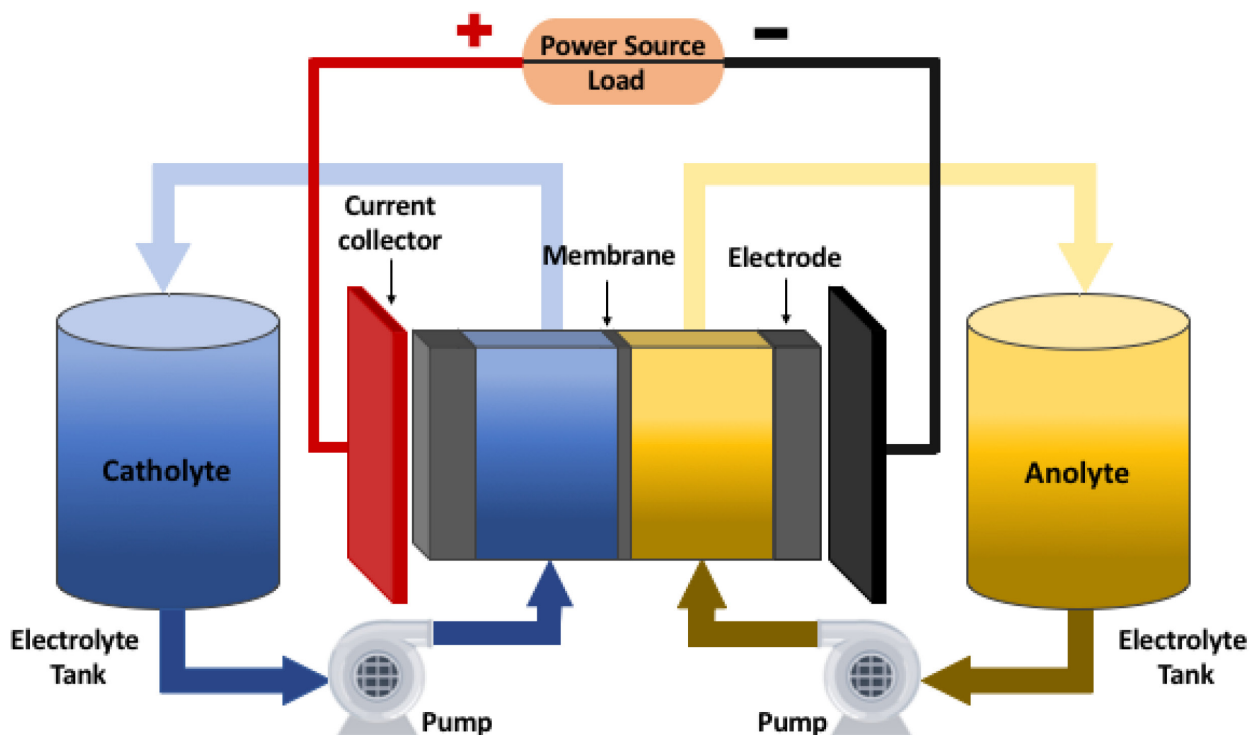


Fig. 1 Componenti principali di una redox flow battery (immagine tratta da https://www.mdpi.com/electronics/electronics-09-01567/article_deploy/html/images/electronics-09-01567-g001.png)

La cella elettrochimica rappresenta il cuore della batteria, dove avviene la reazione chimica: è composta da due compartimenti, uno contenente l'anolita, l'altro il catolita, divisi da una membrana a scambio ionico che consente alle specie cariche di muoversi tra i due

liquidi. Il funzionamento del sistema avviene schematicamente in questo modo: le specie attive sono contenute nei serbatoi sottoforma di soluzione, detta elettrolita, con una certa densità di energia; l'elettrolita viene immesso nelle celle, attraverso l'elettrodo poroso, dove avviene la conversione elettrochimica e successivamente viene riportato nei serbatoi. Il numero di celle definisce la potenza del sistema, mentre la quantità di elettrolita immagazzinato nelle celle determina l'energia totale che può essere accumulata. È proprio il disaccoppiamento tra capacità (data dalle dimensioni dei serbatoi dove viene conservato l'elettrolita) e potenza (data invece dal numero di celle connesse) il vantaggio principale delle RFB. Infatti questi sistemi sono estremamente flessibili in termini di durata e potenza, specialmente se sono progettati in maniera modulare; risultano quindi integrabili ai sistemi di generazione di energia che sfruttano fonti rinnovabili poiché sono in grado di donare efficienza e stabilità alla rete di distribuzione elettrica.

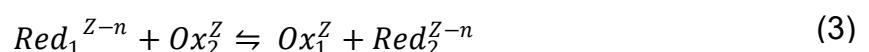
Ogni componente del sistema concorre nel definirne le proprietà: le specie redox-attive con alta solubilità e tensione di lavoro consentono di raggiungere alte densità di energia; gli elettroliti di supporto, in generale utilizzati per coadiuvare il trasporto di ioni, composti dal solvente e sali di supporto o ioni conduttori (con una estesa finestra di stabilità sia elettrochimica sia termica) permettono di utilizzare una più ampia gamma di specie elettroattive e donano una maggiore adattabilità termica al sistema; le membrane ad alta selettività, stabilità chimica e conduttività ionica migliorano le prestazioni e aumentano il ciclo di vita, ovvero il numero di cicli di carica/scarica che una batteria può effettuare prima di esaurirsi. Sono ovviamente preferibili elettrodi con ampie superfici e alta conduttività elettrica, dato che la reazione chimica avviene sulla superficie dell'elettrodo.

1.2. Termodinamica e cinetica delle batterie

Per comprendere al meglio i concetti espressi all'interno di questa tesi, è necessaria una breve dissertazione sui principi termodinamici e cinetici alla base dell'utilizzo delle batterie. Come espresso precedentemente una batteria è un sistema che converte l'energia chimica in energia elettrica sfruttando opportune reazioni di ossidoriduzione. La conversione avviene separando fisicamente le due semireazioni, di ossidazione (eq. 1) e riduzione (eq. 2), in due compartimenti differenti, collegati solo elettricamente tra loro. Quando ci troviamo nella fase di scarica gli elettroni originati dalla reazione di ossidazione devono trasferirsi, percorrendo il circuito esterno, nel compartimento dove avviene la reazione di riduzione. Questo movimento di elettroni genera la formazione di corrente elettrica.



La reazione complessiva di cella è espressa nell'eq. 3.



Il potenziale standard di cella E^0 , pari alla differenza tra potenziale standard del catodo e dell'anodo ($E^0 = E^0_C - E^0_A$), si può associare all'energia libera di Gibbs standard, ΔG^0 , come espresso nell'eq. 4.

$$(4)$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

ΔG^0 rappresenta l'energia libera di Gibbs in condizioni standard (298 K, 1 bar), F la costante di Faraday ($F=e \cdot N_A=96485$ C/mol), n è il numero stechiometrico che rappresenta il numero di elettroni trasferiti nella reazione.

