

# POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



## STUDIO SPERIMENTALE E MODELLISTICO DI UNA BATTERIA A FLUSSO VANADIO-VANADIO

Tesi di laurea di:  
**Giulia Fontana**  
Matricola:  
**801098**

Relatore:  
**Dr. Matteo ZAGO**  
Correlatori:  
**Prof. Andrea CASALEGNO**  
**Ing. Fabio OLDANI**

**Anno Accademico 2013-2014**



**Studio sperimentale e modellistico  
di una batteria a flusso  
vanadio-vanadio**

Giulia Fontana

Aprile 2015



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Batterie a flusso al vanadio</b>	<b>3</b>
1.1 Breve storia delle batterie a flusso . . . . .	3
1.2 Principi di funzionamento . . . . .	4
1.3 Vantaggi e svantaggi . . . . .	8
1.4 Analisi dei costi . . . . .	11
1.5 Commerciabilità e stato dell'arte . . . . .	12
1.5.1 Applicazioni commerciali . . . . .	12
1.5.2 Stato dell'arte . . . . .	14
1.6 Obiettivi . . . . .	18
<b>2 Campagna sperimentale preliminare</b>	<b>19</b>
2.1 Descrizione dell'apparato sperimentale . . . . .	19
2.2 Descrizione della tipologia di prove . . . . .	23
2.3 Prove elettrochimiche con distributori a pilastri e soluzioni 0.5 M	26
2.3.1 Polarizzazioni con elettrodo in tessuto . . . . .	26
2.3.2 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm mm . . . . .	28
2.3.3 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 6 mm . . . . .	29
2.3.4 Polarizzazioni con quattro strati di tessuto sovrapposti	31
2.3.5 Polarizzazioni con elettrodo idrofobico con MPL . . . . .	33
2.3.6 Confronto delle prestazioni degli elettrodi . . . . .	33
2.3.7 Misure di impedenza . . . . .	35
2.3.8 Cicli di carica e scarica statici . . . . .	37
2.4 Misure di assorbanza sulle soluzioni . . . . .	38

<b>3</b>	<b>Campagna sperimentale</b>	<b>41</b>
3.1	Prove elettrochimiche con distributori a canalina e soluzioni	
	0.5 M . . . . .	41
3.1.1	Polarizzazioni con elettrodo in tessuto . . . . .	42
3.1.2	Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm . . . . .	43
3.1.3	Confronto delle prestazioni degli elettrodi . . . . .	46
3.1.4	Misure di impedenza . . . . .	46
3.1.5	Cicli di carica e scarica statici . . . . .	48
3.2	Prove elettrochimiche con distributori a canalina e soluzioni 1 M	49
	3.2.1 Polarizzazioni con elettrodo in tessuto . . . . .	49
	3.2.2 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm . . . . .	50
	3.2.3 Polarizzazioni con elettrodo in carbon paper . . . . .	52
	3.2.4 Confronto delle prestazioni degli elettrodi . . . . .	54
	3.2.5 Misure di impedenza . . . . .	55
	3.2.6 Cicli di carica e scarica statici . . . . .	56
3.3	Soluzioni con concentrazioni 2 M . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Sviluppo del modello fisico</b>	<b>61</b>
4.1	Stato dell'arte . . . . .	61
4.2	Sviluppo di un modello 1D . . . . .	63
	4.2.1 Anodo . . . . .	64
	4.2.2 Membrana . . . . .	71
	4.2.3 Catodo . . . . .	73
	4.2.4 Condizioni al contorno . . . . .	76
	4.2.5 Risultati . . . . .	78
4.3	Sviluppo di un modello 1D + 1D . . . . .	83
	4.3.1 Canale di distribuzione . . . . .	84
	4.3.2 Risultati . . . . .	85
4.4	Risoluzione numerica . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Risultati e validazione del modello</b>	<b>93</b>
5.1	Validazione sperimentale . . . . .	93
5.2	Analisi delle componenti di flusso . . . . .	98
5.3	Analisi di sensitività . . . . .	105
	5.3.1 Raggio medio dei pori . . . . .	105
	5.3.2 Diffusività degli ioni vanadio . . . . .	108
	5.3.3 Costante di velocità della reazione . . . . .	113
	5.3.4 Coefficiente di trasferimento della carica . . . . .	115
	<b>Conclusioni</b>	<b>117</b>

<b>Appendice</b>	<b>121</b>
<b>A Prove supplementari con il distributore a pilastri</b>	<b>121</b>
A.1 Successione di polarizzazioni senza ricarica intermedia su 4 strati di tessuto sovrapposti . . . . .	121
A.2 Misure di impedenza per l'elettrodo in feltro da 4.6 mm . . . . .	123
<b>B Prove supplementari con il distributore a canalina</b>	<b>125</b>
B.1 Polarizzazioni con quattro serbatoi per soluzioni 0.5 M, feltro 4.6 mm . . . . .	125
B.2 Polarizzazioni in carica per soluzioni 1 M, feltro 4.6 mm . . . . .	127
<b>C Specifiche degli strumenti di misura</b>	<b>129</b>
C.1 Potenziostato/galvanostato . . . . .	129
C.2 Pompa peristaltica . . . . .	130
C.3 Spettrofotometro UV-visibile . . . . .	130
<b>Nomenclatura</b>	<b>133</b>
<b>Elenco delle Figure</b>	<b>141</b>
<b>Elenco delle Tabelle</b>	<b>143</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>149</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>151</b>





# Sommario

Le batterie a flusso al vanadio sono una tecnologia che si sta rivelando molto promettente per applicazioni di accumulo di energia elettrica in ambito stazionario, in particolare nel supporto e nella messa in sicurezza della rete in coincidenza della sempre più massiccia penetrazione delle fonti rinnovabili sul panorama energetico internazionale.

L'interesse per questi sistemi è ampiamente giustificato da caratteristiche intrinseche quali l'elevata efficienza e rapidità di risposta, la flessibilità in sede progettuale e l'elevata vita utile che le distingue dalle comuni batterie. I numerosi vantaggi sono tuttavia controbilanciati da alcune problematiche quali l'elevato costo e la ridotta densità energetica, che ne limitano la competitività ma lasciano intravedere ampi margini di miglioramento.

Obiettivi di questo lavoro sono il rilevamento delle condizioni operative e dei componenti più influenti sulle prestazioni della batteria, e lo sviluppo di un modello che permetta di ampliare la comprensione dei fenomeni fisici che ne caratterizzano il funzionamento.

Saranno dapprima esposti i risultati di una campagna sperimentale svolta in occasione di un contratto di stage presso il Renewable Energy and Environmental R&D Center - Istituto ENI Donegani, in cui si è indagata la risposta della batteria a diverse condizioni operative. Si sono svolti test su molteplici combinazioni di materiali, condizioni di flusso e concentrazioni dei reagenti, e se ne sono ricavate interessanti informazioni sui componenti più critici e sulle loro prospettive di miglioramento.

Questi dati sono poi stati analizzati alla luce di un modello fisico dei fenomeni che determinano il funzionamento della batteria. Esso si propone come uno strumento interpretativo dei risultati sperimentali, in grado di mettere in luce le cause principali dei diversi meccanismi di perdita e, fornendo la possibilità di isolare i singoli contributi, di indagarne l'influenza relativa e la loro mutua interazione.

**Parole chiave:** VRFB, Batterie a flusso, Modello, Caratterizzazione sperimentale.



# Abstract

Vanadium redox flow batteries are proving to be a promising technology for grid energy storage, especially to complement and enable the renewable energy production standards which are becoming more and more massive by the day.

The appeal of this technology is abundantly justified by its intrinsic characteristics, such as the high efficiency and the ability to respond rapidly to load changes. Also the flexibility of optimization, and the high durability distinguish redox flow batteries from the traditional batteries. However these advantages are balanced by some drawbacks related to the high cost and the low energy density, which still have plenty of scope for improvement against competitors.

This work aims at revealing the components and the operating conditions which influence the performance of the system. In addition a physical model is developed in order to extend the understanding of the physical phenomena regulating the operation of the battery.

Firstly the results of an experimental campaign are presented. The measurements were conducted during an apprenticeship at the Renewable Energy and Environmental R&D Center - Istituto ENI Donegani, in which the performance of the battery in different conditions was extensively investigated. Tests were performed combining different materials, flow rates, and reactants concentrations; the results provided interesting informations about critical elements and their prospects for further improvements.

The data are then analysed through a physical model of the phenomena regulating battery operation. The model is proposed as a diagnostic tool to interpret the experimental results, providing an insight into the understanding of the main mechanisms of loss.

**Keywords:** VRFB, Flow battery, Model, Experimental characterisation.



# Introduzione

Negli ultimi anni la sempre maggiore attenzione ai temi dello sviluppo sostenibile ha fornito un significativo impulso alla penetrazione delle fonti rinnovabili nel contesto della produzione di energia elettrica. La corretta integrazione di questa tipologia di impianti nel sistema elettrico, richiede tuttavia che ad essi siano associati adeguati sistemi di accumulo, in modo da garantire un esercizio sicuro della rete, migliorare la stabilità e prevedibilità del servizio e superare il limite intrinseco di aleatorietà delle fonti rinnovabili.

In questo contesto risultano di primaria importanza caratteristiche quali l'efficienza e la rapidità di risposta del sistema di accumulo, e non si possono trascurare la vita utile ed i costi sia di investimento che operativi dell'impianto. Una tecnologia che in tempi recenti ha guadagnato particolare rilevanza è quella delle batterie a flusso: esse combinano vantaggi quali notevole efficienza, affidabilità, ridotti tempi di risposta ed elevata vita utile. La degradazione dei componenti è in particolare minimizzata nella variante vanadio-vanadio, che utilizza la stessa specie in entrambe le semicelle ed elimina la contaminazione irreversibile degli elettroliti. Una caratteristica peculiare di questi sistemi di accumulo è infine l'indipendenza fra potenza installata ed energia accumulata: ciò fornisce significative libertà in sede progettuale a seconda delle esigenze del campo di applicazione.

I principali svantaggi di questa tipologia di batterie consistono però nella ridotta densità energetica, che ne impedisce l'utilizzo in applicazioni mobili, e i costi non del tutto competitivi, conseguenti al prezzo del vanadio ed all'assenza di economie di scala per quanto riguarda i componenti della cella elettrochimica.

Per superare questi limiti e favorire l'incremento delle prestazioni, si presenta dunque una duplice necessità: da un lato approfondire i fenomeni fisici di base che ne determinano il funzionamento, dall'altro sviluppare componenti appositamente progettati per soddisfare le necessità specifiche delle batterie a flusso. Le conoscenze fin'ora acquisite in entrambi i campi non hanno ancora raggiunto un livello di comprensione dei fenomeni adeguato ad un'ottimizzazione consapevole e mirata dei parametri della batteria; pertanto i margini di

miglioramento sono ancora ampi.

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di rilevare le condizioni operative e le proprietà dei componenti più influenti sulle prestazioni delle batterie a flusso vanadio-vanadio, per individuare le caratteristiche su cui convenga agire in un futuro percorso di ottimizzazione. A tale scopo si colloca una campagna sperimentale condotta presso il Renewable Energy and Environmental R&D Center - Istituto ENI Donegani, finalizzata ad indagare la risposta della batteria a diverse combinazioni di materiali, condizioni di flusso e concentrazioni dei reagenti.

Successivamente è stato sviluppato un modello fisico del sistema che si propone come strumento interpretativo dei dati sperimentali e delle prestazioni della batteria al variare delle condizioni operative. Si pone in particolare l'attenzione sulla definizione delle leggi che descrivono la cinetica, sui differenti contributi alle perdite e sull'influenza relativa delle componenti del flusso.

Il lavoro è organizzato come segue:

- CAPITOLO 1: si esegue una panoramica dello stato attuale delle batterie a flusso, analizzandone i principi di funzionamento, vantaggi e svantaggi ed il livello di commerciabilità.
- CAPITOLO 2: si descrive una prima parte delle attività sperimentali, durante la quale si sono raccolte informazioni sulle prestazioni di diverse tipologie di elettrodi.
- CAPITOLO 3: si espongono i risultati degli esperimenti più mirati alla validazione del modello fisico, in cui si sono testati solo i materiali più performanti in differenti condizioni di flusso e di concentrazione dei reagenti.
- CAPITOLO 4: si sviluppa il modello fisico del sistema monodimensionale, se ne analizzano i principali risultati e si esegue l'estensione lungo la dimensione del canale di distribuzione.
- CAPITOLO 5: si effettua la validazione sperimentale del modello fisico, e lo si sfrutta per analizzare le componenti di flusso. Infine si esegue un'analisi di sensitività sui parametri fisici di maggiore interesse.

# Capitolo 1

## Batterie a flusso al vanadio

In questo capitolo si presenta una panoramica generale sulle batterie a flusso. Se ne descrive brevemente la storia per poi considerarne i principi di funzionamento, i vantaggi e gli svantaggi.

Nelle sezioni seguenti si analizzano le componenti di costo, lo stato attuale di commerciabilità e lo stato dell'arte. Si introducono infine gli obiettivi del lavoro.

### 1.1 Breve storia delle batterie a flusso

Le batterie a flusso sono una tecnologia dalle origini piuttosto moderne, ma che in tempi recenti si è guadagnata un significativo risalto seguendo l'evoluzione del panorama energetico internazionale. Grazie alla crescente penetrazione delle fonti rinnovabili nella produzione di energia elettrica si presenta infatti sempre più urgentemente la necessità di sistemi di accumulo efficienti e durevoli, che garantiscano un esercizio stabile e sicuro della rete elettrica e questa tipologia di batterie ben si presta a tali richieste.

La prima batteria a flusso fu realizzata nel 1884 da Charles Renard e installata su un dirigibile, essa sfruttava come reagenti zinco e cloro. La ricerca in questo campo subì però una battuta d'arresto fino al 1954, quando il dr. Walter Kango ne brevettò un modello con una soluzione di cloruro di titanio. L'impiego del vanadio come reagente fu invece proposto per la prima volta nel 1933, data in cui Pissort ne depositò il brevetto, seguito dagli italiani Pellegri e Spaziantè nel 1978 e dai ricercatori della NASA, interessati alle applicazioni delle batterie redox a flusso in ambito spaziale fin dall'inizio degli anni '70 [1]. Il vero antenato delle batterie a flusso al vanadio in soluzione acida è senza dubbio il prototipo realizzato e brevettato da Maria Skyllas-Kazakos e dai suoi collaboratori nel 1984 presso l'Università del Nuovo Galles del Sud [2].

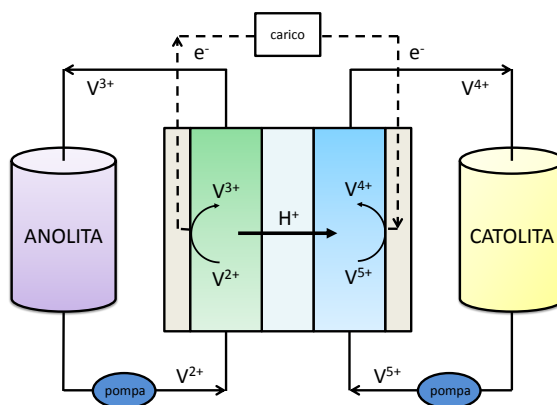
L'interesse suscitato dalla nuova tecnologia fu tuttavia ben presto smorzato a causa della sua scarsa competitività rispetto alle altre tipologie di batterie in applicazioni mobili. Solo in tempi più recenti, quando si è presentata la necessità di batterie come strumenti di stabilizzazione del sistema elettrico, è avvenuta una rivalutazione delle batterie redox a flusso al vanadio, che in questo campo possono offrire interessanti prestazioni.

Contemporaneamente si sono ricercate anche altre coppie redox che ottimizzassero le prestazioni e riducessero i punti deboli e ad oggi fra le alternative più affermate si trovano zinco-bromo, ferro-cromo, vanadio-bromo e vanadio-ossigeno [3].

Uno dei vantaggi indiscussi della variante vanadio-vanadio rispetto alle alternative consiste nella scelta della stessa specie chimica in diversi stati di ossidazione: in questo modo si evita la contaminazione irreversibile delle soluzioni e se ne prolunga enormemente la vita utile.

## 1.2 Principi di funzionamento

Le batterie redox a flusso sono sistemi elettrochimici in cui grazie a reazioni di ossidoriduzione avviene la conversione dell'energia chimica posseduta dagli elettroliti in energia elettrica, e viceversa.



**Figura 1.1** – Schema d'impianto semplificato.

Le soluzioni elettrolitiche, componenti essenziali della batteria, sono conservate in serbatoi e fluiscono nella batteria attraverso gli elettrodi, sulla cui superficie porosa avvengono le reazioni ed il trasferimento della carica. Il corrispondente flusso di elettroni fluisce attraverso un circuito elettrico esterno



e determina la corrente continua erogata o assorbita ai morsetti della batteria. Le due soluzioni sono mantenute sempre separate, a questo scopo nella cella elettrochimica è posta una membrana a scambio ionico. Quest'ultima consente il trasferimento di carica sotto forma di ioni da una semicella all'altra, ma impedisce il passaggio degli elettroni i quali sono così costretti a passare nel circuito esterno generando la corrente utile.

Nella presente trattazione saranno prese in considerazione esclusivamente le batterie al vanadio (*VRFB* abbreviazione di *Vanadium Redox Flow Batteries*), ma i principi generali si possono facilmente adattare anche alle altre tipologie. In fig. 1.1 è riportato lo schema semplificato di una VRFB: gli elettroliti consistono in due soluzioni di ioni di vanadio in acqua e acido solforico. Essi sono pompati dai serbatoi alle rispettive semicelle e mentre all'anodo avviene la reazione di ossidazione con cessione dell'elettrone, al catodo si verifica contemporaneamente la riduzione dell'altro reagente. Gli elettroni scambiati sono trasportati nella matrice porosa dell'elettrodo in carbonio fino ai collettori di corrente attraverso i piatti in grafite, all'interno dei quali è incisa la struttura di distribuzione del flusso che regola la trasmissione delle soluzioni agli elettrodi. Per separare anodo e catodo si utilizzano membrane polimeriche a scambio cationico, generalmente di Nafion, permeabile ai protoni ma non alle altre specie chimiche presenti nella batteria.

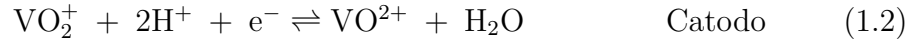
Le reazioni principali coinvolgono i quattro stati di ossidazione del vanadio, ben distinguibili anche dal colore in soluzione come si può notare in fig. 1.2: all'anodo la coppia  $V^{2+}/V^{3+}$  ed al catodo la coppia  $VO_2^+/VO^{2+}$ , corrispondenti agli stati di ossidazione  $V^{5+}/V^{4+}$ .



**Figura 1.2** – Differenti stati di ossidazione del vanadio: da sinistra a destra  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ . [4]

Le eq. (1.1) e (1.2) riportano da sinistra verso destra le reazioni che avvengono durante la scarica della batteria all'anodo; nel senso opposto si possono leggere

le reazioni di carica.

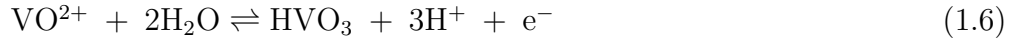


La reazione complessiva è invece:



Evidentemente il coinvolgimento dei protoni nella reazione complessiva comporta che non sia solo lo stato di ossidazione del vanadio a variare durante i processi di carica e scarica, ma anche il pH delle soluzioni.

Queste reazioni purtroppo non sono le uniche a coinvolgere la carica durante l'esercizio della batteria: sono note diverse reazioni secondarie che riducono inevitabilmente le prestazioni del sistema, di cui le principali sono elencate nelle eq. da (1.4) a (1.6) [5].



Fortunatamente la cinetica di queste reazioni parassite diventa significativa principalmente in corrispondenza di correnti elevate, pertanto nella seguente trattazione esse saranno trascurate.

Il potenziale standard di batteria all'equilibrio è dato dalla differenza tra il potenziale standard delle reazioni di riduzione e quello di ossidazione, rispettivamente:

$$\begin{aligned} E_C^{0'} &= 1.004 \text{ V} \\ E_A^{0'} &= -0.255 \text{ V} \\ E_{\text{cella}}^{0'} &= E_C^{0'} - E_A^{0'} = 1.259 \text{ V} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Le applicazioni richiedono ovviamente che le celle elettrochimiche siano collegate in stack in serie perché ai loro capi sia fornita una tensione più elevata ed adeguata alle richieste del carico. Generalmente gli stack sono realizzati con collettori bipolari per motivi di compattezza e perché la corrente fluisca più facilmente da una cella all'altra. Gli stack possono poi a loro volta essere combinati attraverso collegamenti in serie o in parallelo per ottenere i valori di corrente e tensione più opportuni.

Lo stato di carica (*SOC*, acronimo di *State Of Charge*) per una *VRFB* con le stesse quantità di ioni vanadio nei serbatoi può essere espresso come:

$$\text{SOC} = \frac{c_{\text{V}^{2+}}}{c_{\text{V}^{2+}} + c_{\text{V}^{3+}}} = \frac{c_{\text{V}^{5+}}}{c_{\text{V}^{5+}} + c_{\text{V}^{4+}}} \quad (1.8)$$

dove  $c_i$  sono le concentrazioni degli ioni vanadio negli elettroliti.

L'uguaglianza appena descritta smette tuttavia di essere valida nel caso di sbilanciamento delle soluzioni ed è la capacità ridotta di uno degli elettroliti a determinare la performance della batteria. Una formulazione più generale del *SOC* è quindi:

$$SOC = \frac{c_{V^{2+}} + c_{V^{5+}}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}} + c_{V^{5+}} + c_{V^{4+}}} \quad (1.9)$$

Dunque solo in linea teorica si potrebbe determinare lo stato di carica durante il funzionamento della batteria attraverso la sola misura della tensione di circuito aperto (*OCV* acronimo di *Open Circuit Voltage*). Malgrado ciò si tratta di una valutazione molto utilizzata in virtù della sua immediatezza, il legame tra *SOC* e *OCV* è infatti ricavabile dall'equazione di Nernst:

$$OCV = E_{cella}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{V^{2+}} \cdot c_{V^{5+}} \cdot c_{H^+}^C{}^2}{c_{V^{3+}} \cdot c_{V^{4+}}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{H^+}^C}{c_{H^+}^A} \right) \quad (1.10)$$

dove  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura,  $F$  la costante di Faraday,  $c_i$  sono le attività degli ioni nelle soluzioni, approssimate con i loro valori di concentrazione. Il terzo termine a destra è la differenza di potenziale che si crea in circuito aperto ai capi della membrana a causa della diversa concentrazione dei protoni nelle due semicelle. Esprimendo le concentrazioni degli ioni in termini di concentrazione iniziale e *SOC* si deriva quindi l'eq. (1.11):

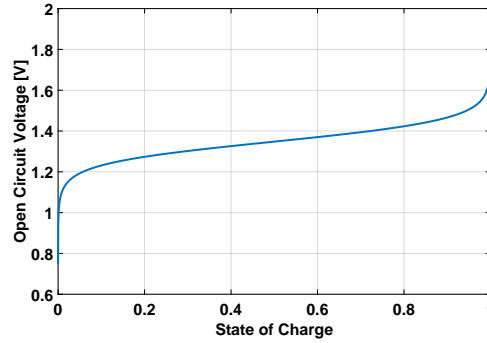
$$OCV = E_{cella}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{SOC^2 \cdot (c_{H^+}^C + SOC)^2}{(1 - SOC)^2} \right) + E_m \quad (1.11)$$

Tale relazione è rappresentata in fig. 1.3, dove si può notare come nell'intervallo che più probabilmente corrisponde al campo operativo della batteria sussiste una relazione lineare fra *SOC* e *OCV*. Quando le soluzioni sono molto cariche oppure molto scariche invece, a piccole variazioni dello stato di carica corrispondono elevati gradienti del potenziale di circuito aperto e conseguentemente delle prestazioni del sistema. Si ricorda tuttavia la necessità di correggere le stime dello stato di carica sulla base dei fenomeni di sbilanciamento della batteria.

Infine il rendimento può essere descritto da tre parametri: efficienza di carica, di tensione ed energetica.

La prima può essere calcolato come:

$$\eta_C = \frac{\text{Capacità in scarica}}{\text{Capacità in carica}} \cdot 100 \quad (1.12)$$



**Figura 1.3** – Ricostruzione della relazione SOC-OCV.

essa descrive quanto bene gli elettroni siano trasferiti dal sistema ed è limitata principalmente dalle reazioni parassite e dal *crossover*, l'attraversamento della membrana da parte delle specie attive provocato dall'elevato gradiente di concentrazione ai suoi capi, questo fenomeno determina la riduzione della capacità della batteria e lo sbilanciamento delle soluzioni. Per questo motivo il valore dell'efficienza di carica risulta superiore se la batteria è ciclata ad alte densità di corrente in quanto si riduce il tempo a disposizione degli ioni per attraversare la membrana.

L'efficienza di tensione è invece:

$$\eta_V = \frac{\text{Tensione media in scarica}}{\text{Tensione media in carica}} \cdot 100 \quad (1.13)$$

essa descrive le perdite ohmiche e per crossover e a differenza della precedente ha un valore decrescente al crescere della densità di corrente a cui è esercitata la batteria perché incrementa le perdite ohmiche.

L'efficienza energetica è infine il prodotto delle due precedenti:

$$\eta_E = \eta_C \cdot \eta_V \quad (1.14)$$

ed esprime il rendimento complessivo della batteria.

Pertanto è chiaro come per ottimizzare le prestazioni globali del sistema sia necessario considerare l'effetto di ogni intervento su entrambi i parametri di rendimento e non trascurare nessuno dei fenomeni indesiderati che si presentano durante la messa in esercizio delle *VRFB*.

### 1.3 Vantaggi e svantaggi

Il recente interesse per le batterie a flusso al vanadio è incentivato dall'ampia lista di vantaggi che questa tecnologia presenta. I suoi tratti distintivi sono

ciò che ne determina la competitività nell'ambito dell'accumulo stazionario di energia e possono essere raccolti in tre grandi categorie, ma i benefici derivanti da ogni singola peculiarità sono molto più numerosi.

- Primo vantaggio è certamente l'indipendenza fra la potenza erogata e l'energia stoccata dalla batteria; la prima proporzionale alla superficie della cella elettrochimica, all'area specifica attiva degli elettrodi e alla composizione degli stack; la seconda dipendente dal volume degli elettroliti e dalla concentrazione dei reagenti nelle soluzioni. Questa qualità non solo garantisce la scalabilità dell'impianto per interventi di ripotenziamento o rivalutazione, ma fornisce anche un'ampia flessibilità progettuale senza richiedere necessariamente onerosi investimenti in stack sovradimensionati.

Lo stoccaggio dell'energia nelle specie attive esternamente alla cella elettrochimica consentirebbe inoltre di avere sempre a disposizione una batteria carica semplicemente sostituendo meccanicamente le soluzioni, aspetto interessante nelle situazioni in cui non è disponibile energia elettrica dalla rete come nelle applicazioni off-grid o di backup di emergenza.

- Un altro punto forte rispetto alle comuni batterie è la lunghissima vita utile dei materiali e la potenzialmente infinita durabilità delle soluzioni. Per quanto riguarda il primo aspetto si è detto che le reazioni di ossidoriduzione avvengono sulla superficie degli elettrodi porosi; essi non sono coinvolti in scambi fisici di materia con gli elettroliti ma forniscono i siti attivi su cui avvenga il trasferimento di carica; pertanto se le batterie sono esercitate correttamente non subiscono significative degradazioni. Inoltre esse possono sostenere cariche e scariche complete senza subire danni e di non sentono l'influenza del numero di cicli di carica e scarica affrontati.

La vita utile degli elettroliti trae invece beneficio dal tratto distintivo delle batterie al solo vanadio: la scelta dello stesso metallo in entrambe le reazioni minimizza tutte le possibili conseguenze dell'inevitabile contaminazione da una semicella all'altra. Nonostante l'elevata selettività delle membrane nei confronti di tutte le specie diverse dai protoni, non si può infatti eliminare completamente il crossover da parte degli ioni attivi, ma mentre nel caso di batterie con reagenti distinti questo comporterebbe anche una degradazione irreversibile delle soluzioni, nelle *VRFB* l'unica conseguenza è la progressiva riduzione della capacità della batteria. Lo scadimento della capacità è implicato da due effetti della cross-contaminazione: la riduzione della concentrazione di reagenti nelle soluzioni di provenienza e la scarica della soluzione di destinazione in cui

le specie che attraversano la membrana reagiscono con gli ioni carichi. A differenza di tutte le altre tipologie, però, nella batterie a flusso vanadio-vanadio lo stato originale può essere periodicamente ripristinato rimescolando e ribilanciando le soluzioni.

- La cinetica delle reazioni intrinsecamente veloce e la sostanziale assenza di inerzie nell'impianto consentono di ridurre moltissimo i tempi di risposta del sistema: le batterie al vanadio possono garantire un servizio di regolazione in frequenza molto più rapido dei comuni generatori e assecondare richieste di potenza in tempi dell'ordine dei millisecondi. I tempi di scarica inoltre sono molto flessibili e si minimizzano i problemi di auto-scarica grazie alla conservazione degli elettroliti in serbatoi completamente separati esterni alla batteria. Infine, dettagli di non poco conto per un sistema energetico, le *VRFB* esibiscono elevate affidabilità ed efficienza, che in impianti di taglia medio-grande si assesta su valori pari all'80% - 90% [5].

Nonostante le spiccate potenzialità, le batterie a flusso al vanadio soffrono tuttavia di alcune criticità decisamente non trascurabili fra cui spiccano la scarsa densità energetica e l'elevato costo.

- La densità di energia documentata per le *VRFB* assume valori compresi fra i  $10 \text{ kWh kg}^{-1}$  ed i  $75 \text{ kWh kg}^{-1}$  [6], mentre le densità di potenza di picco non superano gli  $800 \text{ MW cm}^{-2}$  [7]. Si tratta di valori relativamente ridotti rispetto alle batterie tradizionali ed imputabili a tre fattori: il ridotto potenziale di cella, il limitato numero di elettroni trasferiti dalla reazione di ossidoriduzione e la solubilità del vanadio nelle soluzioni, che limita la concentrazione massima di reagenti. Inoltre la solubilità del vanadio presenta limiti operativi di temperatura piuttosto ristretti: al di fuori del range  $10 \text{ }^\circ\text{C} - 35 \text{ }^\circ\text{C}$  si presenta il rischio di precipitazione per i diversi stati di ossidazione. Questi aspetti in un primo momento hanno limitato notevolmente l'interesse per le *VRFB* in quanto l'obiettivo principale dell'accumulo erano le applicazioni mobili e non emergeva ancora la necessità di impianti di tipo stazionario.
- Un altro aspetto piuttosto rilevante è il costo degli elettroliti, che insieme alle membrane costituiscono i principali determinanti del costo di impianto [8]. Questo aspetto sarà analizzato più dettagliatamente nella sezione 1.4.
- Infine la distribuzione delle soluzioni dai serbatoi alle celle elettrochimiche deve essere accuratamente progettata per fronteggiare e minimizzare

il fenomeno delle *shunt currents*: la presenza di ioni negli elettroliti li rende conduttivi e la differenza di potenziale fra le diverse celle appartenenti ad uno stesso stack induce la formazione di correnti da una cella all'altra proprio attraverso i canali di alimentazione. Questa corrente rappresenta naturalmente una perdita e sottrae il proprio contributo all'energia prodotta dalla batteria, pertanto bisogna progettare sistemi che alternino l'alimentazione alle diverse celle elettrochimiche oppure collegamenti con i serbatoi sufficientemente lunghi da costituire una resistenza alla corrente tale da renderla trascurabile.

## 1.4 Analisi dei costi

Sebbene sia già stato raggiunto un livello di commerciabilità, per le batterie redox a flusso i costi sono ancora lontani dall'essere competitivi e accettabili per lo sfruttamento che si vuole fare dei sistemi di accumulo. Gli obiettivi proponevano la riduzione del costo di capitale a  $250 \text{ \$ kWh}^{-1}$  entro il 2015 ed un'ulteriore discesa fino a  $100 \text{ \$ kWh}^{-1}$  entro il 2030 [9], ma evidentemente i risultati sono ben lontani dalle prospettive in quanto i costi correnti si aggirano attorno ai  $400 \text{ \$ kWh}^{-1}$  [6].

Le componenti di costo associate all'installazione di batterie redox a flusso sono molteplici: oltre ai costi di capitale diretti si devono considerare quelli di esercizio e manutenzione e quelli del ciclo di vita dell'impianto.

Per un'analisi dei costi di capitale, in tabella 1.1 sono evidenziate le principali percentuali di costo associate ad un sistema con area di  $1.75 \text{ m}^2 \text{ kW}^{-1}$  ed una quantità di  $\text{V}_2\text{O}_5$  pari a  $6 \text{ kg kWh}^{-1}$ .

Componente di costo per la VRFB	Quota sul totale %
$\text{V}_2\text{O}_5$ soluto	28
Produzione degli elettroliti	10
Stoccaggio	7
<b>Costo totale dello stoccaggio</b>	<b>45</b>
Elettrodi di carbonio	7
Collettori di corrente bipolari	2
Membrana a scambio ionico	2
Struttura e costi associati	19
Serbatoi per gli elettroliti (x2)	8
Pompe (x2)	7
Sistemi di controllo	10
<b>Costo totale della cella elettrochimica</b>	<b>55</b>
Costo di capitale totale	100

**Tabella 1.1** – Scomposizione dei costi interni di una VRFB. [6]

Il costo di capitale raggruppa tre componenti principali: i costi del sistema

di conversione della potenza, i costi di bilanciamento dell'impianto, ed i costi relativi allo stoccaggio dell'energia. Nel caso delle batterie a flusso il sistema di conversione dell'energia consiste nella cella elettrochimica ed in esso si possono includere i sistemi di controllo per il bilanciamento mentre lo stoccaggio è affidato agli elettroliti. Le prime due componenti di costo sono proporzionali alla potenza installata, il costo del sistema di stoccaggio ha invece costi proporzionali all'energia immagazzinabile pertanto tali contributi devono essere resi omogenei attraverso i tempi di carica/scarica del sistema. Come si è già accennato nella sezione 1.3 le componenti più significative del costo di capitale sono da imputare alle soluzioni e alle celle elettrochimiche, entrambi elementi penalizzati da una sostanziale assenza di economie di scala. Un importante margine per la riduzione dei costi risiede invece nelle tecnologie di produzione e nei materiali: un'interessante risorsa degli elettroliti è la loro vita utile di gran lunga superiore a quella degli altri componenti, per questo potenzialmente potrebbero essere riciclate ad altri utilizzi alla dismissione dell'impianto. Queste considerazioni, unite alla flessibilità dei tempi di scarica e all'ottima combinazione cicli/vita utile (si attestano per i cicli di vita valori superiori ai 13000 [6] e per la vita utile 10 anni [9]), hanno un impatto molto positivo sulla valutazione dei costi del ciclo di vita, i quali non considerano solamente gli oneri di installazione, ma anche quelli operativi, di manutenzione, ed infine di dismissione.

Per le analisi di attualizzazione del costo la finalità di utilizzo dell'impianto è molto importante e se si considerano servizi per la messa in sicurezza della rete elettrica come il livellamento del carico e la regolazione della frequenza, le *VRFB* si rivelano fra i dispositivi di accumulo più interessanti e con buone prospettive di miglioramento. Queste stime sono più ricche di informazioni rispetto al semplice costo di capitale e consentono di evidenziare il reale impatto dell'impianto alla luce della sua destinazione e del valore aggiunto associato allo specifico servizio fornito.

## 1.5 Commerciabilità e stato dell'arte

### 1.5.1 Applicazioni commerciali

Nonostante i costi non ancora del tutto competitivi le batterie a flusso hanno già raggiunto un livello commerciale piuttosto avanzato e sono sempre più numerose le aziende che si affacciano su questo mercato con soluzioni che spaziano dalle applicazioni industriali dell'ordine dei MW a quelle più domestiche da decine di kW.

Tra le prime compagnie ad aver realizzato impianti di prova basati su questa



tecnologia si annoverano la Mitsubishi Chemicals, che nel 1996 ha installato per la Kashima - Kita Electric Power una batteria da 200 kW con una capacità di 800 kWh per il livellamento del carico. Nello stesso anno la Sumitomo Electric Industries anno ha realizzato un sistema da 450 kW e 900 kWh per la riduzione dei picchi. Un'applicazione di livello più commerciale è invece quella dell'isola di Hokkaido, in cui la capacità di accumulo di 170 kW e 1 MWh è sfruttata per razionalizzare i picchi di energia immessa in rete dai generatori eolici (2001, Sumitomo).

A queste prime applicazioni ne sono seguite molteplici non solo in territorio giapponese ed orientale, ma anche in ambito europeo e statunitense. In particolare in California nel 2011 è stato realizzato un impianto da 600 kW e 3.6 MWh con finalità di backup di emergenza per l'impianto di recupero di energia dagli scarti di Gills Onions a Oxnard, progetto realizzato da Prudent Energy VRB Systems.