Il potenziale effettivo di cella, E , che tiene conto delle variazioni di concentrazione delle specie elettroattive in soluzione è espresso dall'equazione di Nernst (eq. 5).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red_1][Ox_2]}{[Red_2][Ox_1]} \quad (5)$$

La forza elettromotrice, *f.e.m.*, è definita come il potenziale a circuito aperto ed è quindi sempre superiore a E ; spesso i due termini vengono però utilizzati come sinonimi.

I dispositivi elettrochimici lavorano a potenziali differenti rispetto al loro potenziale effettivo: tale differenza è chiamata sovratensione (η) e può essere positiva o negativa a seconda della natura delle reazioni. La sovratensione non è però solamente imposta dalle reazioni in gioco ma può essere anche conseguente a processi di conduzione (ad es. in relazione alle resistenze ohmiche degli elettrodi e non-ohmiche di elettroliti e membrana), nonché a processi più articolati quali ad esempio le limitazioni imposte dal trasporto di massa, dalla perdita di massa, dal trasferimento elettronico. In generale le sovratensioni possono essere relative all'intera cella (η), agli elettrodi (η_c , η_a), e a specifici processi all'interno della cella. Le sovratensioni esprimono un'inefficienza del processo globale perché il lavoro elettrico utile che la cella può compiere risulta inferiore al lavoro teorico.

L'aspetto della conduzione è forse il più semplice da comprendere, perché in estrema sintesi tutti gli elementi utilizzati dovrebbero comportarsi come dei conduttori perfetti, così da garantire un flusso di corrente il più alto possibile.

Quando si parla di trasporto di massa si intende quello dei reagenti che migrano dalla soluzione madre all'elettrodo; il parametro collegato a questo fenomeno è il coefficiente di diffusione D_i . Le cinetiche di diffusione delle specie elettroattive influiscono sul rendimento della RFB, dato che una diffusione lenta limita la densità di corrente e porta a grandi sovratensioni¹. Una soluzione per incrementare il trasporto di massa è di migliorare la struttura complessiva del sistema di flusso. Questo può essere fatto attraverso la realizzazione di opportune forme per gli elettrodi e della loro struttura porosa, in termini di dimensioni, forme e distribuzioni dei pori².

Un parametro assai influente in termini di sovratensione è la costante di velocità di trasferimento elettronico k^0 , che dà un'indicazione della velocità del trasferimento di elettroni dalle specie elettroattive alla superficie dell'elettrodo. Le costanti cinetiche vengono comunemente classificate in base al tipo di processo di trasferimento: reversibile ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s), quasi reversibile ($10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s), irreversibile ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s)³. Il termine "reversibile" indica una reazione di trasferimento elettronico rapido, quindi capace di mantenere l'equilibrio termodinamico all'interfaccia elettrodo/soluzione, mentre "irreversibile" implica che la lentezza della reazione può limitare pesantemente la potenza prodotta dalle RFB. Il tipo e la complessità delle molecole che subiscono trasferimento elettronico, nonché i riarrangiamenti molecolari che possono conseguire a tale trasferimento, influiscono in maniera importante sul valore di k^0 . In generale hanno k^0 elevate quei processi in cui nonostante il trasferimento di elettroni non si ha né una rottura

né un elevato stress dei legami, le cui distanze devono rimanere pressoché invariate: idealmente le molecole interessate non dovrebbero subire perturbazioni interne o esterne (anche la sfera esterna deve risultare invariata).

CAPITOLO 2. BATTERIE REDOX A FLUSSO INORGANICHE

Le batterie redox a flusso inorganiche sono le RFB più longeve e attualmente le più utilizzate grazie all'elevata stabilità degli elettroliti. In questo capitolo verranno brevemente presentate le principali tipologie evidenziandone vantaggi e limiti.

2.1 All-vanadium redox flow battery (VRFB)

La batteria redox a flusso al vanadio è la più studiata e avanzata tipologia di RFB. È stata inventata nel 1986 da Maria Skyllas-Kazacos presso l'Università del Nuovo Galles del Sud (AU)⁴.

A differenza dei sistemi sino a quel momento utilizzati, come ad esempio quello Fe/Cr sviluppato negli anni '70 del secolo scorso dalla NASA⁵ o quello bromo/polisolfuro brevettato da Remick nel 1984⁶, all'anodo e al catodo è presente la stessa specie ma in stati di ossidazione diversi. In questo modo è possibile diminuire gli effetti della contaminazione tra i due diversi flussi elettrolitici, detta *crossover*. Infatti, se all'interno della cella elettrochimica una specie viene a contatto con il flusso dell'altro elettrolita può originare una reazione irreversibile: ciò comporta non solo un'efficienza minore per quel determinato ciclo di carica/scarica, ma al contempo una ancor più deleteria diminuzione di capacità e di prestazione dell'intero sistema a causa dell'eliminazione definitiva di alcune specie chimiche dalla soluzione elettrolitica⁷. Nel caso della VRFB questo non accade perché in entrambi i compartimenti è presente vanadio (in stati di ossidazione diversi): un'eventuale *crossover* comporta quindi soltanto una perdita di efficienza, dato che le specie eventualmente coinvolte nella reazione si possono rigenerare elettrochimicamente⁷. Proprio per questo motivo la vita di queste batterie, che si aggira sui 15000-20000 cicli di scarica/scarica, risulta di gran lunga superiore rispetto a quella di altre tipologie di batterie, per le quali il numero massimo di cicli si aggira attorno ai 5000⁸.

La VRFB presenta la struttura tipica delle batterie redox a flusso: due serbatoi separati, in uno dei quali è presente la soluzione elettrolitica positiva e nell'altro la negativa; i due liquidi vengono immessi/fatti circolare nelle celle elettrolitiche tramite due pompe. Come già anticipato, in entrambi i compartimenti è presente lo ione vanadio ma in stati di ossidazione diversi: all'elettrodo positivo si ha il vanadio IV-V (rispettivamente gli ioni VO^{2+} e VO_2^+), all'elettrodo negativo il vanadio II-III (V^{2+} e V^{3+}) (Fig. 2) La reazione di ossidoriduzione nell'anolita (eq. 6) è altamente reversibile e veloce, mentre la reazione al catolita (eq. 7) è più complessa e quindi più lenta⁹. È stato possibile ottenere un miglioramento della cinetica tramite il trattamento superficiale di elettrodi al carbonio⁷ e tramite l'utilizzo di elettrocatalizzatori, come quelli del gruppo del platino, ad esempio $CuPt_3$, e ossidi non del platino, come Mn_3O_4 e WO_3 ^{10,11,12}.