In Austria, la Gildemeister Energy Solutions commercializza da anni diversi modelli di batteria al vanadio con vari rapporti di energia e potenza: le CellCube FB.

Infine anche in Italia non solo si sono allestiti numerosi impianti di ricerca a partire dal 2001 con l'installazione della Sumitomo per il CESI di Milano, ma esistono anche realtà commerciali come la Proxima che propone un modulo da 4 kW e 25 kWh e presenta altri modelli attualmente in sviluppo.

La più grande installazione ad oggi esistente è ancora una volta opera della Sumitomo Electric ed è stata realizzata nella sua sede di Yokohama nel 2012: si tratta di un impianto dimostrativo di generazione e stoccaggio dell'energia prodotta e presenta una batteria della potenza di 1 MW e della capacità di 5 MWh in supporto a un impianto fotovoltaico solare a concentrazione, anch'esso con le unità più grandi al mondo (fig. 1.4).



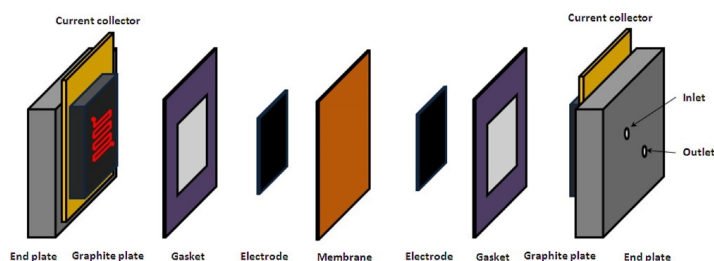
**Figura 1.4** – Impianto di Yokohama in Giappone 1 MW e 5 MWh realizzato da Sumitomo in supporto ad un impianto fotovoltaico a concentrazione. [10]

Infine per il 2015 è prevista la consegna alla Hokkaido Electric Power Co. di un sistema da 60 MWh per accrescere la capacità di rete contemporaneamente alla crescita di produzione di energia da fonti rinnovabili del campo suo eolico. Ma le applicazioni commerciali non si limitano al solo livello industriale, sono in fase di sviluppo anche unità compatibili con impianti domestici di piccola taglia fino ai 5 kW per 8 kWh della Redflow [11]. Come si può vedere il panorama è decisamente ampio e vario e tra le peculiarità delle batterie a flusso non mancano di certo innovazione e versatilità.

### 1.5.2 Stato dell'arte

Il cuore delle batterie a flusso è, come nelle celle a combustibile, la *MEA*, abbreviazione di *Membrane Electrodes Assembly*, ossia l'insieme degli elettrodi e della membrana polimerica interposta tra di essi.

In fig. 1.5 si può osservare la vista esplosa dei suoi componenti: una membrana a scambio ionico separa le due semicelle del tutto analoghe. In diretto contatto con essa si trovano gli elettrodi carboniosi, cui il flusso è distribuito attraverso schemi ricavati nella matrice in grafite che trasmette inoltre il flusso di elettroni ai collettori di corrente, a loro volta collegati allo strumento di analisi. Attorno all'elettrodo si pone una guarnizione di materiale plastico per garantire la tenuta e la protezione dell'elettrodo stesso dall'eccessivo schiacciamento durante il montaggio della membrana.



**Figura 1.5** – Principali componenti della cella elettrochimica. [12]

La membrana è l'elemento più critico per le VRFB sotto molteplici aspetti: si è già visto che rappresenta una delle principali componenti del costo per di più senza godere di economie di scala, inoltre la sua durabilità pone limiti alla vita media del sistema, e anche per quanto riguarda le prestazioni deve combinare una buona conduttività protonica, una bassa resistenza e una ridotta permeabilità agli ioni vanadio; il tutto combinato ad un'eccellente stabilità chimica e meccanica in ambiente acido e molto ossidante. Tradizionalmente le membrane utilizzate sono di tipo polimerico perfluorinato a scambio cationico

come il Nafion, che presenta tuttavia lo svantaggio di un costo piuttosto elevato e di una permeabilità agli ioni vanadio e all'acqua non trascurabile. La cross-contaminazione del vanadio è guidata principalmente dalla differenza di concentrazione a cavallo della membrana e a causa delle differenze nelle diffusività dei diversi ioni avviene un trasferimento netto di carica, che nel caso di membrane cationiche è attestato dall'anodo verso il catodo. I dati sperimentali evidenziano inoltre una relazione stretta fra il trasporto di ioni vanadio, protoni, ed il trasferimento di acqua da una semicella all'altra [13]; questo fenomeno è potenzialmente pericoloso perché sbilancia ulteriormente la batteria e potrebbe determinare la precipitazione dei sali vanadio se le variazioni di concentrazione conducessero oltre i limiti di solubilità. Nonostante i fenomeni di crossover non determinino una degradazione irreversibile della batteria è però auspicabile minimizzare le cause di riduzione della capacità e di sbilanciamento della batteria che impattano notevolmente sui costi operativi e di mantenimento, oltre che sulla sicurezza. A questo proposito gli sforzi della ricerca si sono concentrati sulla sintesi di nuove membrane più economiche e maggiormente selettive, come quelle non fluorurate a base hydrocarbon oppure separatori microporosi [14].

La potenza generata dalla batteria è principalmente determinata dagli elettrodi, i quali non solo sono sede della reazione ma devono facilitare il trasporto degli elettroni nella fase solida e dei reagenti attraverso i pori. È quindi essenziale scegliere con cura le configurazioni di elettrodi che ottimizzino caratteristiche quali funzionalità ed area superficiale, resistenza elettronica e struttura porosa per minimizzare rispettivamente le perdite cinetiche, ohmiche e di trasporto di materia.

I materiali carboniosi sono fra i pochi a presentare alta conduttività ed area superficiale, basso costo e un'ampia finestra elettrochimica per la reazione degli elettroliti, il tutto con una buona stabilità in un ambiente acido e fortemente ossidante come quello catodico. Tuttavia non ottimizzano appieno l'attività e la reversibilità elettrochimica della cinetica per le coppie di ioni vanadio [15]. Per superare questi aspetti sfavorevoli si sono studiati diversi approcci tra cui i più affermati restano i trattamenti termici, i quali aumentano non solo la superficie idrofila, ma anche i gruppi funzionali C—O sulla superficie elettrodica. I gruppi C—O si comportano da siti attivi e catalizzano le reazioni del vanadio, aumentando così l'attività dell'elettrodo [16]. Altri trattamenti affermati per l'ottimizzazione della cinetica delle reazioni sugli elettrodi sono le ossidazioni elettrochimiche, i trattamenti chimici, il doping o i depositi di altri metalli sulle fibre di carbonio. In particolare il Bismuto sull'elettrodo anodico ha dimostrato il miglior comportamento elettrochimico. Più recentemente l'interesse della ricerca è stato catturato dal potenziale catalitico dei gruppi funzionali dell'ossido di grafene e dalle

conseguenti applicazioni dei nanotubi di carbonio e grafene come elettrodo delle VRFB [17].

Un'efficace consegna e rimozione dei reagenti rimangono caratteristiche importanti per gli elettrodi a fianco dell'attività catalitica, quindi si sono studiati gli effetti della porosità sulle prestazioni [18]. Infine un metodo per potenziare le prestazioni che non richiede modifiche strutturali consiste nella compressione dell'elettrodo: fino ad una compressione del 30% dello spessore originale si manifesta un trade off tra la riduzione della resistenza di cella per il miglior contatto elettrodo-collettore e l'aumento delle perdite per il trasporto dell'elettrolita causate dalla riduzione della diffusività [19].

Mentre la reazione elettrolitica avviene nella cella elettrochimica, l'energia è immagazzinata nei serbatoi ad opera delle soluzioni elettrolitiche attive, ultimo elemento critico nelle batterie a flusso. Come si è precedentemente accennato esse sono ottenute dallo scioglimento di sali di vanadio in una soluzione di acqua ed acido solforico, ma presentano due criticità: l'elevato costo dei sali di vanadio e la sua scarsa solubilità. Per questo l'utilizzo di acido solforico è indispensabile ma non sufficiente perché gli ioni tendono a precipitare al di fuori di un ristretto campo di temperature.

L'inconveniente del costo è legato essenzialmente all'utilizzo di sali di solfato di vanadio  $\text{VOSO}_4$ , ma può essere ridotto ricorrendo a materiali meno pregiati e quindi più economici come il pentossido di vanadio (anche noto come anidride vanadica)  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Bisogna però ricordare che l'anidride vanadica è estremamente tossica se respirata, e pericolosa per l'ambiente, perciò il suo utilizzo nelle batterie a flusso richiede maggiori precauzioni nella fase di preparazione delle soluzioni.



**Figura 1.6** – Sali di solfato di vanadio.

Il solfato di vanadio, osservabile in sezione 1.5.2<sup>1</sup>, è solubile in acido solforico

<sup>1</sup>Le immagini riportate sono state ottenute presso le strutture ENI.

e forma una soluzione di colore blu in cui il vanadio è presente come ione  $\text{VO}^{2+}$ ; questa soluzione può essere posta in uguale volume nei serbatoi di una *VRFB* dove viene caricata, dunque all'anodo avviene la riduzione del  $\text{VO}^{2+}$  a  $\text{V}^{3+}$  mentre al catodo l'ossidazione del  $\text{VO}^{2+}$  a  $\text{VO}_2^+$ . Completata questa prima operazione è necessario sostituire la soluzione catodica con un uguale volume della soluzione di partenza ottenendo così una batteria scarica; analogamente quindi si può procedere alla carica per ottenere  $\text{V}^{2+}$  all'anodo e  $\text{VO}_2^+$  al catodo.

Il pentossido di vanadio invece forma una sospensione nell'acido solforico, che deve essere ridotta elettrochimicamente per ottenere una soluzione di  $\text{VOSO}_4$  e  $\text{V}^{3+}$  in cui gli ioni di vanadio hanno valenza +3.5. Anche questa soluzione deve essere caricata in una *VRFB* ma in questo caso si ottengono in un unico passaggio le soluzioni scariche di  $\text{V}^{3+}$  all'anodo e  $\text{V}^{4+}$  al catodo [14]. La sostanziale differenza fra i due metodi di preparazione è la concentrazione finale dei protoni nei compartimenti catodico ed anodico, in quanto essi sono coinvolti nelle reazioni di ossidoriduzione, ma le soluzioni ottenute a partire da  $\text{VOSO}_4$  ne consumano una maggiore quantità. Di conseguenza a cavallo della membrana si mantiene in entrambi i casi la stessa differenza fra le concentrazioni di protoni, ma non lo stesso rapporto; ciò influenza il potenziale di circuito aperto della batteria come descritto nell'eq. (1.10).

Il rilevante vantaggio delle soluzioni per batterie a flusso vanadio-vanadio è senza dubbio la loro robustezza alla contaminazione con gli ioni dell'altra semicella, tuttavia le reazioni secondarie eq. da (1.4) a (1.6) determinano una degradazione irreversibile e lo stato originario del sistema può essere ristabilito solo con correzioni chimiche o elettrochimiche.

Infine il limite principale all'accrescimento della densità energetica è la solubilità dei reagenti: sebbene la concentrazione del  $\text{VOSO}_4$  potrebbe essere portata a valori superiori per dissoluzione elettrolitica, per la stabilità e solubilità della specie vanadio non è conveniente superare il valore 1.8 M in acido 5 M. Superando queste concentrazioni la tendenza dei diversi ioni vanadio diverge e mentre si potrebbe ovviare alla precipitazione termica del  $\text{VO}_2^+$  incrementando la concentrazione di acido solforico, si abbasserebbe il limite di solubilità della coppia  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  [16]. Anche in assenza di questi fenomeni sarebbe doveroso considerare che valori superiori di concentrazione dell'acido e del sale di vanadio aumenterebbero la viscosità degli elettroliti e con essa i consumi delle pompe; peraltro la viscosità della soluzione catodica è significativamente maggiore rispetto a quella dell'elettrolita anodico e ad alte concentrazioni, se non considerata accuratamente, determinerebbe sensibili differenze tra le portate alimentate alle due semicelle (sezione 3.3).

In ogni caso si stanno investigando additivi a base di fluoro e cloro per accrescere la stabilità ed attività elettrochimica degli elettroliti ed il margine di

miglioramento è ancora molto ampio.

Tutti gli altri elementi del sistema non presentano invece particolari criticità in quanto gli unici accorgimenti necessari consistono nella scelta di materiali che siano resistenti all'acido solforico e nella progettazione di una disposizione dei componenti che minimizzi i volumi occupati, sempre con riguardo all'alimentazione degli stack per limitare quanto più possibile le shunt currents. Le installazioni di batterie a flusso al vanadio non hanno impatto ambientale, acustico o visivo: le loro emissioni sono nulle, le temperature inferiori ai 40°C e l'intero impianto è contenuto in piccoli moduli di dimensioni ridotte senza parti in movimento che generino rumore [11].

## 1.6 Obiettivi

Alla luce dei significativi margini di miglioramento che la tecnologia delle *Batterie Redox a Flusso al Vanadio* presenta sotto aspetti quali l'ottimizzazione dei materiali, delle cinetiche e del trasporto di materia negli elettrodi, l'obiettivo di questo lavoro è duplice. Si intende da una parte evidenziare, attraverso test sperimentali, le caratteristiche più promettenti dei componenti critici per le prestazioni del sistema; dall'altra sviluppare un modello che permetta di distinguere i diversi contributi alle perdite per individuare i fattori di maggiore influenza e minimizzarne gli effetti.

Pertanto saranno dapprima esposti i risultati di una campagna sperimentale svolta in occasione di un contratto di stage presso il Renewable Energy and Environmental R&D Center - Istituto ENI Donegani, in cui si è indagata la risposta della batteria a diverse condizioni operative. Si sono svolti test su molteplici combinazioni di materiali, condizioni di flusso e concentrazioni dei reagenti, e se ne sono ricavate interessanti informazioni sui componenti più critici e sulle loro prospettive di miglioramento nonché sulle caratteristiche da ricercare in eventuali sostituti più performanti.

Questi dati possono poi essere analizzati alla luce di un modello fisico dei fenomeni che determinano il funzionamento della batteria. Esso si propone come uno strumento interpretativo dei risultati sperimentali, in grado di mettere in luce le cause principali dei diversi meccanismi di perdita e, fornendo la possibilità di isolare i singoli contributi, permette di indagarne l'influenza relativa e la loro mutua interazione. In questo ambito una particolare attenzione è posta sui fenomeni di trasporto di materia poiché ad oggi non esistono ancora strumenti in grado di descriverli in modo esaustivo e spesso sono confusi con altri effetti. Tra gli altri argomenti trattati un ruolo piuttosto rilevante è ricoperto infine dalle leggi cinetiche delle due reazioni redox, per l'influenza che la loro definizione esercita sulla risoluzione del sistema.

## Capitolo 2

# Campagna sperimentale preliminare

In questo capitolo si descrive una prima parte delle attività sperimentali svolte presso il Renewable Energy and Environmental R&D Center - Istituto ENI Donegani.

Sarà fornita una descrizione del sistema e della tipologia di prove eseguite per poi passare all'esposizione dei risultati.

In questa fase si sono acquisite informazioni sul comportamento di diverse tipologie di elettrodi e si sono così determinate le proprietà più adatte a ottimizzare le prestazioni della batteria.

### 2.1 Descrizione dell'apparato sperimentale

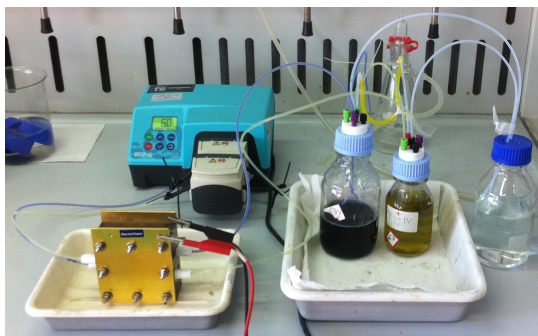
Presso l'Istituto ENI Donegani è stato allestito un impianto di prova con cella singola per svolgere le prove elettrochimiche di indagine sulle prestazioni del sistema e dei singoli componenti. Il sistema, osservabile in fig. 2.1<sup>1</sup>, consiste in una cella elettrochimica, due serbatoi contenenti le soluzioni acide di vanadio, i tubi, che permettono l'alimentazione degli elettroliti alle semicelle sfruttando la prevalenza fornita da una pompa peristaltica, ed un sistema di acquisizione dei dati.

La cella elettrochimica è racchiusa fra i due collettori in acciaio dorato, a diretto contatto con due piatti di grafite Quintech, nella parte interna dei quali è incisa la distribuzione del flusso su un'area di 5 cm<sup>2</sup>.

Si sono utilizzati due diversi schemi di distribuzione del flusso: a pilastri e a

---

<sup>1</sup>Le immagini riportate sono state ottenute presso le strutture ENI.



**Figura 2.1** – Apparato sperimentale.

doppia serpentina, osservabili in fig. 2.2<sup>2</sup>. Le guarnizioni che garantiscono la tenuta delle soluzioni sono di due tipologie a seconda dello spessore richiesto per adattarsi al meglio agli elettrodi: gomma viton oppure teflon.

Gli elettrodi testati consistono in molti casi nei *Gas Diffusion Layer* (*GDL*) comunemente utilizzati nelle celle a combustibile. In questo caso però essi svolgono da soli la funzione di elettrodi perché essendo a base carboniosa catalizzano adeguatamente le reazioni di ossidoriduzione; data la diversa funzione in questa applicazione si ricercheranno proprietà differenti rispetto al caso delle celle a combustibile. Sono stati confrontati differenti spessori e strutture tridimensionali: gli elettrodi più sottili sono il carbon paper *Sigracet SGL 10 AA* da  $400\ \mu\text{m}$  ed il tessuto *Quintech CC-G-5N* da  $460\ \mu\text{m}$ , si è poi passato ai feltri *Sigracell GFD4.6 EA* e *GFA6 EA*, rispettivamente dello spessore di 4.6 mm e 6 mm. Si sono condotte prove anche su un modello di elettrodo sottoposto a trattamento idrofobico e dotato di *microporous layer*, *Sigracet GDL 25 BC*, da  $235\ \mu\text{m}$ .

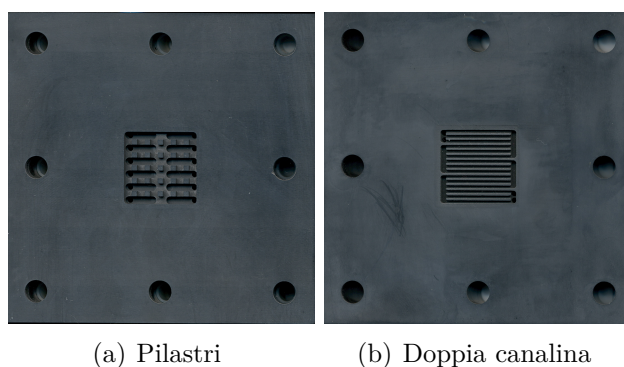
La diversa distribuzione delle fibre carboniose determina, insieme allo spessore, una differente porosità e densità di area superficiale, inoltre modifica proprietà come la permeabilità e la diffusione degli ioni determinando diverse prestazioni nella successione di elettrodi. Si può notare in fig. 2.3<sup>2</sup> come ad esempio le fibre nel tessuto siano in una trama fitta e ben ordinata, completamente diversa dalla distribuzione più casuale degli altri elettrodi. Questa caratteristica, associata alle maggiori dimensioni del diametro medio delle fibre nel tessuto, ai trattamenti cui sono sottoposti alcuni dei *GDL* ed alle diverse microstrutture, determinerà differenti contributi alle perdite.

Infine la membrana utilizzata è di *Nafion 115*, quindi una struttura polimerica composta da gruppi perfluorosolfonici dello spessore di  $127\ \mu\text{m}$ , con un buon

---

<sup>2</sup>Le immagini riportate sono state ottenute grazie al personale ENI, lo strumento utilizzato è un *Field Emission Scanning Electron Microscope FE-SEM Jeol JSM 7600F*.





**Figura 2.2** – Collettori in grafite con diversi schemi di distribuzione.

compromesso fra gli obiettivi di un elevato scambio protonico ed una buona selettività nei confronti degli altri ioni.

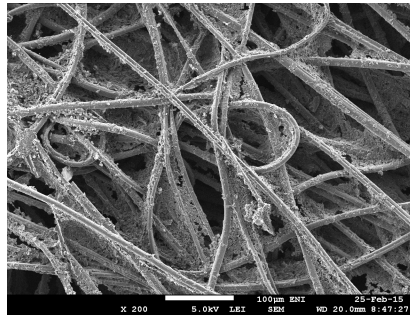
Le soluzioni elettrolitiche sono conservate in due serbatoi in vetro del volume di 250 ml e sono state ottenute a partire da sali di solfato di vanadio  $\text{VOSO}_4$  disciolti in una soluzione di acqua ed acido solforico.

La soluzione iniziale, contenente esclusivamente ioni  $\text{VO}^{2+}$ , è stata suddivisa fra due serbatoi e fatta fluire attraverso la batteria alimentata in tensione, per ottenere gli elettroliti carichi: da una parte il  $\text{V}^{4+}$  è stato prima ridotto a  $\text{V}^{3+}$  e poi a  $\text{V}^{2+}$ , mentre nel compartimento catodico un volume doppio di  $\text{V}^{4+}$  veniva ossidato a  $\text{V}^{5+}$ . La metà del volume di  $\text{V}^{5+}$  è stata infine estratta per avere la stessa quantità di soluzioni in entrambi i serbatoi. Questo processo di preparazione delle soluzioni è stato eseguito su una cella elettrochimica ausiliaria, con un'area della membrana e degli elettrodi di  $25 \text{ cm}^2$  per accelerare i tempi: ogni preparazione richiede circa 20 ore di carica delle soluzioni. La durata dei tempi di carica è determinata dalla necessità di mantenere ridotti valori di corrente per limitare l'insorgenza delle reazioni parassite ed in particolare l'evoluzione di idrogeno.

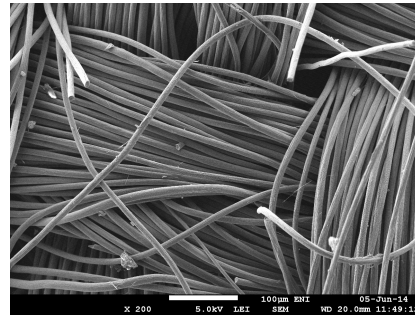
Data l'elevata reattività del  $\text{V}^{2+}$ , è necessario prevenirne l'ossidazione per contatto con l'ossigeno atmosferico, a questo proposito si è predisposto un flussaggio continuo di azoto in entrambe le soluzioni.

I tubi di collegamento fra i contenitori e le semicelle sono realizzati in teflon così come i raccordi; la prevalenza necessaria alla circolazione degli elettroliti è fornita da una pompa peristaltica *Watson Marlow 323*. La temperatura della stanza in cui si sono svolte le prove è stata mantenuta ad un valore costante di  $22^\circ\text{C}$ .

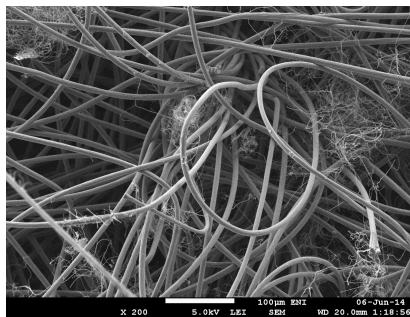
Infine il sistema di acquisizione dati consiste in un potenziostato/galvanostato *Metrohm Autolab PGSTAT302N*, interfacciato ai software *Autolab NOVA* e *GPES* per sistemi operativi Windows.



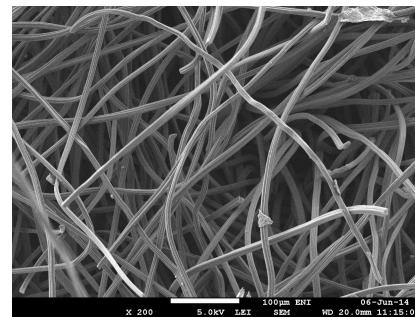
(a) Carbon paper



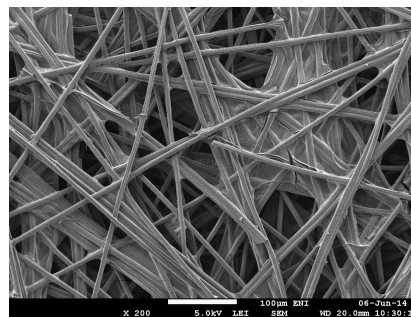
(b) Tessuto



(c) Feltro GFD4.6 EA



(d) Feltro GFA6 EA



(e) GDL con MPL

**Figura 2.3** – Immagini SEM degli elettrodi utilizzati nelle prove sperimentali.

## 2.2 Descrizione della tipologia di prove

La campagna sperimentale si è concentrata innanzitutto sull'esecuzione di polarizzazioni potenziostatiche in diverse condizioni di flusso, e su misure di impedenza per le tipologie di elettrodi a disposizione.

Le prove di polarizzazione sono comunemente utilizzate per analizzare le perdite e, se associate a misure della resistenza della cella elettrochimica attraverso lo spettro di impedenza, forniscono un utile strumento di interpretazione dei limiti alle prestazioni della batteria [20].

Si sono svolte prove di polarizzazione potenziostatica principalmente in scarica; esse consistono nell'imposizione di valori di tensione decrescenti, inferiori a quello di circuito aperto, ed alla registrazione della corrente erogata dalla batteria all'esaurimento del transitorio di stabilizzazione.

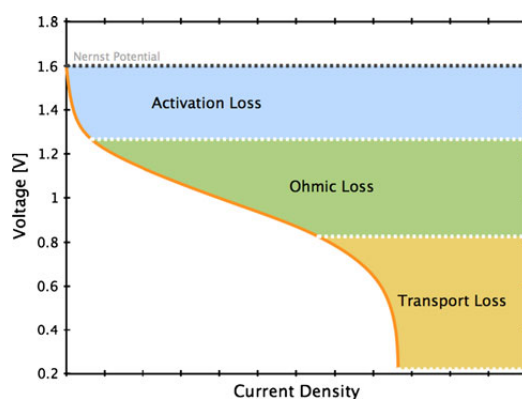
Nell'intervallo fra una misurazione e l'altra la batteria è stata riportata in condizioni di corrente nulla ed è stato rilevato il potenziale di circuito aperto per ottenere informazioni sull'evoluzione dello stato di carica. Questa operazione si rende necessaria in virtù della scelta di utilizzare due soli serbatoi per contenere le soluzioni: in ogni comparto della cella elettrochimica la soluzione pompata all'elettrodo è attinta dallo stesso serbatoio in cui è immessa quella estratta dal medesimo elettrodo, pertanto nel corso delle prove il suo stato di carica si riduce ed è necessario eseguirne una valutazione per integrare i dati ottenuti.

Il tempo richiesto per la registrazione di una curva di polarizzazione è di circa un'ora, ma varia a seconda del numero di valori di tensione imposti e dei tempi predisposti in corrispondenza di ognuno di essi per permettere la stabilizzazione delle correnti. Generalmente sono sufficienti 3 minuti perché il transitorio possa considerarsi esaurito, mentre la stabilizzazione dell'*OCV* richiede un minimo di 2 minuti.

Dopo ogni prova le soluzioni sono state ricaricate fino agli stessi valori di *OCV* che garantissero uno stato di carica superiore al 90%; questa operazione è stata eseguita sulla stessa cella elettrochimica utilizzata per i test e la sua durata media è di 4 ore, variabile fortemente a seconda dell'efficienza dell'elettrodo considerato.

I dati registrati permettono di ricostruire la curva di polarizzazione associata alla specifica combinazione tra il tipo di elettrodo e di membrana, le condizioni di flusso e la concentrazione delle soluzioni. Si tratta di grafici che riportano la tensione disponibile ai capi della batteria in corrispondenza di una determinata densità di corrente e ne riassumono il comportamento al variare delle condizioni operative, individuando le principali cause di perdite. Queste ultime si suddividono nel contributo di attivazione cinetica, nelle

perdite ohmiche per resistenza ionica ed elettronica, e in quelle di concentrazione per trasferimento di massa. Come si può osservare in fig. 2.4 le perdite cinetiche di attivazione sono apprezzabili a basse densità di corrente dove è maggiore l'influenza di reazioni di trasferimento della carica lente all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Le perdite ohmiche dipendono dalla resistenza allo scambio ionico negli elettrodi e nella membrana, e dalla resistenza di contatto fra i componenti della cella elettrochimica; esse sono predominanti nella parte centrale della curva, che quindi risulta lineare proprio come determinato dalle legge di Ohm  $\Delta V = R \cdot J$ . Le perdite di concentrazione invece sono più influenti nella parte finale del campo operativo, quando date le alte densità di corrente e la velocità delle reazioni il vero fattore limitante risulta il trasporto dei reagenti sui siti attivi degli elettrodi.



**Figura 2.4** – Curva di polarizzazione generalizzata per una VRFB. [20]

È importante porre l'attenzione su un aspetto spesso trascurato: la scarica progressiva delle soluzioni determinata dall'utilizzo di due serbatoi riduce gradualmente la concentrazione dei reagenti e, sebbene il suo effetto sia piuttosto ridotto ai valori di corrente considerati, potrebbe enfatizzare erroneamente gli effetti delle perdite di trasporto nel tratto finale della polarizzazione.

Per quanto riguarda le misure di Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica (*EIS*, acronimo di *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), anch'esse sono state svolte in condizioni potenziostatiche e consistono nella registrazione della risposta del sistema ad un segnale di tensione cui sono imposte delle perturbazioni sinusoidali di ampiezza fissa e frequenza decrescente. La risposta fornita dal sistema sarà una corrente che seguirà le perturbazioni con un certo sfasamento e smorzamento. Essa permette di ricostruire l'impedenza del sistema alle diverse frequenze applicate, un numero complesso che può essere rappresentato scomposto nella sua parte reale ed immaginaria (diagramma di Nyquist), oppure in modulo e frequenza, o ancora in fase e frequenza

(diagrammi di Bode).

Per favorire la stabilità del segnale è necessario che ogni misura sia preceduta da qualche minuto allo stesso valore di tensione imposta, per permettere alla corrente di esaurire il proprio transitorio ed evitare che si aggiungano ulteriori perturbazioni alle registrazioni.

Queste prove permettono di stabilire i meccanismi di perdita più influenti al variare delle condizioni operative, per questo sono state svolte in diversi punti della curva di polarizzazione.

Alle diverse frequenze sono sollecitati differenti fenomeni a seconda del loro tempo caratteristico: ad alte frequenze le cinetiche, a basse i fenomeni di trasporto; che con la *EIS* possono dunque essere distinti. Purtroppo nelle *VRFB* gli elettroliti sono liquidi e la frequenza caratteristica del trasporto di liquido è nell'ordine del mHz [23]: questo richiederebbe prove lunghissime che non vengono eseguite a causa dei limiti di auto-scarica delle soluzioni causati dall'utilizzo di un solo serbatoio per soluzione. Anche con la configurazione in quattro serbatoi intervengono limitazioni sui tempi di misurazione derivanti dal volume di elettroliti disponibile nell'apparato sperimentale, pertanto non è stato possibile indagare il campo delle basse frequenze.

Sono stati inoltre eseguiti dei cicli di carica e scarica statici, ossia svolti su una quantità di elettrolita limitata al volume assorbito dall'elettrodo e senza circolazione delle soluzioni. Queste prove non forniscono alcuna informazione circa le componenti di perdita della batteria, bensì costituiscono un quadro preliminare del suo comportamento in cicli ripetuti nel tempo e permettono una valutazione delle efficienze di carica, tensione ed energia. Tale stima non è esaustiva ma solamente indicativa e si limita all'efficacia dell'elettrodo utilizzato, dal momento che non si estende al comportamento dinamico del sistema e non coinvolge le soluzioni nei serbatoi. La scelta di non circolare gli elettroliti ha tuttavia permesso di ridurre significativamente i tempi delle misurazioni ad un massimo di qualche ora, con un notevole risparmio rispetto ai giorni richiesti dalle prove classiche.

Uno dei principali problemi del calcolo dell'efficienza sulla base dei tempi di scarica e carica è che si ipotizza implicitamente che la capacità del dispositivo non sia cambiata durante i cicli. Tuttavia se si carica e scarica la batteria con l'imposizione di limiti sulle tensioni, al primo ciclo il raggiungimento del valore limite corrisponderà ad un determinato *SOC*, mentre nei cicli successivi corrisponderà a uno stato di carica inferiore [21].

L'insieme degli esperimenti elencati ha permesso di determinare, per ogni setto carbonioso testato, il peso relativo delle diverse componenti di perdita e quali condizioni operative forniscano una base promettente per ottimizzare le prestazioni del sistema. Da questo punto di partenza la sperimentazione è proseguita associando una diversa geometria di distribuzione del flusso ed

una maggiore concentrazione delle soluzioni.

Al fine di integrare le informazioni sullo stato di carica della batteria, limitate alla registrazione del potenziale di circuito aperto e carenti di informazioni relative alla progressiva perdita di capacità per cross-contaminazione, a questi tipi di prove sono state affiancate misure spettrofotometriche sulle soluzioni (sezione 2.4).

Infine per ogni configurazione si sono svolte prove per verificare che la portata registrata dalla pompa fosse coerente con quella effettiva che attraversava gli elettrodi. I risultati di questi test hanno sempre confermato la coerenza delle misurazioni ed hanno eliminato una possibile fonte di incertezza sulle cause delle differenze rilevate nelle prestazioni.

## 2.3 Prove elettrochimiche con distributori a pilastri e soluzioni 0.5 M

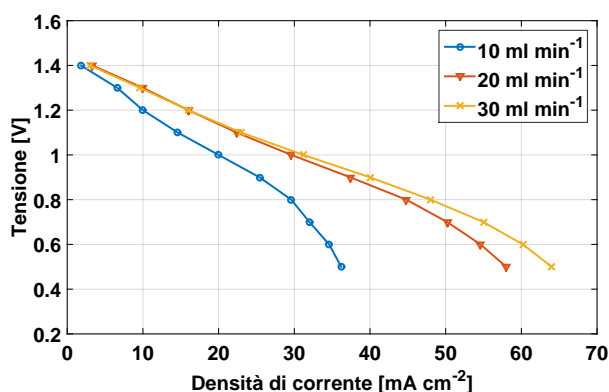
La prima serie di prove è stata svolta su una cella elettrochimica in cui il flusso di elettrolita non è sottoposto ad un percorso obbligato: lo schema di distribuzione, visibile in fig. 2.2(a), presenta diversi canali di immissione e di estrazione del fluido, fra i quali dei piccoli pilastri interrompono il flusso costringendolo ad ampliare il suo tragitto all'interno dell'elettrodo. Come evidente questo schema comporta che una parte della soluzione alimentata alla cella elettrochimica ne esca senza reagire, ma per aree ridotte come quella in esame garantisce una soddisfacente distribuzione degli elettroliti.

La scelta della concentrazione di vanadio 0.5 M in acido solforico 2 M è stata guidata dalla volontà di svolgere le prove in condizioni lontane dal limite di solubilità e ben documentate in letteratura.

### 2.3.1 Polarizzazioni con elettrodo in tessuto

Il primo elettrodo sperimentato è stato il tessuto *Quintech CC-G-5N*, che per la sua caratteristica struttura con fibre intrecciate presenta dimensioni dei pori piuttosto ridotte. Questo comporta un buon contributo alla cinetica in quanto gli ioni non incontrano una grande resistenza alla diffusione sui siti attivi, tuttavia ha conseguenze più negative per quanto riguarda il trasporto vero e proprio degli elettroliti attraverso la sua fitta trama, quindi produce maggiori perdite a basse tensioni.

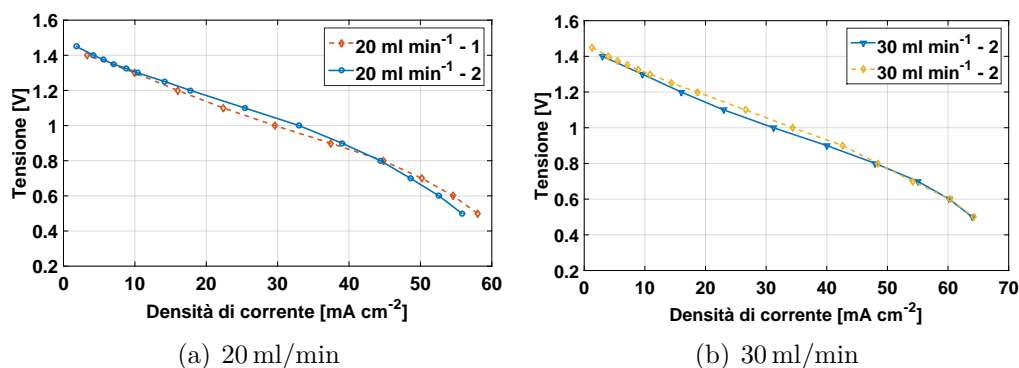
In fig. 2.5 sono riportate le polarizzazioni in tre diverse condizioni di flusso, non si sono riportate curve con portate superiori ai  $30 \text{ mL min}^{-1}$  in quanto queste ultime consistono nelle migliori prestazioni registrate.