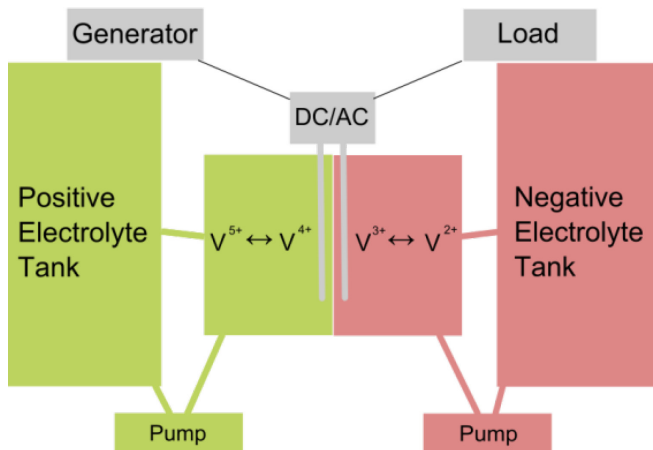


Fig. 2 Descrizione schematica della VRFB (immagine tratta da <https://images.theconversation.com/files/104120/original/image-20151202-22439-3vhe4b.png?ixlib=rb-1.1.0&q=45&auto=format&w=754&fit=clip>)

La densità di energia teorica solitamente oscilla tra 25 e 35 Wh/L⁸, un valore assai inferiore rispetto a quello relativo alle batterie agli ioni di litio, 250 Wh/L¹³ o più, che è tra i più alti in commercio. La densità di energia è limitata dalla solubilità del vanadio nella soluzione elettrolitica, dato che possono verificarsi casi di precipitazione del vanadio¹⁴. La solubilità dipende dalla concentrazione acida e dalla temperatura: più è basso il valore del pH più è alta la stabilità in soluzione delle specie elettroattive in soluzione; a questo fine viene solitamente utilizzato come elettrolita di supporto l'acido solforico, H₂SO₄. Solitamente la concentrazione di acido è piuttosto alta, arrivando fino a 4 M, così da consentire una maggiore conduttività¹⁵. Anche la temperatura però incide sulla solubilità: infatti, ad alte temperature viene favorita la precipitazione di V₂O₅. Skyllas-Kazacos et al. hanno determinato che la concentrazione utile di vanadio a temperatura ambiente può arrivare fino a 5 M, mentre per temperature superiori a 50°C essa raggiunge al massimo il valore di 2 M¹⁶.

2.2 All-iron redox flow battery (IRFB)

In un articolo pubblicato nel 1981 Hruska e Savinell presentarono la IRFB¹⁷. Alla reazione di cella di questo sistema (eq. 8) è associata una *f.e.m.* pari a 1.2 V al 50% dello stato di carica⁹.



La IRFB è una *single-metal* RFB, cioè una batteria redox a flusso nella quale il metallo viene elettrodeposato all'anodo durante il processo di carica e si utilizza un unico elettrolita, così da limitare il *crossover*. La deposizione del metallo comporta però una limitazione delle capacità del sistema e conseguentemente viene a mancare uno dei principali vantaggi delle RFB che è la separazione tra potenza ed energia. Questo problema si può migliorare utilizzando per l'elettrodeposizione opportuni elettroliti. Le *single-metal* RFB di maggiore interesse, oltre a quella al ferro, sono quelle al rame e al piombo.

I sali utilizzati sono FeCl_2 e FeCl_3 che essendo molto solubili consentono di raggiungere un'alta densità di energia teorica; non è però possibile utilizzarli ad alta concentrazione perché la resistività della soluzione aumenta sensibilmente. Con l'aggiunta di NH_4Cl e KCl è stato documentato un decremento della resistività¹⁷.

Con l'anolita a pH ~ 1 e il catolita a pH intermedio tra 3 e 4, Hruska e Savinell hanno ottenuto le migliori prestazioni della cella; per riuscire a mantenere la differenza di pH è stata utilizzata nella cella una membrana a scambio anionico.

Il legante più promettente per migliorare la cinetica della coppia Fe(II)/Fe(III) e per ampliare l'intervallo di pH in cui il ferro mostra una buona solubilità è risultato essere la glicina (in proporzione 1:1 con Fe)¹⁸.

2.3 All-copper redox flow battery (CRFB)

La CRFB è una *single-metal* RFB con un potenziale di cella di 0.67 V, le semireazioni di ossidazione e riduzione sono rispettivamente riportate nelle eq. 9, 10. Questo sistema utilizza un unico elettrolita, una soluzione acquosa di CuCl , così da minimizzare il problema del *crossover*. L'elettrodeposizione di Cu può essere eseguita su diversi materiali: grafite, acciaio inossidabile e titanio.



È stato possibile ottenere una alta concentrazione di rame (3 M) grazie all'aggiunta di acido cloridrico e CaCl_2 (4 M) che consentono di raggiungere una densità di energia di 20 Wh/L⁹. Questo sistema non permette di raggiungere densità di corrente estremamente alte: infatti oltre i 20 mA/cm² si ha un rapido declino della capacità della cella e dell'efficienza energetica¹⁹.

CAPITOLO 3. BATTERIE REDOX A FLUSSO ORGANICHE

Nonostante le RFB più sviluppate siano le batterie al vanadio, negli ultimi anni la ricerca si è sempre più concentrata su alternative a questi sistemi, alla ricerca in particolare di elettroliti a basso costo e al contempo capaci di consentire densità di energia maggiori. L'utilizzo di molecole organiche permette di calibrare le proprietà redox, le solubilità, il *crossover*, la stabilità utilizzando sostituenti diversi. Inoltre, l'utilizzo di elementi abbondanti e facilmente reperibili (dunque di costante e contenuto impatto economico) quali C, H, O, N, S consente un importante abbattimento dei costi produttivi di tali sistemi.

3.1 Generalità delle batterie redox a flusso organiche in ambiente acquoso (AO-RFB)

Come enunciato in precedenza le RFB organiche più diffuse sono quelle in cui l'ambiente di lavoro è acquoso e un'ulteriore divisione viene effettuata in base al valore del pH: acide, neutre, alcaline.

Le dimensioni delle molecole organiche sono in generale maggiori rispetto a quelle delle specie inorganiche citate nel capitolo precedente, quindi a parità di membrana a scambio ionico la possibilità di *crossover* di specie cariche diminuisce utilizzando molecole organiche. È preferibile utilizzare specie organiche a basso peso molecolare per riuscire a raggiungere un'elevata capacità di stoccaggio di carica specifica.

Le classi di molecole maggiormente utilizzate sono derivati di chinoni, ferrocene, viologeno, fenazina, TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il ossile).

Una tra le principali cause di perdita di capacità nelle AO-RFB è la degradazione chimica delle molecole utilizzate come elettroliti: i processi di degradazione più comuni sono la sostituzione nucleofila, l'addizione di Michael di acqua, l'idrolisi, l'autoossidazione, la dimerizzazione e la dismutazione²⁰. Maggiore è il potenziale standard al catodo, maggiore è la tendenza a reagire con un nucleofilo, che può essere l'acqua in ambiente neutro o acido e l'ossidrile in ambiente alcalino. Anelli aromatici con sostituenti elettronattrattori (come SO₃ e NO₂) sono più propensi a dare reazioni di sostituzione nucleofila data la deficienza elettronica presente nell'anello.

Un esempio di degradazione si può vedere per il metil viologeno (MV²⁺) che può andare incontro a due diverse reazioni: MV²⁺/MV⁺ e MV⁺/MV. La specie MV⁺ dimerizza grazie all'interazione π - π di impilamento (*stacking*) e dismuta in MV²⁺ e MV (Fig. 3). La dimerizzazione di MV⁺, e conseguentemente la dismutazione, si possono evitare aggiungendo sostituenti ingombranti che impediscono le interazioni di *stacking*²¹.