**Figura 2.5** – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in tessuto.

Le densità di corrente hanno valori piuttosto contenuti e rispecchiano le aspettative sulle perdite di massa trasporto. Per le portate di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e  $30 \text{ mL min}^{-1}$  si evidenzia una differenza fra le curve solo a densità di corrente superiori a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ , invece dimezzando la portata si verifica un brusco calo delle prestazioni e le perdite dovute al trasporto di massa sono influenti già a basse densità di corrente.

Per verificare la ripetibilità delle misurazioni si sono ripetute le prove alla portata standard di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  ed a  $30 \text{ mL min}^{-1}$ ; partendo da stati di carica leggermente maggiori.



**Figura 2.6** – Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con elettrodo in tessuto.

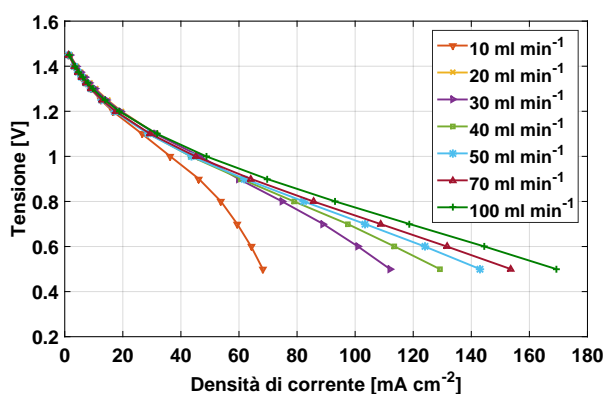
In fig. 2.6 si possono confrontare le curve relative ai due turni di misurazione, per entrambi i valori di portata imposti i grafici si possono considerare

sovrapposti, tuttavia si può notare come nella seconda serie di prove l'effetto del maggiore stato di carica in partenza si traduce in densità di corrente più elevate nel tratto lineare e di conseguenza in una maggiore scarica, con effetti più accentuati delle perdite di concentrazione.

### 2.3.2 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm

Le misurazioni svolte sull'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA* sono quelle che hanno registrato le migliori prestazioni per questa tipologia di distribuzione del flusso.

In fig. 2.7 si può notare che sono state svolte polarizzazioni in condizione di portata crescente fino a  $100 \text{ mL min}^{-1}$  in quanto ogni aumento del flusso ha comportato una crescita delle densità di corrente erogata dalla batteria.



**Figura 2.7** – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in feltro 4.6 mm.

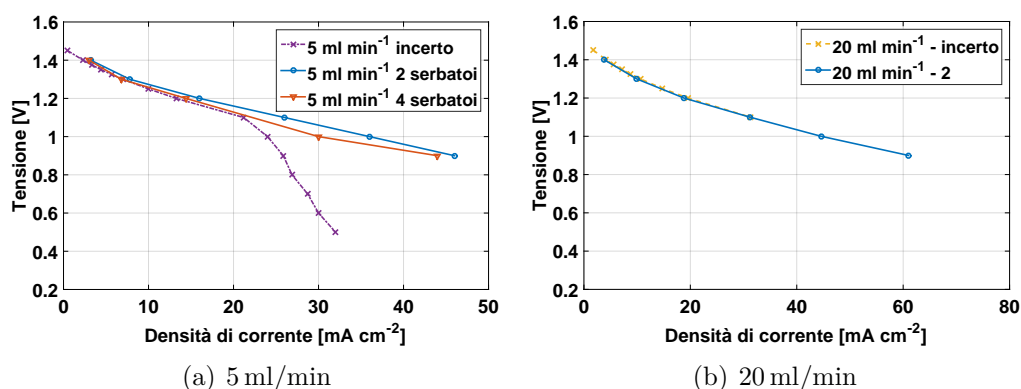
Per motivi di leggibilità del grafico non si sono riportate tutte le curve ad alta portata, ma per ogni condizione di flusso si è rilevato un progressivo aumento delle densità di corrente lungo la curva.

Si nota come a basse portate si entri molto presto nella condizione di mass transport, questo avviene principalmente perché il flusso non è sufficiente a garantire la sostituzione della soluzione assorbita dall'elettrodo con un'adeguata quantità di reagenti, i quali quindi scarseggiano. Per alcune condizioni di flusso le correnti non esaurivano il transitorio nel tempo predisposto pertanto a basse tensioni i valori di densità di corrente non sono considerati affidabili e non sono stati riportati.

Per queste portate si è scelto di effettuare delle prove di ripetibilità, riportate in fig. 2.8. Sia per il caso a  $5 \text{ mL min}^{-1}$  che per quello a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  la prima parte della curva è completamente sovrapposta per tutte le ripetizioni, ma



mentre per la maggiore portata l'intera curva è confermata dalla seconda prova, nel caso a bassa corrente si evidenzia un errore sperimentale nella prima prova che potrebbe essere determinato dalla geometria del distributore a pilastri. A differenza della canalina questo schema non impone un percorso obbligato agli elettroliti e l'effetto potrebbe essere più significativo alle basse portate.



**Figura 2.8** – Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con elettrodo in feltro 4.6 mm.

Per le misure di impedenza si è scelto inoltre di svolgere una prova a bassa portata e a quattro serbatoi al fine di ottenere una migliore stazionarietà delle misure grazie all'introduzione di miscele con composizione invariata nel tempo. Da queste prove si è ricostruita la polarizzazione riportata in fig. 2.8(a). Come si può notare questi valori di portata vanificano la scelta di immettere una soluzione con stato di carica costante, in quanto essa non è sufficiente a rimpiazzare il volume assorbito dall'elettrodo e già parzialmente esaurito, pertanto la performance della batteria è leggermente peggiore rispetto al caso a due serbatoi contrariamente alle aspettative.

### 2.3.3 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 6 mm

La sostanziale differenza fra le due tipologie di elettrodi in feltro testate è lo spessore; che nel caso del feltro *Sigracell GFA6 EA* da 6 mm si traduce in una maggiore resistenza alla diffusione degli elettroliti, ma anche in una più elevata area attiva.

Da queste proprietà deriva un comportamento leggermente meno performante come si può osservare nelle polarizzazioni a diverse portate di reagenti (fig. 2.9). Si noti che la portata massima inviata agli elettrodi è stata interrotta a 60 mL min<sup>-1</sup>, in quanto già in queste condizioni all'aumento dei

consumi della pompa non corrisponde un miglioramento della produttività della cella elettrochimica ed in generale ne deriverebbe una perdita in termini di prestazioni del sistema.

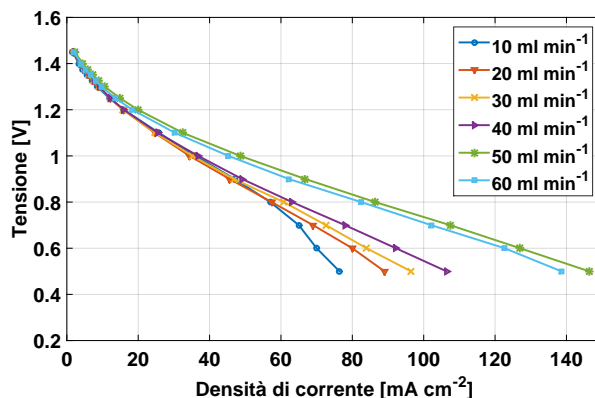


Figura 2.9 – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in feltro 6 mm.

Si può vedere inoltre che si è scelto di non riportare la curva di polarizzazione misurata per la portata di  $10 \text{ mL min}^{-1}$  in quanto la si ritiene non attendibile. In fig. 2.10 si riportano le prove eseguite per indagare la ripetibilità delle polarizzazioni alle portate di  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

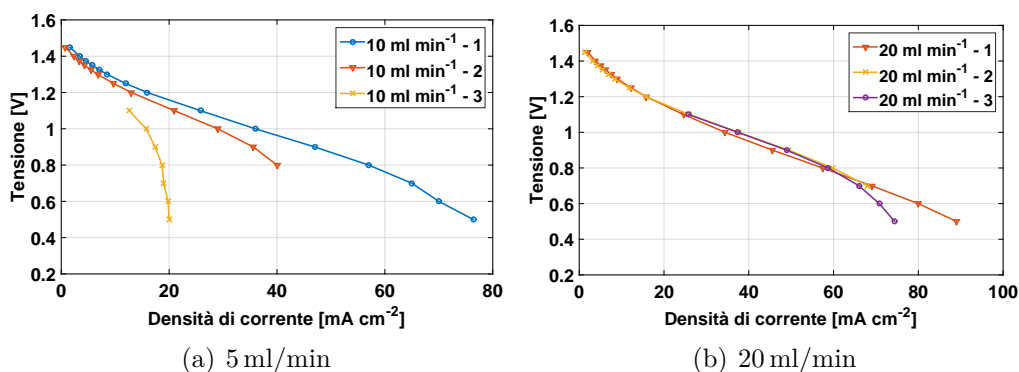


Figura 2.10 – Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con elettrodo in feltro 6 mm.

Data l'elevata area superficiale di questo elettrodo i valori di corrente registrati sono piuttosto alti e di conseguenza la scarica della batteria è stata più significativa rispetto agli elettrodi testati precedentemente. Questo è il motivo per cui in entrambi i grafici sono riportate tre curve: si è ritenuto opportuno interrompere la seconda prova a valori di tensione superiori a quelli

misurati nel primo ciclo di polarizzazioni, per potere ricaricare le soluzione e procedere dunque ad una terza misurazione fino a potenziali più bassi.

Come si può notare le curve riguardanti la portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  possono essere considerate perfettamente sovrapponibili fino al tratto in cui interviene il trasporto di materia e dove si iniziano a sentire differenze dovute allo sbilanciamento delle soluzioni dopo le numerose prove svolte. Invece per quanto riguarda la portata inferiore non se ne può assolutamente dichiarare la ripetibilità in quanto i comportamenti delle prove sono totalmente differenti e quindi si ritengono non attendibili i risultati delle misurazioni.

### 2.3.4 Polarizzazioni con quattro strati di tessuto sovrapposti

Alla luce delle buone prestazioni registrate dagli elettrodi con maggior spessore, e considerando i miglioramenti conseguiti in letteratura impilando più strati dello stesso materiale al fine di ampliarne l'area superficiale [12, 22], si è deciso di eseguire delle prove in cui lo spessore dell'elettrodo di tessuto fosse incrementato artificialmente attraverso la sovrapposizione di quattro strati in ogni semicella. Lo spessore totale dell'elettrodo risultante è stato ridotto attraverso un gasket in teflon dello spessore di 1 mm per garantire un buon contatto fra i diversi strati.

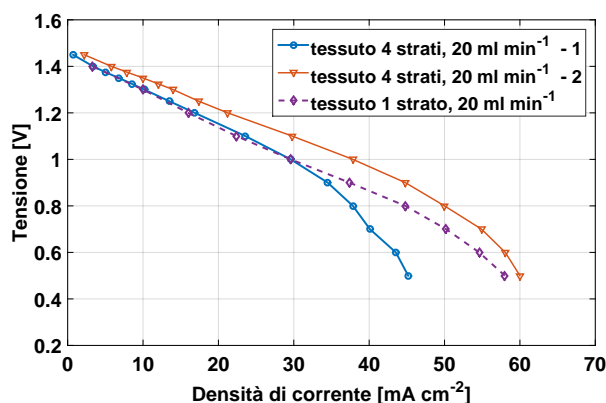
I risultati dei test preliminari non hanno tuttavia dato gli esiti auspicati in termini di prestazioni e non hanno giustificato l'avanzamento delle prove.

L'interpretazione di questi risultati è complicata dall'elevato numero di variabili che possono avere influenzato le prestazioni: non è possibile garantire che i quattro strati fossero in perfetto contatto e che il montaggio sia stato rigoroso come nel caso di un singolo elettrodo.

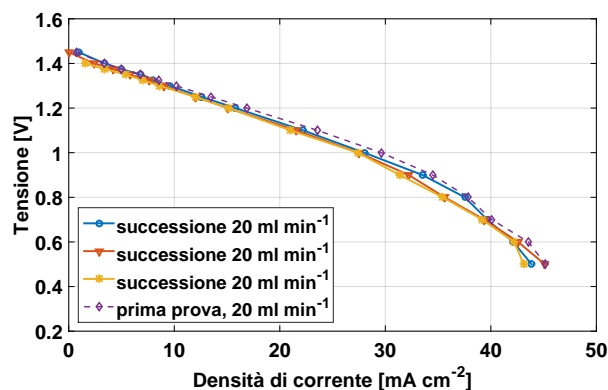
Gli esperimenti si sono concentrati sulla portata standard di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e solo in una delle prove ripetute si è ottenuta una curva di polarizzazione appena paragonabile a quella dei test sul singolo strato. In tutti gli altri casi le prestazioni sono risultate più scadenti come si osserva in fig. 2.11.

L'aspetto interessante emerso da queste prove è invece l'ottima ripetibilità delle curve ricavate partendo da stati di carica non eccessivamente elevati: è stata eseguita una successione di tre polarizzazioni non intervallate dalla carica delle soluzioni e le loro curve risultano sovrapponibili nonostante lo stato di carica degli elettroliti sia progressivamente decrescente nel passaggio da una prova alla successiva, come osservabile in fig. 2.12.

Un altro aspetto molto interessante rilevato è la somiglianza fra tali curve e la meno performante fra le polarizzazioni eseguite nella prima serie di prove per questa composizione della cella elettrochimica con quattro strati di tessuto.



**Figura 2.11** – Confronto fra polarizzazioni a 20 mL min<sup>-1</sup> con quattro strati di tessuto e con un solo strato.



**Figura 2.12** – Successione di polarizzazioni a 20 mL min<sup>-1</sup> senza ricarica intermedia, con quattro strati di tessuto.

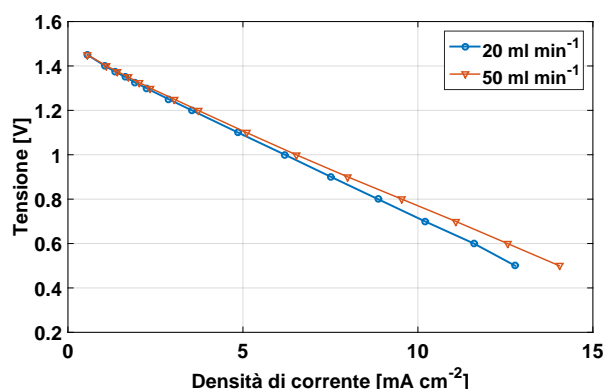
Si può dedurre che le polarizzazioni siano quindi ripetibili in un intervallo di stati di carica compresi fra il 10% ed il 90%; cioè nel tratto che in fig. 1.3 vede una corrispondenza lineare tra *SOC* e *OCV*.

La polarizzazione con le migliori prestazioni presentata in fig. 2.11 è chiaramente stata realizzata con soluzioni più cariche e proprio per questo motivo non è così facilmente riproducibile. In appendice A è riportata un'ulteriore prova di polarizzazioni successive senza ricarica degli elettroliti per una portata di 50 mL min<sup>-1</sup>, la quale conferma ulteriormente quanto detto fin'ora.

### 2.3.5 Polarizzazioni con elettrodo idrofobico con microporous layer

Gli elettrodi dotati di *microporous layer* a contatto con la membrana sono utilizzati nelle celle a combustibile per ridurre il fenomeno del crossover. Si è scelto di utilizzare l'elettrodo *Sigracet GDL 25 BC* nella batteria proprio per evidenziare l'effetto sulle prestazioni di un'eventuale riduzione della cross-contaminazione degli ioni di vanadio. L'elettrodo in esame è sottoposto a trattamento idrofobico, quindi rivestito con uno strato di *PTFE* come osservabile in fig. 2.3.

Anche in questo caso tuttavia le sperimentazioni si sono limitate al confronto di due distinte condizioni di flusso poiché le polarizzazioni hanno registrato valori di corrente totalmente insoddisfacenti. Come si può vedere in fig. 2.13 le curve sono quasi rettilinee ed è completamente assente il contributo della cinetica delle reazioni.



**Figura 2.13** – Polarizzazioni in due condizioni di flusso con elettrodo idrofobico dotato di MPL.

È proprio a causa del trattamento idrofobico e della non bagnabilità dell'elettrodo che il liquido fatica a raggiungere i siti attivi.

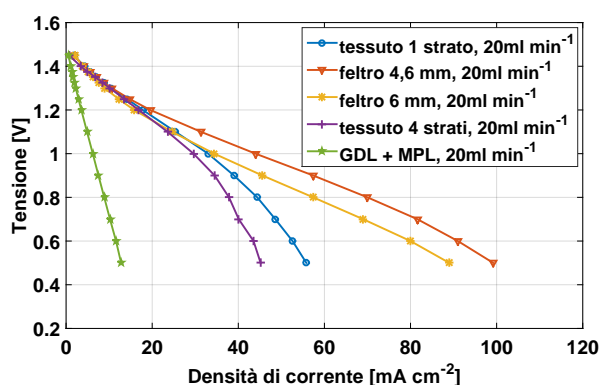
Pertanto non si riesce ad apprezzare l'eventuale beneficio dell'aggiunta dello strato microporoso nella riduzione della cross-contaminazione e l'intera prestazione della batteria ne risulta penalizzata.

### 2.3.6 Confronto delle prestazioni degli elettrodi

Si propone un confronto delle curve di polarizzazione registrate con i diversi tipi di elettrodi ad una stessa portata, al fine di facilitare un confronto

diretto fra le differenti prestazioni. Affinché il confronto fornisca informazioni attendibili si è scelto di effettuarlo con riferimento alla portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , che in tutti i test ha fornito le curve fra le più stabili e ripetibili.

La trasposizione in un unico grafico di tutte le curve permette di apprezzare le differenze fra le prestazioni degli elettrodi, ed in particolare fra quelli in feltro e di quelli in tessuto. Si osserva infatti in fig. 2.14 la presenza due gruppi distinti di curve dalla forma piuttosto simile, trascurando la polarizzazione con l'elettrodo idrofobico che per i motivi discussi non possiede le caratteristiche essenziali per una *VRFB*.



**Figura 2.14** – Confronto fra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con i diversi elettrodi, pilastri, 0.5 M.

Le due curve che si assestano su valori di corrente più alti corrispondono alle polarizzazioni dei due elettrodi in feltro: esse presentano lunghi tratti lineari e ridotti effetti del trasporto di materia. La forma delle due curve è molto simile e questo dipende dalla microstruttura di base dei due elettrodi, invece evidentemente la caratteristica distintiva che determina i maggiori valori di corrente è il minore spessore del feltro *Sigracell GFD4.6 EA* rispetto al *GFA6 EA*.

Il confronto fra le curve ottenute con gli elettrodi in tessuto permette di trarre conclusioni del tutto analoghe. La loro struttura di base influenza molto le prestazioni e determina in entrambi i casi un intervento anticipato delle perdite per trasporto di massa; il minore spessore del singolo strato di tessuto fornisce però valori di corrente superiori rispetto alle prove con i quattro strati sovrapposti a bassa tensione.

Si noti infine che tutte le curve riportate hanno origine dallo stesso valore di tensione: per il loro confronto è molto importante che tutte le prove avvengano in condizioni ripetibili e lo stato di carica delle soluzioni è certamente un fattore discriminante.

Questa prima serie di prove ha pertanto permesso di evidenziare la migliore predisposizione di elettrodi con elevate porosità ed area attiva, ma di spessore ridotto, all'impiego nelle batterie a flusso al vanadio. La sperimentazione è proseguita con le due tipologie che si sono dimostrate più interessanti: il feltro *Sigracell GFD4.6 EA* ed il tessuto *Quintech CC-G-5N*.

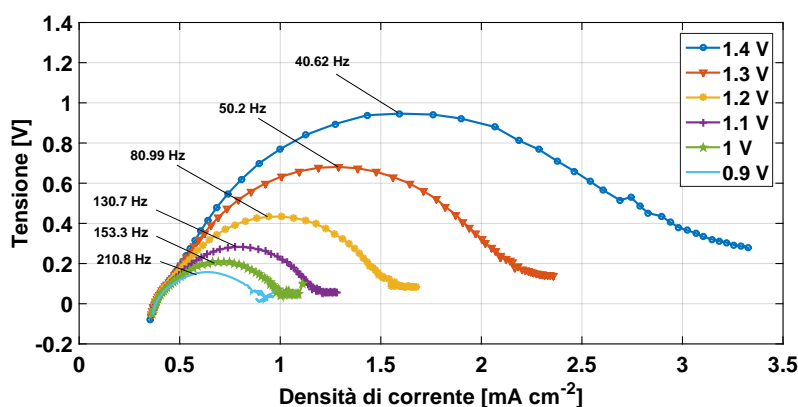
### 2.3.7 Misure di impedenza

Come accennato nella sezione 2.2 le misure di impedenza permettono di identificare i contributi dei diversi processi alle perdite.

In particolare, attraverso l'integrazione dell'impedenza rispetto alla corrente stazionaria, è possibile calcolare il sovrapotenziale associato ad ogni impedenza e quindi stimare quale dei fenomeni abbia una maggiore influenza alle diverse frequenze. Il sovrapotenziale è la tensione addizionale che è necessario fornire rispetto alle condizioni ideali a causa delle perdite che si verificano all'interno della cella elettrochimica.

Di seguito saranno analizzati gli spettri di impedenza misurati per l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA*, che si è dimostrato il più performante. Sono state effettuate prove con una portata di elettrolita di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e a diversi valori di tensione imposta, con una perturbazione di tipo sinusoidale a frequenze decrescenti da 100 MHz a 0.1 Hz.

In fig. 2.15 è riportato il diagramma di Nyquist, il quale raffigura le componenti reali ed immaginarie dell'impedenza di cella.



**Figura 2.15** – Spettri di Impedenza Elettrochimica a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , con feltro 4.6 mm, diagramma di Nyquist.

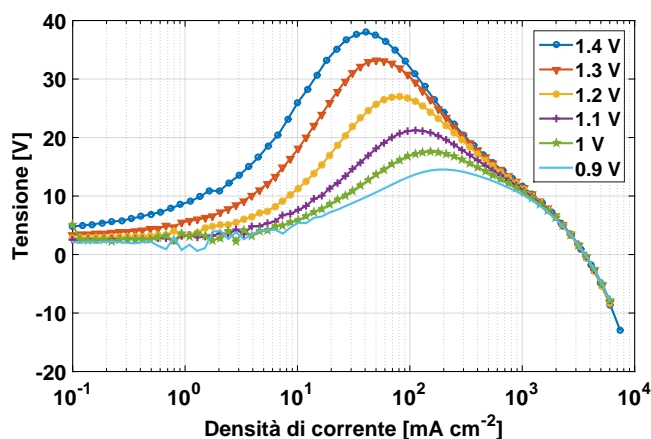
In questo diagramma la frequenza è decrescente lungo l'asse delle ascisse, e l'intercetta del grafico con tale asse individua la resistenza di tutti i processi

ohmici che avvengono nella cella elettrochimica: ionica negli elettrodi, migrazione della carica nella membrana e contatto fra i suddetti componenti. Il suo valore è invariante con la corrente, infatti è esattamente lo stesso per tutte le prove alle diverse tensioni.

In tutte le misurazioni è ben visibile il primo semicerchio che fornisce informazioni circa l'impedenza legata alle cinetiche di reazione ed al trasferimento di carica sulla superficie degli elettrodi. Non è invece possibile evidenziare il secondo semicerchio che descrive la resistenza al trasporto di massa, fenomeno che nel caso di elettroliti liquidi richiede frequenze ben inferiori agli 0.1 Hz per essere rilevato [23]. Nelle prove descritte non è stato possibile registrare frequenze così ridotte a causa dei lunghi tempi di acquisizione necessari e del forte disturbo che sopraggiunge nelle misurazioni. Affinché il segnale a bassa frequenza risulti stabile sono richieste portate ridottissime e non è opportuno usare una pompa peristaltica bensì un sifone a gravità che non introduca pulsazioni nel flusso [22]. Per queste ragioni si possono osservare esclusivamente i fenomeni cinetici di anodo e catodo.

Le curve risultano in ogni caso coerenti con i dati riportati in letteratura [22] e si può osservare che la frequenza caratteristica del picco di resistenza aumenta con la corrente.

La frequenza caratteristica dei picchi di impedenza corrisponde alla posizione dei picchi estrapolabili dal diagramma di Bode di fig. 2.16.



**Figura 2.16** – Spettri di Impedenza Elettrochimica a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , con feltro 4.6 mm, diagramma di Bode.

Purtroppo non è possibile distinguere i contributi alle perdite delle due semicelle perché a questo scopo sarebbe necessario realizzare una cella asimmetrica o quantomeno sbilanciare le portate fra i due elettrodi.

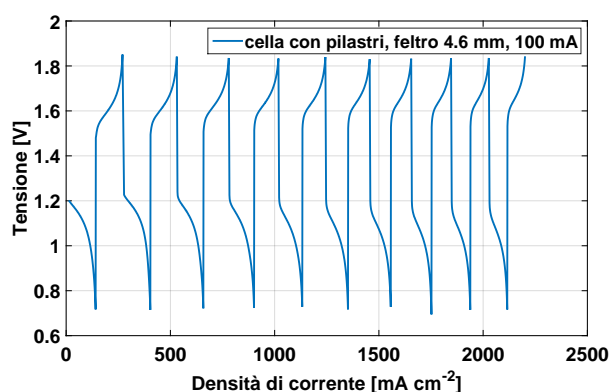


In appendice A sono riportate altre prove di impedenza per lo stesso elettrodo svolte ad una portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , ma non si notano sostanziali differenze rispetto alle misurazioni illustrate. Ciò conferma che i sovrapotenziali dovuti alle resistenze ohmiche ed alla cinetica sono sostanzialmente indipendenti dalla portata, a differenza delle perdite per diffusione che dovrebbero aumentare significativamente con questa riduzione, ma che purtroppo non sono osservabili a causa degli ingenti disturbi.

### 2.3.8 Cicli di carica e scarica statici

Per ottenere informazioni indicative dell'efficienza di funzionamento della batteria e della sua stabilità nel tempo si è deciso di svolgere dei cicli di carica e scarica galvanostatica. Per motivi di tempo si è scelto di limitare il volume di elettrolita coinvolto alla sola quantità assorbita dall'elettrodo e di eseguire le prove senza far circolare le soluzioni contenute nei serbatoi. Naturalmente questa tipologia di prove non è sostitutiva delle più complete prove dinamiche in cui si ha circolazione degli elettroliti e si sente l'effetto di una progressiva riduzione dello stato di carica dei serbatoi; inoltre la contrazione dei tempi non permette di apprezzare l'avvio di fenomeni quali la cross-contaminazione e l'effetto delle reazioni parassite. Ciononostante è documentato in letteratura il ricorso a questa tipologia di prove per saggiare le prestazioni della cella elettrochimica minimizzando i tempi sperimentali [24].

Si riportano in fig. 2.17 le misure effettuate con l'elettrodo che si è dimostrato



**Figura 2.17** – Cicli di carica e scarica statici con elettrodo in feltro 4.6 mm,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

più interessante, il feltro *Sigracell GFD4.6 EA*. Le soluzioni nelle due semicelle sono state caricate fino ad un potenziale massimo di 1.8 V e poi scaricate fino

a 0.8 V per dieci volte, ad una corrente costante di 100 mA. Durante le misure galvanostatiche si è registrato il valore assunto dalla tensione in funzione del tempo. È già visibile come all'aumentare dei cicli si riducano i tempi della carica e della scarica, ma vista la ridotta durata delle prove questo non è imputabile ai fenomeni di degradazione delle soluzioni citati. Un contributo a questo fenomeno potrebbe tuttavia essere dato dall'evoluzione dell'idrogeno che nelle *VRFB* risulta favorita quando la tensione supera il valore di 1.6 V. In ogni caso tale effetto è totalmente trascurabile, in quanto utilizzando le eq. da (1.12) a (1.14) si è calcolata un'efficienza superiore al 90% anche per i cicli finali.

Questi valori, sebbene puramente indicativi e non esaustivi, risultano perfettamente in linea con le aspettative di efficienza prospettate da questa tecnologia.

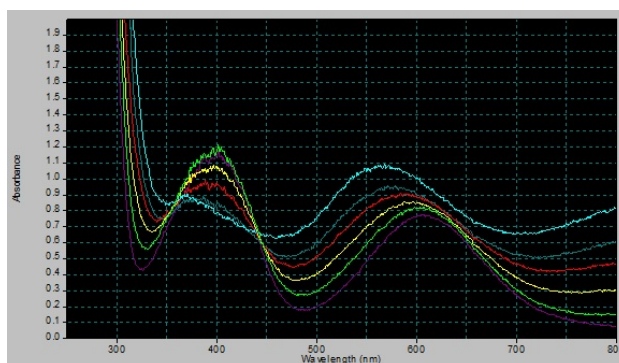
## 2.4 Misure di assorbanza sulle soluzioni

Come si è detto nella sezione 1.2, nelle batterie a flusso al vanadio esistono fenomeni di perdita di capacità asimmetrici, i quali comportano che la ridotta capacità di uno degli elettroliti domini le prestazioni della batteria. Per questo motivo una valutazione dello stato di carica delle singole soluzioni risulterebbe molto utile per integrare le informazioni ottenibili dalla tensione di circuito aperto della batteria.

La spettrofotometria UV-visibile è una tecnica documentata in letteratura ed è stata scelta in virtù della netta differenza di colore degli ioni di vanadio, i quali determinano una differente assorbanza delle soluzioni analizzate a seconda della loro concentrazione in esse. Nello specifico la soluzione anodica risulta particolarmente adatta a questo tipo di misurazione perché i suoi spettri esibiscono un'evoluzione lineare durante la conversione del  $V^{2+}$  in  $V^{3+}$  e viceversa, inoltre presentano chiaramente un punto di isobestico ad una lunghezza d'onda vicina ai 500 nm, confermando la presenza di due sole specie ioniche nella miscela. Per quanto riguarda la soluzione catodica, invece, gli spettri suggeriscono la formazione di un addotto con forte assorbanza che ne determina un comportamento non lineare ed impedisce l'utilizzo di questa tecnica al fine di determinare lo stato di carica della soluzione in condizioni intermedie.

Si è pertanto utilizzato uno spettrofotometro UV-Visibile portatile *SEC 2000 Spectra System* multicanale per registrare le assorbanze delle soluzioni anodiche; i prelievi sono stati esposti alla luce della lampada in cuvette di quarzo *Suprasil* con cammino ottico di 1 mm e con tappo per evitare il contatto con l'aria.

Per ottenere uno strumento di interpretazione dei dati forniti dal dispositivo se ne è dapprima eseguita la taratura con miscele in cui la concentrazione di  $V^{3+}$  fosse crescente in corrispondenza della riduzione di  $V^{2+}$ . Esse sono state ottenute dalla miscelazione di due soluzioni 0.1 M rispettivamente di  $VCl_2$  e  $VCl_3$  in acido solforico. Le acquisizioni sono visibili in fig. 2.18, dove il passaggio dalla curva di colore azzurro a quella di colore viola corrisponde al passaggio graduale da una soluzione di solo  $V^{2+}$  ad una contenente esclusivamente  $V^{3+}$ .

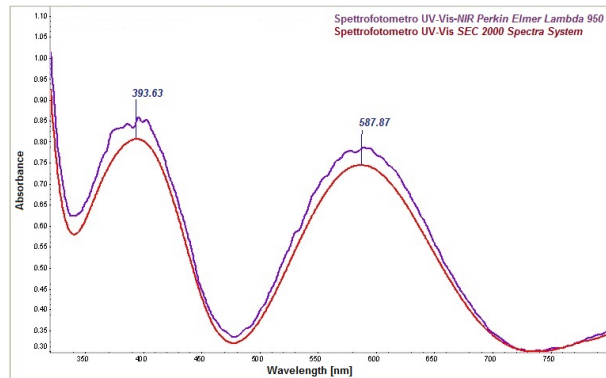


**Figura 2.18** – Spettri di assorbanza delle soluzioni anodiche.

Gli spettri sono evidentemente piuttosto rumorosi, tuttavia la loro elaborazione con il software *GRAMS* ha permesso, attraverso l'operazione di smooth, di evidenziare con maggiore chiarezza le posizioni dei picchi di assorbanza e con queste informazioni si è potuto identificare un campo di *SOC* sufficientemente accurato per ogni misurazione. I risultati sono inoltre stati comparati con quelli ottenuti attraverso uno spettrofotometro UV-vis da banco *NIR Perkin Elmer Lambda 950*, naturalmente molto più accurato e con una banda di lunghezze d'onda più ampia, ma i vantaggi in termini di tempi di acquisizione, facilità di utilizzo e compattezza dello strumento portatile, uniti all'accettabile accuratezza delle misurazioni hanno condotto alla scelta di quest'ultimo per l'effettuazione delle valutazioni dello stato di carica durante i test sulla batteria.

La fig. 2.19 riporta un confronto fra lo spettro registrato con lo strumento da banco (curva rossa) e quello derivante dalla correzione dei dati ottenuti con lo strumento portatile (curva viola) per una soluzione contenente il 60% di  $V^{2+}$ . Si può notare che le posizioni del picco nella seconda banda di lunghezze d'onda sono coincidenti, tuttavia i risultati dello spettrofotometro portatile presentano ancora molto rumore ed inaccuratezza.

Le posizioni di picco delle curve di taratura hanno permesso la derivazione di



**Figura 2.19** – Confronto fra gli spettri misurati dai due strumenti.

una correlazione che consenta di risalire alla percentuale dei due ioni nelle soluzioni estratte dalla batteria in ogni stato di carica intermedio, ma anche di stimare lo stato di carica originario ottenuto dalla preparazione elettrochimica delle soluzioni.

# Capitolo 3

## Campagna sperimentale

In questo capitolo si descrive il seguito delle attività sperimentali, svolte su una configurazione della cella elettrochimica più consona alla validazione del modello fisico.

Saranno esposti i risultati ottenuti con due diverse concentrazioni delle soluzioni elettrolitiche, sulle tipologie di elettrodo che negli esperimenti precedenti si sono dimostrati più performanti.

Si forniscono infine delle considerazioni riguardo alla solubilità di concentrazioni superiori del vanadio in acido.

### 3.1 Prove elettrochimiche con distributori a canalina e soluzioni 0.5 M.

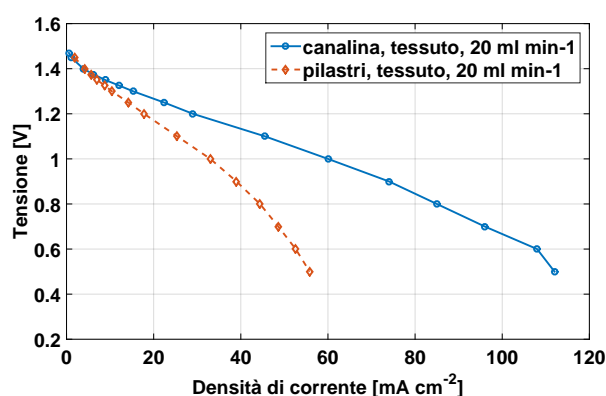
In questa tipologia di prove si è utilizzata una distribuzione del flusso che impone un percorso ben definito e garantisce una migliore copertura dell'intera superficie dell'elettrodo. In questa configurazione, osservabile in fig. 2.2(b), esistono solo due punti di immissione degli elettroliti, seguiti da un percorso a doppia serpentina fino ai due rispettivi punti di estrazione.

Si può già immaginare come questo schema di distribuzione si adatti molto più facilmente ad un modello fisico della batteria rispetto al precedente in cui non vi è un'effettiva prevedibilità del percorso delle soluzioni e quindi dell'evoluzione dei reagenti al suo interno.

La prima serie di misurazioni è stata effettuata sulle stesse soluzioni utilizzate nelle prove precedenti per evidenziare più chiaramente eventuali variazioni nelle prestazioni. Gli elettroliti hanno dunque una concentrazione di ioni di vanadio 0.5 M in una soluzione di acido solforico 2 M.

### 3.1.1 Polarizzazioni con elettrodo in tessuto

Nonostante non sia spiccato fra i *GDL* più performanti, si è ritenuto interessante esplorare il comportamento del tessuto *Quintech CC-G-5N* in presenza di una distribuzione del flusso più omogenea, viste le resistenze che questa tipologia di elettrodo registra nei confronti della diffusione degli elettroliti. In fig. 3.1 si può osservare il confronto fra la curva di polarizzazione ottenuta con la nuova configurazione di distribuzione del flusso e la corrispondente con distributore a pilastri, ad una portata imposta di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 3.1** – Confronto fra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con canalina e con pilastri, elettrodo in tessuto.