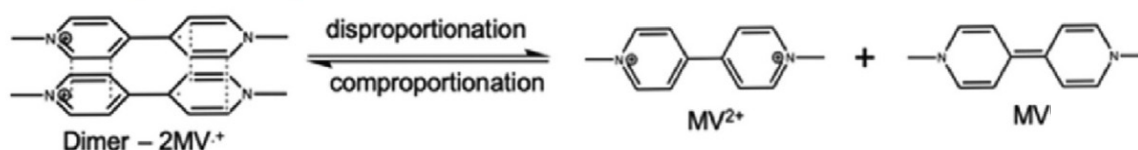


Fig. 3 Degradazione del metilviologeno²¹

Una degradazione molto comune quando si utilizza l'antrachinone come elettrolita è l'ulteriore riduzione del suo prodotto, l'antraidrochinone, che avviene a pH molto bassi e induce la formazione di un intermedio detto antrone (Fig. 4).

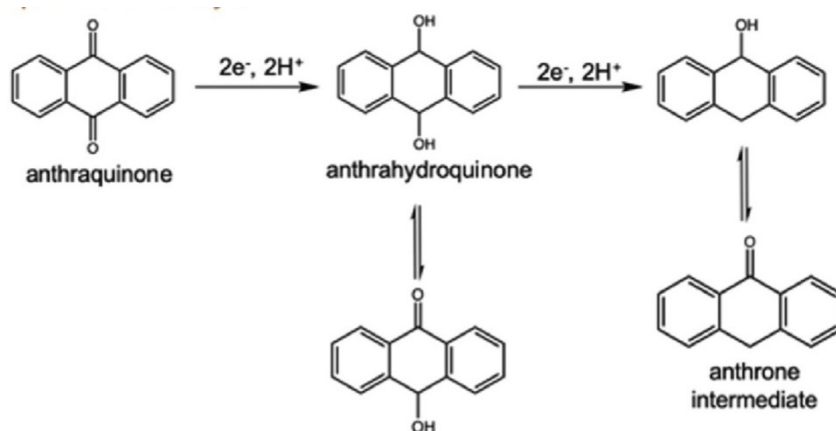


Fig. 4 Degradazione chimica dell'antrachinone²¹

3.2 Principali classi di molecole utilizzate nelle AO-RFB

Di seguito si presenterà una panoramica sulle classi di molecole più comunemente impiegate nelle RFB organiche acquose, ponendo una particolare enfasi sulle loro proprietà più peculiari.

I chinoni sono una classe di molecole organiche che contiene due gruppi chetonici (C=O) collegati da legami π tramite uno o più anelli benzenici. Le coppie redox che impiegano chinone e antrachinone (un dichetone derivato dall'antracene) sono state largamente sfruttate nelle RFB poiché sono in grado di ridursi facilmente: in ambiente acido otteniamo l'idrochinone (Fig. 5), mentre in ambiente basico il trasferimento protonico avviene solo parzialmente o non avviene, portando alla formazione di un mono- o un di- anione²².

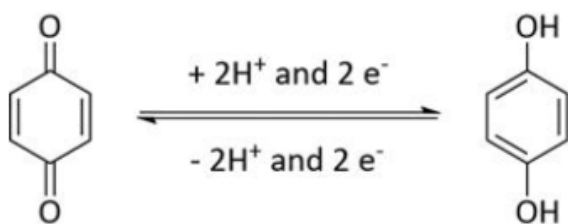


Fig. 5 Ossidoriduzione di un chinone²²

Il potenziale di riduzione si può approssimativamente collocare tra -0.75 e 0.80 V²²; la posizione e la natura dei sostituenti, oltre alla presenza di anelli benzenici fusi e alla posizione relativa dei due gruppi C=O, influiscono sul potenziale, sulla stabilità del prodotto ridotto e sulla solubilità. Il potenziale tende a diminuire se i sostituenti si trovano in posizione para piuttosto che in orto e se la molecola è formata da anelli benzenici uniti tra loro. Proprio per questo motivo sono molto utilizzati come anoliti i naftochinoni e ancora di più gli antrachinoni: quest'ultima tipologia di composti infatti ha il vantaggio aggiuntivo di non subire una reazione secondaria indesiderata molto comune, ovvero l'addizione di

Michael che consiste nella formazione di legami C-OH per effetto dell'aggiunta di acqua o OH⁻.

Per essere solubili in acqua, e quindi utilizzati come elettroliti nelle AO-RFB, i chinoni devono presentare sostituenti idrofilici come -OH o -SO₃H che riescono ad impartire una carica negativa alla molecola; OH⁻ tende a rendere il potenziale maggiormente negativo essendo un sostituito elettrondonatore, l'acido solfonico tende invece ad aumentare il potenziale perché è un sostituito elettronnattrattore. Il BQDS ha una solubilità in acqua pari a 1.7 M proprio perché sono presenti due sostituenti -SO₃H; questo composto viene comunemente utilizzato come catolita. La sostituzione dei legami C-H presenti nella molecola con legami C-CH₃, dando così DHDMBS, consente di evitare una reazione parassita di ossidazione (da legami C-H a legami C-OH)²³ anche se questa sostituzione comporta un potenziale operativo minore²⁴. È importante ricordare che ogni sostituzione comporta un aumento del peso molecolare e, conseguentemente, una diminuzione dell'energia specifica del sistema.

I derivati dell'antrachinone presentano solubilità inferiori rispetto ai benzochinoni a causa delle loro dimensioni maggiori e della struttura planare, che allo stato solido tende allo *stacking*. Solubilità maggiori sono state raggiunte anche in questo caso aggiungendo sostituenti polari come l'acido solfonico e il gruppo ossidrilico. 2,6-DHAQ si ottiene dalla sostituzione dei gruppi solfonici presenti in AQDS con -OH: la solubilità del composto sintetizzato è >0.6 M in KOH 1M. Il potenziale di riduzione risulta essere indipendente dal pH a valori di pH superiori a 12; gli studi di voltammetria ciclica a pH 14 hanno mostrato una costante cinetica veloce e due riduzioni separate di 60 mV²⁵.

Il bislawsone è il dimerico di un naftochinone chiamato lawsone: quest'ultimo composto se utilizzato come anolita nelle RFB in ambiente alcalino presenta una veloce perdita di capacità a causa di un'aggiunta di Michael irreversibile. La struttura del dimero non presenta più un sito aromatico accessibile, impedendo così la degradazione del composto; utilizzandolo in una RFB alcalina (pH 14) in coppia con K₄[Fe(CN)₆] presenta una conversione della capacità superiore al 99% per ciclo²⁶.