L'effetto benefico della più omogenea distribuzione degli elettroliti è molto evidente e, sebbene le densità di corrente mantengano in media valori inferiori a quelli cui normalmente le batterie sono esercite, le prestazioni dell'elettrodo vedono un decisivo miglioramento. Si può notare come la curva di polarizzazione si sposti su valori di corrente nettamente più elevati pur mantenendo sostanzialmente la stessa forma che sembra suggerire un prematuro intervento delle perdite per il trasporto di massa rispetto al tratto ohmico lineare. Il tratto dominato dalle perdite di attivazione mantiene invece valori di corrente piuttosto competitivi e conferma l'ottimo comportamento di questo elettrodo nel favorire la cinetica delle reazioni di ossidoriduzione.

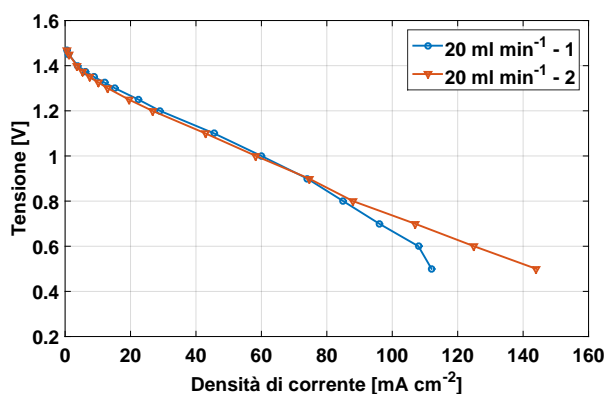
Per lo stesso elettrodo si sono svolte ulteriori prove a portate inferiori, che però non hanno permesso la ricostruzione delle curve di polarizzazione in quanto la corrente non esauriva il transitorio nei tempi predisposti. Non è stato possibile indagare il suo valore di stabilizzazione nemmeno incrementando la durata misurazione per ogni tensione imposta fino a 5 minuti.

Considerando le prestazioni ancora non del tutto soddisfacenti e la sostanziale instabilità di funzionamento di questo elettrodo non si è ritenuto opportuno

proseguire le prove a portate superiori.

Si è deciso invece di verificare la ripetibilità delle polarizzazioni alla portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

In figura fig. 3.2 si può confrontare la curva appena analizzata con una registrata successivamente nelle medesime condizioni operative.



**Figura 3.2** – Confronto tra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con canalina, elettrodo in tessuto.

Anche in questo caso si può confermare la ripetibilità di tali curve ma si evidenzia un differente andamento delle polarizzazioni a bassa tensione, dove intervengono le perdite per trasporto di massa.

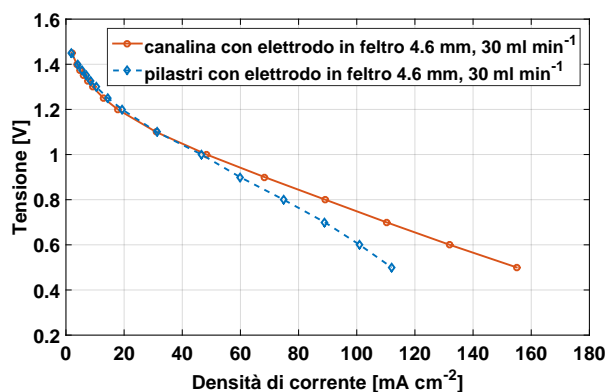
### 3.1.2 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm

Ancora una volta l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA* ha registrato ottime prestazioni, confermando le caratteristiche distintive rispetto agli altri *GDL*, e la nuova distribuzione del flusso ha ulteriormente amplificato questa tendenza.

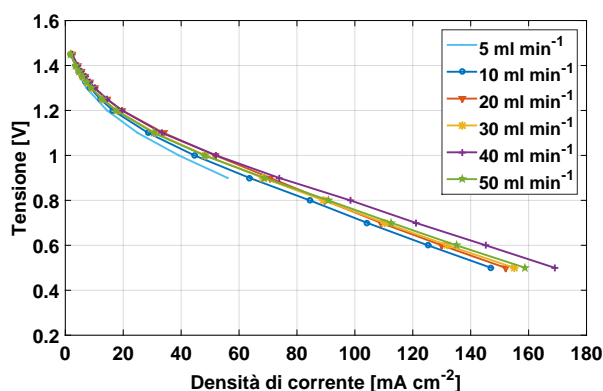
In fig. 3.3 si può osservare l'effetto del nuovo schema di distribuzione rispetto alle prove precedenti ad un portata di  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , mentre in fig. 3.4 sono confrontate le polarizzazioni in diverse condizioni di flusso imposte.

Dall'esame dei due grafici si nota che, benché le correnti raggiungano valori significativamente più elevati con la canalina, non si è tuttavia verificato lo stesso incremento apprezzabile invece per l'elettrodo in tessuto.

Anche in questo caso la curva di polarizzazione mantiene sostanzialmente la stessa forma e subisce semplicemente una dilatazione lungo l'asse delle ascisse: presenta un tratto lineare ohmico molto esteso mentre l'intervento



**Figura 3.3** – Confronto fra polarizzazioni a  $30 \text{ mL min}^{-1}$  con canalina e con pilastri, elettrodo in feltro  $4.6 \text{ mm}$ .



**Figura 3.4** – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in feltro  $4.6 \text{ mm}$ , canalina.

delle perdite per diffusione è appena accennato.

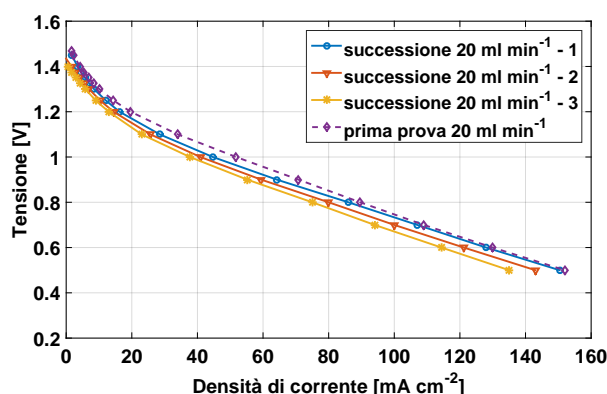
Inoltre a differenza del precedente schema di flusso, durante questa serie di prove si è assistito anche per il feltro da  $4.6 \text{ mm}$  ad un arresto dell'incremento delle prestazioni con la portata degli elettroliti: non è più conveniente che la batteria sia fatta funzionare con portate superiori ai  $40 \text{ mL min}^{-1}$  perché l'unico effetto che si otterrebbe sarebbe l'aumento dei consumi degli ausiliari senza effettivi benefici in termini di potenza prodotta.

Questi aspetti suggeriscono che probabilmente intervengono altri fattori ad influenzare le prestazioni, come la variazione delle concentrazioni di reagenti nei serbatoi. A portate così elevate avviene un ricircolo ripetuto delle soluzioni durante le misurazioni e l'effetto di riduzione dello stato di carica può farsi



sentire maggiormente. Bisogna inoltre considerare che già la portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  impone una stechiometria decisamente spinta ed un ulteriore accrescimento delle portate non conduce a sensibili miglioramenti delle correnti, in quanto evidentemente il parametro limitante è differente. Un aspetto evidente su cui si potrebbe agire è per esempio la concentrazione di reagenti nelle soluzioni.

Un'altra serie di misurazioni che ha fornito risultati interessanti è certamente la successione di polarizzazioni svolte alla portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , senza la ricarica intermedia delle soluzioni.



**Figura 3.5** – Successione di polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  senza ricarica intermedia delle soluzioni, con feltro 4.6 mm, canalina; confronto con la prima polarizzazione a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

In fig. 3.5 il loro confronto con la polarizzazione a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , eseguita durante primo ciclo di prove a portata variabile conferma inoltre la ripetibilità delle misure. Essa era già deducibile dalla prossimità di tutte le curve della successione; tuttavia per la prima volta si assiste ad un progressivo decadimento delle prestazioni per effetto della diminuzione dello stato di carica.

La ragione di questa leggera penalizzazione delle prestazioni è da ricercare nelle elevate correnti che coinvolgono la batteria durante le prove e che determinano una scarica molto più significativa delle soluzioni rispetto alla serie di sperimentazioni precedente. Si può pertanto constatare che la riduzione del *SOC* si trova nel tratto lineare precedentemente evidenziato in fig. 1.3 e che il suo effetto sulla corrente è coerentemente limitato e graduale.

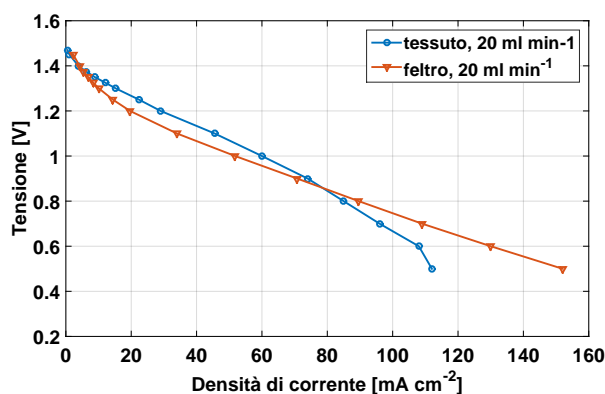
Durante le misurazioni dello spettro di impedenza è stato possibile ricostruire la curva di polarizzazione per la portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$  con quattro serbatoi. Questa può essere osservata in appendice B e, a differenza di quanto visto per

l'elettrodo in tessuto, risulta molto più stabile, confermando l'adeguatezza del feltro per questo tipo di applicazioni.

### 3.1.3 Confronto delle prestazioni degli elettrodi

Come si è accennato nella sezione 3.1.2 l'incremento nelle prestazioni conseguito grazie alla distribuzione del flusso a canalina è stato molto più significativo nel caso dell'elettrodo in tessuto rispetto a quello in feltro.

Ciononostante la polarizzazione del *GDL* in feltro si mantiene su valori nettamente superiori ed interessanti, come visibile in fig. 3.6 per un confronto relativo alla portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura 3.6** – Confronto fra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con feltro 4.6 mm e con tessuto, canalina, 0.5 M.

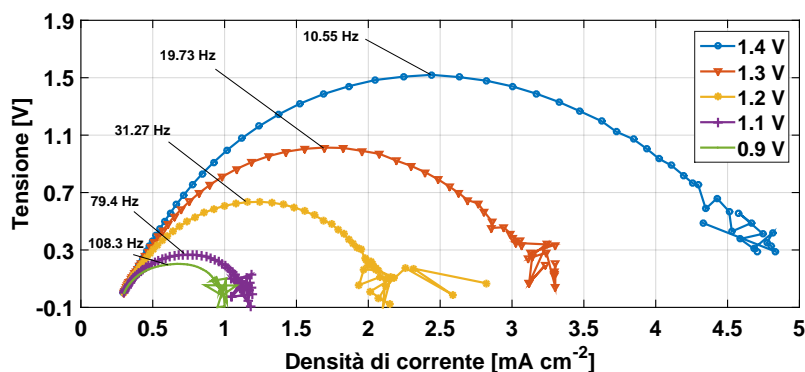
Il confronto diretto fra le due curve di polarizzazione permette di notare con maggiore evidenza i punti forti dei due diversi tipi di elettrodo: mentre il tessuto ha ottime prestazioni nel campo delle alte tensioni perché minimizza le perdite cinetiche e di trasferimento della carica grazie alla fitta trama delle sue fibre, l'elettrodo in feltro ottiene ottime densità di corrente a bassa tensione e non subisce eccessivamente gli effetti del trasporto di massa grazie all'elevata porosità ed area superficiale.

### 3.1.4 Misure di impedenza sulle soluzioni 0.5 M

Si mostrano le misure di impedenza effettuate con l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA*.

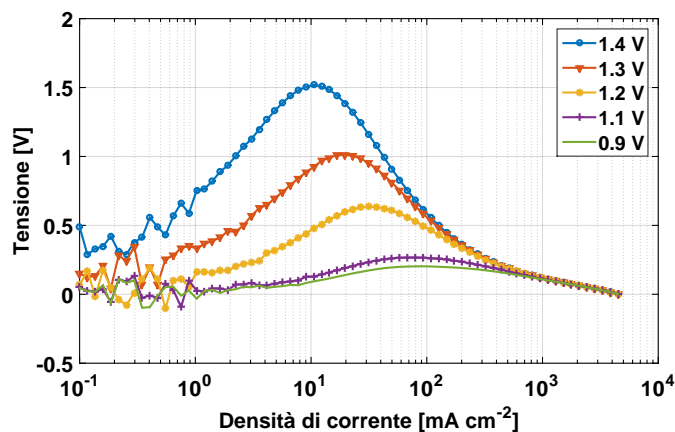
Si è deciso di utilizzare la configurazione a quattro serbatoi nonostante nelle misurazioni precedenti ciò non abbia migliorato la stabilità delle prove, perché

la conoscenza dello stato di carica delle soluzioni e la sua costanza rendono le misure più confrontabili e significative. Si è imposta una portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$  per consentire di misurare lo spettro di impedenza su diversi punti della curva di polarizzazione nonostante il limitato volume di soluzioni a disposizione.



**Figura 3.7** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, diagramma di Nyquist.

Anche in questo caso la frequenza minima raggiunta non è sufficiente per apprezzare il secondo semicerchio nel diagramma di Nyquist, ma si può notare in fig. 3.7 che la prematura insorgenza di disturbi non avrebbe reso possibile rilevare il trasporto di materia.



**Figura 3.8** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, diagramma di Bode.

Con l'ausilio del diagramma di Bode di fig. 3.8 è quindi stato possibile

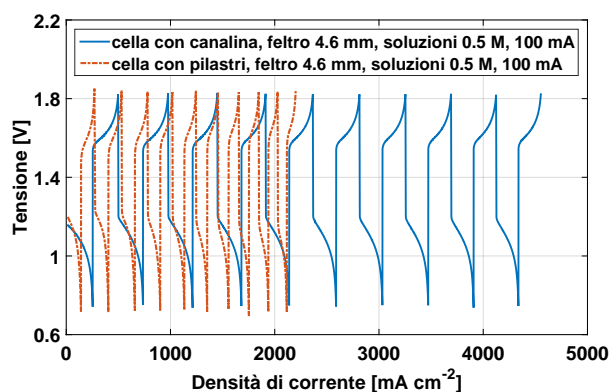
ricostruire le frequenze corrispondente ai picchi di impedenza e constatare la coerenza delle misurazioni con quelle disponibili in letteratura e con quelle relative alla configurazione del distributore a pilastri.

Le stesse prove per l'elettrodo in tessuto non hanno dato fornito risultati analizzabili per la marcata instabilità di funzionamento, ancora più amplificata a bassa portata.

### 3.1.5 Cicli di carica e scarica statici sulle soluzioni 0.5 M

Come prevedibile dalla migliore distribuzione degli elettroliti conseguita attraverso la canalina, i cicli di carica e scarica statici sperimentano una significativa espansione dei tempi.

Si riportano i cicli di carica e scarica statici effettuati sulla cella elettrochimica con elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA* imponendo una corrente costante di 100 mA; anche in questo caso si sono prescritti un valore massimo di tensione pari a 1.8 V ed un valore minimo di 0.8 V.



**Figura 3.9** – Confronto fra i cicli di carica e scarica statici a 100 mA con canalina e con pilastri, feltro 4.6 mm.

Come si può notare in fig. 3.9 la durata di un ciclo completo risulta quasi doppia rispetto alle prove con la distribuzione a pilastri e questo conferma che nei test con la canalina si ottiene un impregnamento degli elettrodi da parte delle soluzioni decisamente migliore.

Questi risultati diventano ancora più significativi se si considera che per di più il volume a disposizione delle soluzioni nella matrice in grafite della canalina è inferiore rispetto a quello del distributore a pilastri, pertanto non possono esserci accumuli di soluzione trascurati (fig. 2.2).

Anche in questa serie di dati si nota la riduzione della durata dei cicli nel tempo ma il suo effetto sembra essere meno marcato rispetto ai cicli con distributore a pilastri, inoltre l'efficienza energetica calcolata mantiene valori superiori al 90%.

## 3.2 Prove elettrochimiche con distributori a canalina e soluzioni 1 M

Dimostrata la superiorità della distribuzione del flusso con configurazione a canalina rispetto a quella con pilastri, si è deciso di proseguire le prove modificando questa volta la concentrazione dei reagenti negli elettroliti per verificarne l'influenza sulle prestazioni.

In questa sezione si riportano i risultati ottenuti dalle prove su soluzioni 1 M di ioni vanadio in acido solforico 5 M.

### 3.2.1 Polarizzazioni con elettrodo in tessuto

Alla luce dell'interessante evoluzione delle prestazioni dell'elettrodo di tessuto *Quintech CC-G-5N* conseguente alla modifica della distribuzione del flusso si riportano i test eseguiti con la nuova concentrazione di reagenti.

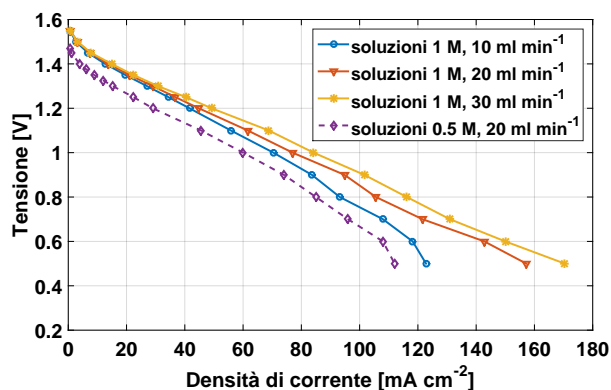


Figura 3.10 – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in tessuto, 1 M.

Si sono eseguite anche in questo caso polarizzazioni a portate crescenti, ed in fig. 3.10 se ne possono confrontare le curve con quella ottenuta con la canalina per la concentrazione di ioni vanadio 0.5 M.

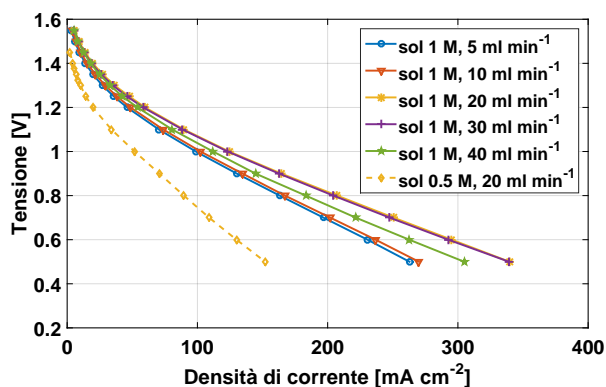
La maggiore disponibilità di reagenti si traduce in un decisivo innalzamento delle curve di polarizzazione a partire dal tratto cinetico: la concentrazione

degli ioni influenza infatti il potenziale di circuito aperto della batteria secondo l'eq. (1.10). Di conseguenza le prestazioni del sistema migliorano e, nonostante la ridotta stabilità delle prove che ne limita l'attendibilità, le curve sembrano evidenziare una modifica del comportamento ad alte correnti suggerendo l'intervento posticipato delle perdite per trasporto alle portate maggiori. Come si è già osservato tuttavia le misurazioni eseguite sull'elettrodo in tessuto soffrono di una marcata instabilità delle correnti, che a bassi potenziali faticano ad esaurire il transitorio, pertanto le osservazioni fatte fin'ora sono applicabili solo alle prove esposte e non possono essere estese a titolo generale.