La seconda classe di composti organici in esame è quella dei nitrossili, in particolare del composto TEMPO e dei suoi derivati, già utilizzati in batterie semiorganiche al litio e radicali organiche. TEMPO è un radicale eterociclico, con un potenziale redox che oscilla tra 0.8 e 1.0 V²² e presenta una buona stabilità grazie al fatto che gli elettroni vengono delocalizzati su N e O e sono soggetti all'ingombro sterico dovuto ai sostituenti metilici circostanti²⁷. Questa classe viene comunemente utilizzata come catolita in RFB a pH neutro e, come accadeva già per i chinoni, per ottenere alte solubilità in acqua è necessaria la funzionalizzazione idrofilica. Liu et al.²⁸ hanno aggiunto un gruppo -OH alla molecola, ottenendo 4-HO-TEMPO che utilizzato in una AO-RFB con metilviologeno come anolita ha mostrato un potenziale di 1.2 V. Questo sistema presenta però un problema di perdita di capacità dovuto sia al *crossover* della specie neutra 4-HO-TEMPO, che non subendo repulsione da parte della membrana anionica utilizzata (AEM, Selevion AMV) riesce ad oltrepassarla, sia alla degradazione chimica a cui può andare incontro durante il processo di carica/scarica.

Una possibile alternativa è l'utilizzo del sostituito trimetilammonio che origina un composto (TMA-TEMPO) che presenta una solubilità in acqua molto alta (3.2 M) e un potenziale redox più positivo rispetto al catolita precedente (0.95 V); inoltre, trattandosi di

una specie cationica, questa viene respinta dalla membrana diminuendo il fenomeno del *crossover*²⁹. Il controione cloruro si comporta da portatore di carica contribuendo alla conduzione e diminuendo la necessità di sali di supporto.

Il motivo per cui questa classe di molecole è ancora poco utilizzata è la degradazione chimica: TEMPO può manifestare una reazione di apertura dell'anello, dismutazione nell'anione nitrossile e nell'ossoammonio che porta successivamente a un'idrossilammina priva di attività redox; inoltre l'idrossilammina può reagire con i radicali TEMPO e dare dimerizzazione³⁰ (Fig. 6).

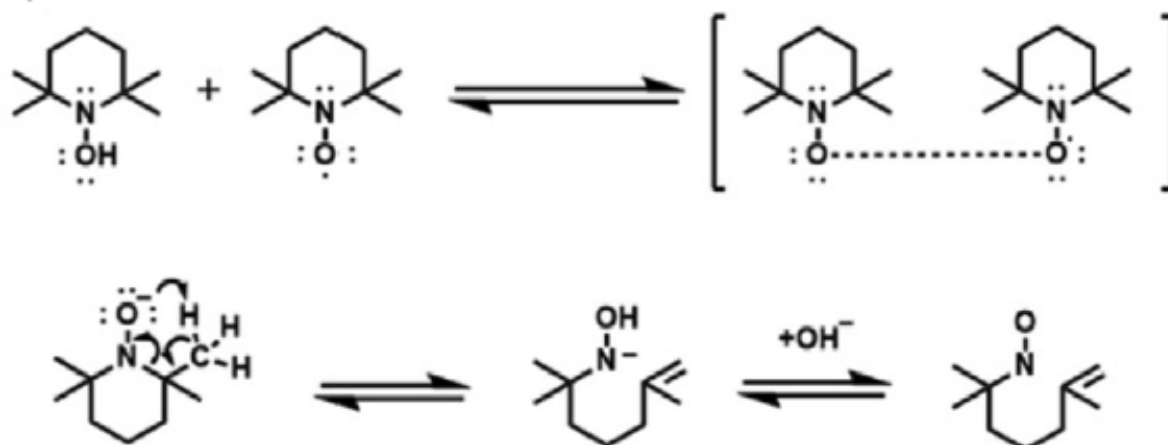


Fig. 6 Reazione di TEMPO con idrossilammina (in alto), reazione di apertura dell'anello (in basso)³⁰

La classe dei viologeni è molto utilizzata come anolita dato che mostra basse tendenze alla degradazione chimica e si può utilizzare a pH neutro. La molecola di viologeno consiste in due anelli piridinici collegati tra loro, ed è oggetto di interesse grazie al basso costo e alla reversibilità chimica. Il viologeno può subire due diverse reazioni di riduzione: la prima è reversibile e avviene a circa -0.40 V, la seconda comporta la formazione di Vi⁰ che è insolubile in acqua: per tale motivo è necessario sostituire la molecola con gruppi idrofilici come l'ammonio quaternario (ad es. BTMAP-Vi) o il solfonato. L'utilizzo di sostituenti è importante anche perché consente di limitare le perdite di capacità dell'elettrolita dovute alla formazione di specie non elettroattive a causa di reazioni di dimerizzazione oppure di protonazione in ambiente alcalino. BTMAP-Vi è stato testato da De Bruler et al.³² con un anolita derivato dal ferrocene (FcNCl): il sistema ha mostrato un buon mantenimento della capacità, un potenziale di cella pari a 1.14 V, una densità di energia teorica pari a 68.1 Wh/L.

Un derivato del viologeno, BHOP-Vi, presenta una elevata solubilità in acqua (2.69 M) e un potenziale di riduzione di -0.433 V vs. SHE²². I sostituenti 3-idrossipropile aumentano la durabilità perché non avendo una struttura coplanare diminuiscono notevolmente la dimerizzazione, mostrando una conservazione della capacità >99% per ora³².

La fenazina presenta una struttura analoga a quella dell'antrachinone, dove al posto dei gruppi C=O è presente l'azoto (Fig.7). Essa mostra potenziali di riduzione simili a quelli precedentemente citati per l'antrachinone. I derivati sono degli elementi elettroattivi molto utilizzati in processi biologici di ossidoriduzione e proprio per questo sono stati indagati come elettroliti per le RFB.

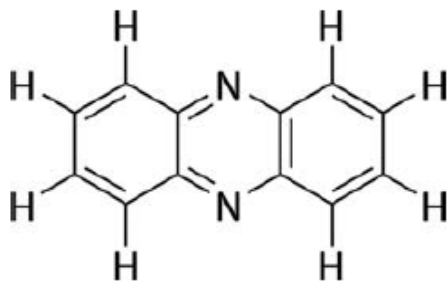


Fig. 7 Struttura della fenazina²²

Anche la fenazina mostra insolubilità in acqua ed è necessaria l'aggiunta di gruppi funzionali per aumentarne solubilità e potenziale (che oscilla tra -0.39 e -0.81 V²²). La molecola DHPS è una fenazina con sostituenti -OH e -SO₃H e presenta un potenziale di riduzione tra i più bassi registrati per gli elettroliti organici (-0.81 V vs. SHE³³): viene infatti impiegata come anolita e le sue proprietà elettrochimiche sono state testate da Hollas et al.³³ in una RFB che utilizza come catolita il ferrocianuro. Il potenziale di cella misurato è di 1.4 V e il mantenimento della capacità misurata su 500 cicli è del 90% circa. Grazie ai suoi sostituenti gode di un'alta solubilità in acqua: 1.8 M a pH 14.

L'ultima classe di elettroliti trattata è quella dei composti metallorganici, in particolare i metalloceni di cui il ferrocene (Fc) è il composto principe. Il ferrocene è composto da due anioni ciclopentadieni legati al catione metallico Fe²⁺. Essendo un composto neutro, la sua solubilità in acqua è limitata ma attraverso l'aggiunta di gruppi funzionali ai due cicli è possibile aumentarla. Il potenziale di riduzione dei derivati è più positivo rispetto a quello di Fc e per questo tendono ad essere utilizzati come catoliti nelle RFB. I composti più impiegati sono quelli con sostituenti amminici come FcNCl e FcN₂Br₂ (Fig 8) che mostrano solubilità in acqua pari a 3.0 M e 2.0 M²², rispettivamente. I ferroceni sostituiti mostrano proprietà molto interessanti per quanto riguarda l'utilizzo nelle RFB ma è necessario considerare due fattori: a) ogni derivato può andare incontro a una propria degradazione che va studiata per poterla limitare; b) il costo di questi composti è usualmente alto.

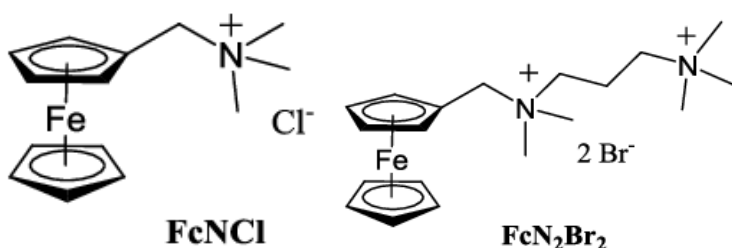
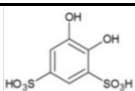
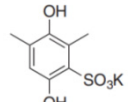
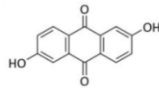
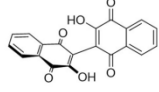
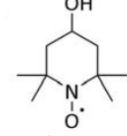
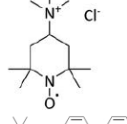

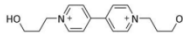
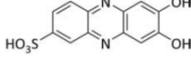


Fig. 8 Struttura di FcNCl e FcN₂Br₂ (immagine tratta da

<https://d3i71xaburhd42.cloudfront.net/3c126ef3f8b1bf81594a0ad0b83142d4f9e98d2b/6-Figure12-1.png>)

Le principali molecole citate in questo paragrafo sono elencate nella Tab. 1 insieme ad alcune loro proprietà.

nome	Struttura	potenziale redox (V)	solubilità (M)	catolita/ anolita	densità di corrente (mA/cm ²)	numero di cicli	rif.
BQDS		1.10	~3	2,2-AQDS	100	100	24
DHDMBS		0.82	~2	2,2-AQDS	100	100	24
2,6-DHAQ		1.2	>0.6 M	K ₄ [Fe(CN) ₆]	100	100	25
bislawsonne		0.56	2	K ₄ [Fe(CN) ₆]	300	100	26
4-OH-TEMPO		0.8	2.1	MV ⁱ²⁺	40	100	28
TMA-TEMPO		0.95	2.3	MV ⁱ²⁺	50	100	29
BTMAP-Vi		1.14	0.25	FcNCl	100	100	31
BHOP-Vi		1.04	2	FcNCl	100	100	32
DHPS		1.4	1.4	K ₄ [Fe(CN) ₆]	100	500	33

Tab. 1 Elettroliti utilizzati nelle AO-RFB

3.3 RFB organiche in ambiente non acquoso (NAO-RFB)

In genere le RFB che utilizzano elettroliti e solventi organici vengono definite *total-organic*. Questi sistemi sono assai promettenti perché l'utilizzo di molecole organiche consente un grado di varietà strutturale e chimica che contribuisce ad aumentare sia la solubilità in solventi non acquosi sia il potenziale redox (fino a 5 V³⁴): di conseguenza la densità di energia in questi sistemi è molto alta. I problemi più comuni di queste batterie sono gli elevati valori di resistenza degli elettroliti, l'instabilità chimica e il *crossover*.

Il mercato delle NAO-RFB è relativamente nuovo: non è stato ancora possibile trovare elettroliti che consentano di costruire batterie che costino non più di \$100/kWh. Idealmente si dovrebbero utilizzare molecole che presentino un peso equivalente basso, buona stabilità chimica e una differenza di potenziali redox >3 V.

Tra le molecole testate troviamo le già incontrate fenazina e TEMPO, ma in una ricerca molto promettente è stato utilizzato il nitrobenzene e i suoi derivati. Questi elettroliti hanno un costo limitato (un ordine di grandezza inferiore rispetto alle molecole precedentemente citate), una sintesi relativamente semplice, una buona reversibilità elettrochimica, elevate stabilità e solubilità e possono subire reazioni di trasferimento elettronico di uno o due elettroni (che avvengono a circa -1.5 V vs Ag/Ag⁺). Liu et al.³⁵ hanno utilizzato il nitrobenzene e i suoi derivati come anoliti, DBMMB come catolita, TEABF₄ 0.5 M come

elettrolita di supporto e MeCN come solvente, costruendo una cella che presenta un potenziale di 2.2 V, un mantenimento di capacità del 99.95% per ciclo su 100 cicli e una densità di energia teorica di 192 Wh/L³⁵. L'acetonitrile è stato scelto come solvente perché soddisfa tutti i requisiti necessari per il funzionamento di una NAO-RFB: ampio intervallo elettrochimico (~5 V), alta conduttività, bassa viscosità. Nonostante i promettenti risultati si sta cercando di ottenere una maggiore stabilità per i cicli condotti ad alta concentrazione di elettrolita.

I catoliti utilizzati nell'esperimento con relativi potenziali redox rilevati e solubilità sono presenti nella Tab. 2.

redox-active species	solubility in MeCN/MeCN with 0.5 M TEABF ₄ (M)	the first redox E ₁ (V)		the second redox E ₂ (V)	
		potential	I _{pc} /I _{pa}	potential	I _{pc} /I _{pa}
1 (NB-H)	miscible/6.5	-1.47	1.00		
2 (NB-CH ₃)	5.4/4.6	-1.50	1.02		
3 (NB-Br)	0.9/0.8	-1.36	1.06		
4 (NB-NO ₂)	0.7/0.6	-1.01	1.05	-1.21	0.93
5 (NB-CHO)	1.5/1.1	-1.18	0.95	-1.64	1.12
6 (NB-COCH ₃)	3.0/2.3	-1.25	0.91	-1.77	1.11

Tab. 2 Catoliti utilizzati nello studio di Liu et al.³⁵

3.4 AO-RFB: nuovi sviluppi

Nonostante la degradazione chimica rappresenti una problematica importante, anche per le AO-RFB quella principale rimane il *crossover*, che attualmente impedisce un loro utilizzo commerciale dato che la ciclabilità di questi sistemi è di un ordine di grandezza inferiore rispetto ai corrispettivi inorganici tradizionalmente utilizzati³⁶. Il tasso di *crossover* dipende dall'esclusione basata su carica e dimensione relativa alla membrana a scambio ionico posta nella cella elettrochimica, quindi l'utilizzo di specie voluminose e lo sviluppo di nuove tipologie di membrana potrà prevenire o comunque ridurre questo problema; quest'ultima alternativa viene impiegata anche per le RFB inorganiche, tra cui la VRFB²¹. Un'ulteriore soluzione può essere rappresentata dall'utilizzo di una molecola con due gruppi attivi all'ossidazione e con una differenza di potenziale standard tale da consentire di utilizzarla sia come catolita che come anolita, così da rendere reversibile il processo di *crossover*; i possibili gruppi impiegabili con relativi potenziali standard sono elencati nella Fig. 9.

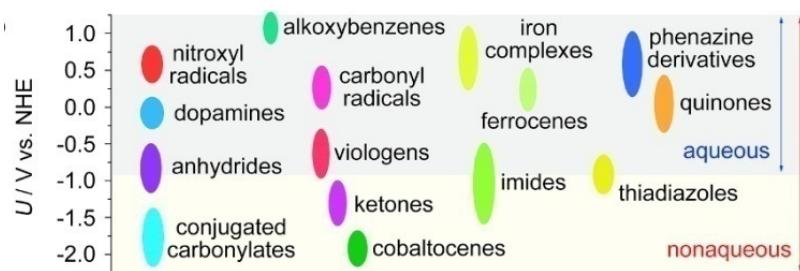


Fig. 9 Classi di composti utilizzati nelle RFB organiche³⁷

Una molecola siffatta, definita bipolare, presenta le due frazioni, una attiva al catodo e una attiva all'anodo, unite per mezzo di un legante: il suo comportamento all'interno della RFB è illustrato nella Fig. 10.

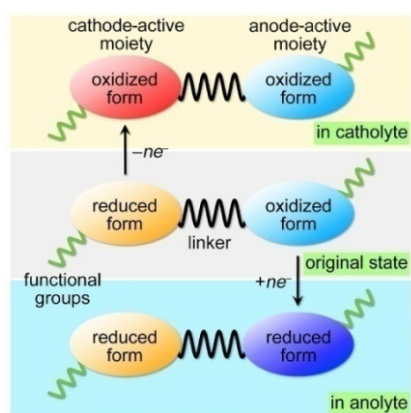


Fig. 10 Comportamento di una molecola bipolare all'interno di una RFB³⁷

Un esempio di molecola bipolare utilizzata per questo scopo è un derivato della TEMPO-fenazina sviluppato da Schubert et al. nel 2016, che presentava un voltaggio a circuito aperto di 1.2 V³⁶ (Fig. 11).

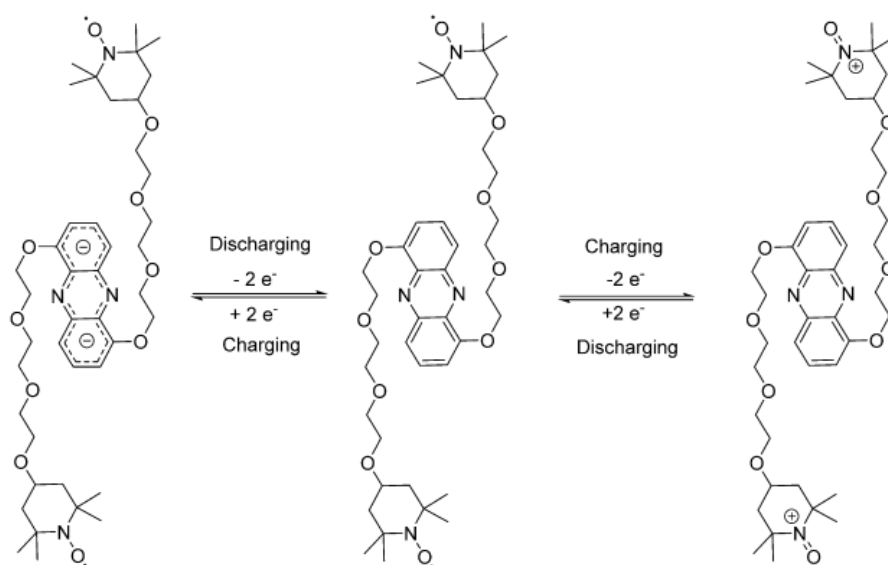


Fig. 11 Meccanismo redox della TEMPO-fenazina³⁶

Nel 2019 Zhu et al. hanno sintetizzato una molecola molto stabile contenente sia il ferrocene che il viologeno, che utilizzata come elettrolita presenta una ciclabilità comparabile a quella delle RFB tradizionali: è in grado di essere utilizzata fino a 4000 cicli con una capacità di ritenzione del 75% circa al 100% di capacità di scarica³⁷ (Fig. 12). L'utilizzo di molecole bipolari potrebbe essere una soluzione ottimale al problema del *crossover* anche se per poter essere effettivamente impiegate è necessario aumentarne la solubilità e semplificarne la sintesi.

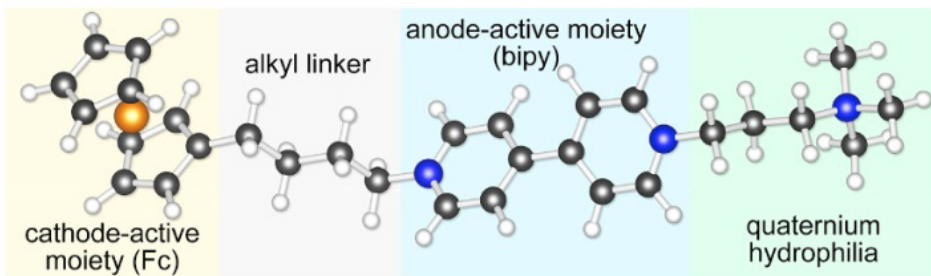


Fig. 12 Struttura molecola bipolare proposta da Zhu et al.³⁷

CONCLUSIONE

La RFB al vanadio è sicuramente la batteria redox a flusso attualmente di maggior successo: è commercializzata grazie alla sua alta potenza e all'elevata stabilità chimica ma non è ancora possibile una sua estesa applicazione a causa dell'elevato costo del metallo utilizzato e degli elettroliti corrosivi, svantaggi comuni a tutte le RFB inorganiche. Inoltre per questi sistemi le densità di energia sono contenute a causa del loro limitato intervallo di potenziale di lavoro. Questi svantaggi giustificano la ricerca di tecnologie e materiali alternativi tra cui l'utilizzo di elettroliti organici, sicuramente concorrenziali sia per quanto riguarda il costo sia – per le RFB organiche in solventi non acquosi – per il loro maggiore intervallo di potenziali operativi.

Per quanto riguarda le RFB che impiegano elettroliti organici in solventi non acquosi, esse vengono studiate per le loro elevate caratteristiche di solubilità che, unitamente all'ampio intervallo di potenziale di lavoro, favoriscono un'elevata densità di energia. Le loro principali limitazioni sono legate all'importante sovratensione - causata principalmente dall'alto grado di resistenza riscontrato in questi sistemi - che non consente ad oggi una reale prospettiva applicativa.

Le cinque principali classi di composti organici impiegati in sistemi acquosi sono i chinoni, il TEMPO, i viologeni, le fenazine e i ferroceni. Tra queste i composti più promettenti risultano attualmente essere i chinoni, in particolare gli antrachinoni in quanto caratterizzati da una contenuta tendenza alla degradazione chimica. In generale tali elettroliti mostrano alte solubilità e facilità di riduzione; le RFB in cui vengono impiegati sono caratterizzate da un potenziale redox piuttosto elevato.

Il problema del *crossover* è centrale anche nel caso dell'utilizzo di elettroliti organici. Negli ultimi anni questo ostacolo è stato affrontato mediante l'impiego di molecole bipolari che - grazie alle loro ambivalenti proprietà elettrochimiche – non compromettono la funzionalità del sistema anche nel caso di attraversamento della membrana, in quanto consentono l'utilizzo di un unico elettrolita. Di contro, la loro solubilità è piuttosto limitata e la loro sintesi dispendiosa.

Come evidenziato in questo elaborato, la ricerca e lo sviluppo di RFB a basso costo si sta focalizzando non solo sull'utilizzo di materiali più economici ma anche sull'ottimizzazione del funzionamento e delle prestazioni - principalmente per quanto riguarda densità di energia e di potenza – garantendo al contempo un alto grado di efficienza. Non ultimo, stabilità e sicurezza dei materiali utilizzati sono considerati requisiti sempre più imprescindibili al fine di garantire un'adeguata sostenibilità e dunque un'applicazione su larga scala di tali sistemi di accumulo.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Wang, H.; Sayed, S.Y.; Luber, E.J.; Olsen, B.C.; Shirurkar, S.M.; Venkatakrisnan, S.; Tefashe, U.M.; Farquhar, A.K.; Smotkin, E.S.; McCreery, R L.; Buriak, J.M. *ACS Nano* **2020**, 14, 2575-2584
- ² Zhou, X.L.; Zhao, T.S.; An, L.; Zeng, Y.K.; Wei, L. *J. of Power Sources* **2017**, 339, 1-12
- ³ Heinze, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831-847
- ⁴ Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R.G.; Fane, A.G.; Green, M.A. *J. Electrochem Soc* **1986**, 133, 1057
- ⁵ Thaller, L.H. "Electrically rechargeable redox flow cells" NASA TM X-71540, Lewis Research Center 1974, 1-5
- ⁶ Remick, R.J.; Ang, P.G.P. "Electrically rechargeable anionically active reduction-oxidation electrical storage-supply system"; USA Patent 4485154, 1984, 198
- ⁷ Weber, A.Z.; Mench, M.M.; Meyers, J.P; Ross, P.N.; Gostick, J.T.; Liu, Q. *J Appl Electrochem* **2011**, 41, 1137-1146
- ⁸ Sánchez-Díez, E.; Ventosa, E.; Guarnieri, M.; Trovò, A.; Flox, C.; Marcilla, R.; Soavi, F.; Mazur, P.; Aranzabe, E.; Ferret, R. *J. of Power Sources*, **2021**, 481
- ⁹ Soloveichik, G. L. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11533-11558
- ¹⁰ Flox, C.; Rubio-Garcia, J.; Nafria, R.; Zamani, R.; Skoumal, M.; Andreu, T.; Arbiol, J.; Cabot, A.; Morante, J. R. *Carbon* **2012**, 50, 2372–2374
- ¹¹ Kim, K. J.; Park, M.-S.; Kim, J.-H.; Hwang, U.; Lee, N. J.; Jeong, G.; Kim, Y.-J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5455–5457
- ¹² Shen, Y.; Xu, H.; Xu, P.; Wu, X.; Dong, Y.; Lu, L. *Electrochim. Acta* **2014**, 132, 37–41
- ¹³ <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/>; accesso in rete 20/09/2022
- ¹⁴ Skyllas-Kazacos, M.; Menictas, C.; Kazacos, M. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 86, 143
- ¹⁵ Kazacos, M.; Cheng, M.; Skyllas-Kazacos, M. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 463–467
- ¹⁶ Rahman, F.; Skyllas-Kazacos, M. *J. Power Sources* **2009**, 189, 1212–1219
- ¹⁷ Hruska, L. W.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 18–25
- ¹⁸ Hawthorne, K. L.; Wainright, J. S.; Savinell, R. F. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, A1662–A1671
- ¹⁹ Sanz, L.; Lloyd, D.; Magdalena, E.; Palma, J.; Kontturi, K. *J. Power Sources* **2014**, 268, 121–128

- ²⁰ Singh, V.; Kim, S.; Kang, J.; Byon, H.R. *Nano Research* **2019**, 12, 1988–2001
- ²¹ Gentil, S.; Reynard, D.; Girault, H.H. *Curr. Op. in Electrochem.* **2020**, 21, 7-13
- ²² Thurston, J.R.; Waters, S.E.; Robb, B.H.; Marshak, M.P. *Encyclopedia of Energy Storage* **2022**, 423-435
- ²³ Kwabi, D.G.; Ji, Y.; Aziz, M.J. *Chemical Reviews* **2020** 120, 6467-6489
- ²⁴ Hooper-Burkhardt, L.; Krishnamoorthy, S.; Yang, B.; Murali, A.; Nirmalchandar, A.; Prakash, G.S.; Narayanan, S.R. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, A600-A607
- ²⁵ Lin, K.; Chen, Q.; Gerhardt, M.R.; Tong, L.; Kim, S.B.; Eisenach, L.; Valle, A.W.; Hardee, D.; Gordon, R.G.; Aziz, M.J.; Marshak, M.P. *Science* **2015**, 349, 1529–1532
- ²⁶ Tong, L.; Goulet, M.-A.; Tabor, D.P.; Kerr, E.F.; De Porcellinis, D.; Fell, E.M.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R.G.; Aziz, M.J. *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 1880–1887
- ²⁷ Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T.L.; *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 2220–2240
- ²⁸ Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Adv. Energy Mat.* **2016**, 6, 1501449
- ²⁹ Janoschka, T.; Martin, N.; Hager, M.D.; Schubert, U.S. *Angew. Chem. Int.* **2016**, 55, 14427–14430
- ³⁰ Zhao, Z.; Zhang, C.; Li, X.; *J. of Energy Chem.* **2022**, 67, 621-639
- ³¹ DeBruler, C.; Hu, B.; Moss, J.; Liu, X.; Luo, J.; Sun, Y.; Liu, T.L.; *Chem* **2017**, 3, 961-978
- ³² Liu, Y.; Li, Y.; Zuo, P.; Chen, Q.; Tang, G.; Sun, P.; Yang, Z.; Xu, T. *ChemSusChem* **2020**, 13, 2245–2249
- ³³ Hollas, A.; Wei, X.; Murugesan, V.; Nie, Z.; Li, B.; Reed, D.; Liu, J.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Nature Energy* **2018**, 3, 508–514
- ³⁴ Chen, H.; Cong, G.; Lu, Y.C. *J. Energy Chem.* **2018**, 27, 1304–1325
- ³⁵ Liu, B.; Tang, C.W.; Zhang, C.; Jia, G.; Zhao, T. *Chem. of Mat.* **2021**, 33, 978-986
- ³⁶ Winsberg, J.; Stolze, C.; Muench, S.; Liedl, F.; Hager, M.D.; Schubert, U.S.; *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 976–980
- ³⁷ Zhu, Y.; Yang, F.; Niu, Z.; Wu, H.; He, Y.; Zhu, H.; Ye, J.; Zhao, Y.; Zhang, X.; *J. Pow. Sourc.* **2019**, 417, 83–89