### 3.2.2 Polarizzazioni con elettrodo in feltro 4.6 mm

Tutt'altra tendenza è stata evidenziata dalle prove con l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA*, che ha registrato prestazioni decisamente più interessanti ed ha confermato la sostanziale stabilità di funzionamento.

In fig. 3.11 si riportano le polarizzazioni a portata crescente ed il loro confronto con la curva a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  ottenuta per la concentrazione di vanadio 0.5 M.



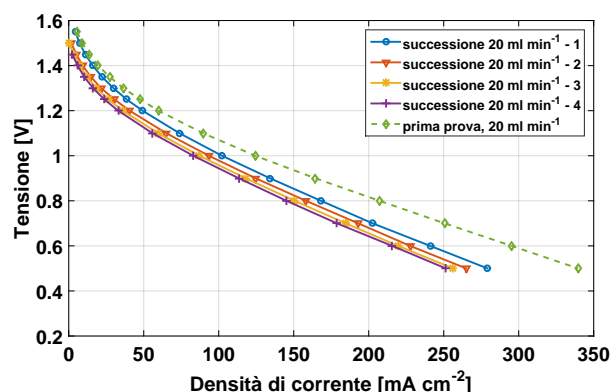
**Figura 3.11** – Polarizzazioni a flussi crescenti con elettrodo in feltro 4.6 mm, 1 M; confronto 0.5 M.

A differenza di quanto osservato nel passaggio dai distributori a pilastri a quelli con canalina, l'incremento di reagenti negli elettroliti produce un'enorme miglioramento nelle prestazioni della batteria, con correnti che per la portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  assumono valori superiori al doppio rispetto a quelle delle soluzioni 0.5 M.

Come anticipato le curve risultano molto stabili e non modificano la propria forma con un lungo tratto ohmico. Anche in questo caso i valori maggiori di corrente sono ottenuti con portate standard quali  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , che nel grafico hanno le curve quasi completamente sovrapposte; non è quindi

conveniente che la batteria funzioni con portate superiori a questi valori. La ricomparsa di questo fenomeno per entrambe le concentrazioni sulla configurazione con canalina lascia pensare che questa migliore distribuzione del flusso sia già ottimale e non richieda portate troppo elevate di reagente per impregnare interamente l'elettrodo di reagenti.

Alla luce delle notevoli prestazioni si è eseguita una successione di prove non intervallate dalla ricarica delle soluzioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , riportata in fig. 3.12.

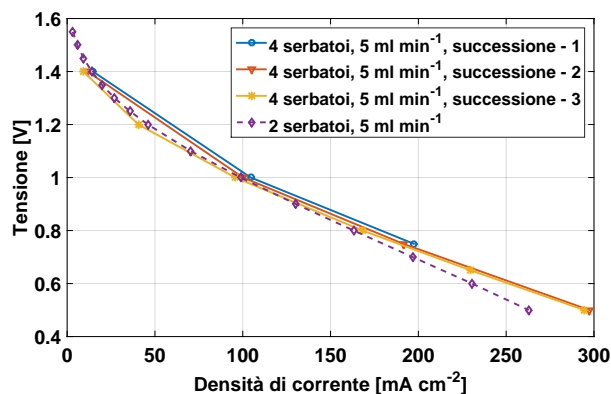


**Figura 3.12** – Successione di polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  senza ricarica intermedia, con feltro 4.6 mm, 1 M; confronto con la prima polarizzazione a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

La loro osservazione permette ancora una volta di concludere la ripetibilità delle misurazioni effettuate su questo tipo di elettrodo, ed evidenzia come una maggiore corrente di esercizio della batteria comporti necessariamente una riduzione progressiva dello stato di carica e conseguentemente delle densità di corrente. È proprio a questo che ci si riferiva nella sezione 2.2 parlando dell'effetto della riduzione del *SOC* e della necessità di distinguere tale contributo dalle perdite per trasporto di massa.

Per indagare più a fondo questo aspetto sono state eseguite infine delle polarizzazioni con quattro serbatoi, configurazione che permette di mantenere costante lo stato di carica delle soluzioni alimentate agli elettrodi. L'esecuzione di queste misure ha richiesto, per essere compatibile con i ridotti volumi di soluzioni disponibili nell'apparato sperimentale, che la portata imposta avesse un valore ridotto e che fossero rilevati un numero limitato di punti per ogni curva. Si è scelta pertanto una portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$  e si sono effettuate prove con valori di tensione molto diversi fra loro, rinunciando alla rilevazione delle basse correnti in cui i fenomeni di interesse non intervengono.

In fig. 3.13 sono riportate tre polarizzazioni successive con i quattro serbatoi; il tempo richiesto da ogni prova ha condotto allo svuotamento completo dei serbatoi e le soluzioni non sono state ricaricate nel passaggio da una soluzione alla successiva. Esse sono confrontate con la polarizzazione registrata con due soli serbatoi alla stessa portata.



**Figura 3.13** – Successione di polarizzazioni a  $5 \text{ mL min}^{-1}$  con quattro serbatoi, senza ricarica intermedia, con feltro  $4.6 \text{ mm}$ ,  $1 \text{ M}$ ; confronto con la prima polarizzazione a  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , due serbatoi.

Come si può osservare, benché le differenze siano limitate, l'effetto della variazione dello stato di carica si fa sentire alle alte correnti nel confronto tra la curva a due serbatoi e quelle eseguite con quattro. Queste ultime hanno invece tutte un andamento molto simile fra loro e sono quasi sovrapponibili: la necessità di eseguire pochi punti di prova per ogni polarizzazione e la ridotta portata hanno fatto in modo che le soluzioni non si scaricassero significativamente e che le curve non si discostassero fra di loro. Si ricorda infine che l'aspetto spigoloso delle curve alle alte tensioni è dovuto al ridotto numero di punti rilevati con i quattro serbatoi, ma che con ogni probabilità in quel tratto di curva non si verificano scostamenti rilevanti. L'ultima polarizzazione della successione, per la quale si è aggiunta la misurazione ad una tensione intermedia, conferma infatti questa previsione.

Si riportano in appendice B le prove di polarizzazione eseguite in carica e la loro ripetibilità; anch'esse confermano sotto ogni aspetto le considerazioni fin'ora esposte.

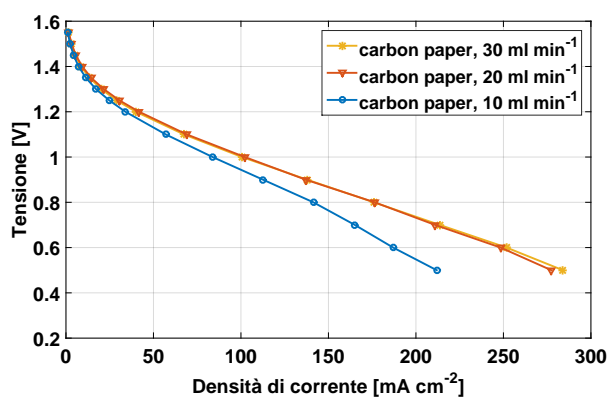
### 3.2.3 Polarizzazioni con elettrodo in carbon paper

In quelle che si sono dimostrate le condizioni operative ottimali per la batteria in esame si è testato un modello di elettrodo che in letteratura si è distinto per



le sue prestazioni eccellenti: il carbon paper *Sigracet SGL 10 AA* [12, 18, 22]. Si tratta di un elettrodo in cui la distribuzione delle fibre è casuale come nel caso dei feltri, ma che presenta una struttura più fitta e compatta. In fig. 2.3 si può notare la presenza di molte particelle che potrebbero essere scambiate per un trattamento simile a quello cui è sottoposto l'elettrodo idrofobico; si tratta in realtà di minuscoli frammenti di carbonio derivati dal processo di produzione.

Sono state eseguite anche in questo caso polarizzazioni potenziostatiche a diversi valori di portata, che si possono osservare in fig. 3.14.

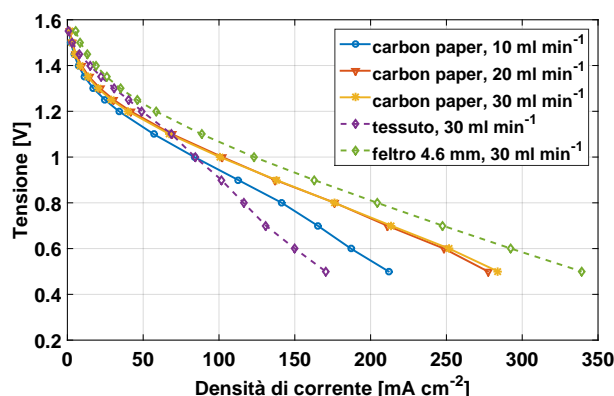


**Figura 3.14** – Polarizzazioni a flussi crescenti, elettrodo in carbon paper 1 M.

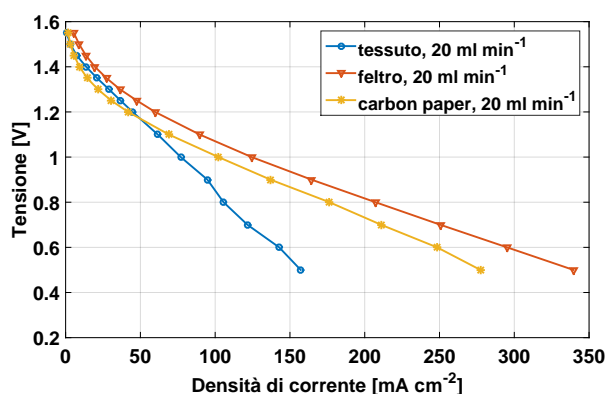
Le curve mostrano delle buone prestazioni, presentano un tratto iniziale in cui le perdite cinetiche sono molto marcate e poi un lungo tratto lineare, infine le perdite per diffusione non mostrano un contributo particolarmente significativo. Anche in questo caso si può notare come le curve relative alla portata di 20 mL min<sup>-1</sup> e 30 mL min<sup>-1</sup> siano quasi sovrapposte e questo suggerisce che un ulteriore aumento della portata degli elettroliti non sarebbe conveniente.

Si può constatare in fig. 3.15 come le prestazioni del carbon paper si pongano in una posizione intermedia fra quelle del tessuto e quelle del feltro.

Il confronto diretto evidenzia ancora di più come per l'elettrodo in carbon paper il rilievo delle perdite cinetiche e di trasmissione della carica sia particolarmente penalizzante nel tratto iniziale delle polarizzazioni, mentre il trasporto di massa subentra in un tratto intermedio agli altri due casi.



**Figura 3.15** – Confronto fra polarizzazioni con carbon paper, tessuto e feltro, canalina, 1 M.



**Figura 3.16** – Confronto fra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con i diversi elettrodi, canalina, 1 M.

### 3.2.4 Confronto delle prestazioni degli elettrodi

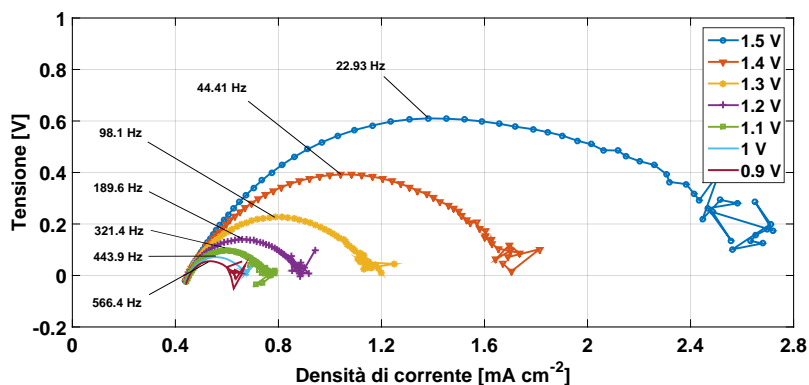
Si propone anche per quest'ultima serie di prove il confronto fra le polarizzazioni dei diversi elettrodi testati al fine evidenziarne i tratti distintivi.

In fig. 3.16 si può notare come la prestazione dell'elettrodo in feltro risulti la migliore in ogni campo della polarizzazione, anche nel tratto cinetico che nelle sperimentazioni precedenti era risultato favorito dall'elettrodo in tessuto. Le caratteristiche del carbon paper invece lo rendono una soluzione intermedia alle altre due. Il suo livello di porosità paragonabile a quello del feltro gli fornisce una minima resistenza alla diffusione degli elettroliti, visibile nel

tratto a bassa tensione della polarizzazione; il ridotto spessore, paragonabile a quello dell'elettrodo in tessuto, ne limita notevolmente l'area superficiale e ha ripercussioni sulle perdite di attivazione.

### 3.2.5 Misure di impedenza sulle soluzioni di vanadio 1 M

Si illustrano le misure di impedenza effettuate con l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA*, nella configurazione a quattro serbatoi con una portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

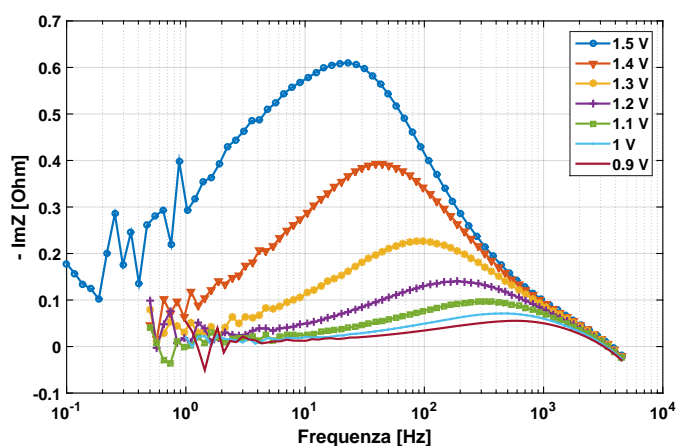


**Figura 3.17** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, 1 M, diagramma di Nyquist.

Anche in questo caso la frequenza minima non è sufficiente per evidenziare il secondo semicerchio nel diagramma di Nyquist di fig. 3.17. L'intervento di disturbi nel segnale a bassa frequenza influenza fortemente le misure già a partire dalle basse correnti.

Con l'ausilio del diagramma di Bode di fig. 3.18 è stato possibile ricostruire le frequenze corrispondente ai picchi di impedenza e constatare la coerenza delle misurazioni con quelle disponibili in letteratura.

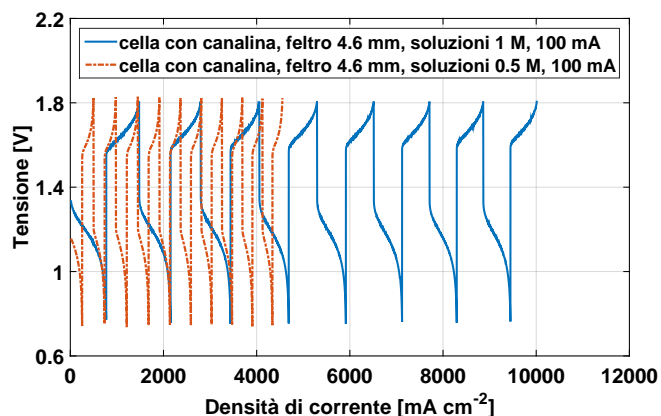
L'osservazione del grafico di Bode evidenzia più chiaramente la marcata presenza di rumore a partire da frequenze dell'ordine degli Hz; questo influisce sulla forma del tratto finale del semicerchio nel diagramma di Nyquist che non è definito come nelle misure di impedenza precedenti.



**Figura 3.18** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, 1 M, diagramma di Bode.

### 3.2.6 Cicli di carica e scarica statici sulle soluzioni di vanadio 1 M

Si riportano i cicli di carica e scarica statici svolti con l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA* e la soluzione 1 M imponendo una corrente costante di 100 mA e limitando il valore massimo della tensione a 1.8 V ed il valore minimo a 0.8 V.



**Figura 3.19** – Confronto fra i cicli di carica e scarica statici a 100 mA con soluzioni 1 M e 0.5 M, canalina, feltro 4.6 mm.

L'utilizzo di soluzioni con concentrazione doppia di reagenti e di una distribuzione del flusso identica alla prova precedente lascia prevedere che i tempi

richiesti da ogni ciclo assisteranno al raddoppiamento del loro valore.

Come si può notare in fig. 3.19 la durata di un ciclo completo risulta invece quasi tripla rispetto alle prove con la soluzione 0.5 M, pertanto si può concludere che l'utilizzo di soluzioni più concentrate permette di promuovere significativamente le prestazioni della batteria.

In questo caso si può notare, a differenza delle rilevazioni precedenti, un certo disturbo della tensione, più evidente in carica rispetto alla scarica. Infine, come già osservato, i tempi dei singoli cicli si riducono nel passaggio dal primo all'ultimo ma i valori di efficienza confermano le stime precedentemente esposte.

### 3.3 Considerazioni sulle soluzioni con concentrazioni 2 M

Nonostante la solubilità degli ioni di vanadio oltre una concentrazione 1.8 M in acido solforico 5 M sia incerta, sono documentate in letteratura prove sperimentali condotte su soluzioni di vanadio 2 M in acido 5 M.

Si è pertanto deciso di sperimentare gli effetti di un ulteriore incremento della concentrazione degli elettroliti sulle prestazioni della batteria a flusso e si è scelto di utilizzare soluzioni con vanadio 2 M in acido 5 M.

La preparazione degli elettroliti non si è dimostrata particolarmente problematica: un iniziale deposito dei sali di vanadio è stato disciolto con l'aiuto di un bagno ad ultrasuoni riscaldato e con un semplice agitatore. Peraltro bisogna precisare che anche la produzione di soluzioni con concentrazione inferiore necessita di una somministrazione di calore per ottenere una soluzione omogenea e stabile.

Una volta ottenuta una soluzione limpida di  $\text{VO}^{2+}$  la si è lasciata a riposo per un giorno al fine di assicurare che non si verificassero precipitazioni e che la soluzione fosse stabile.

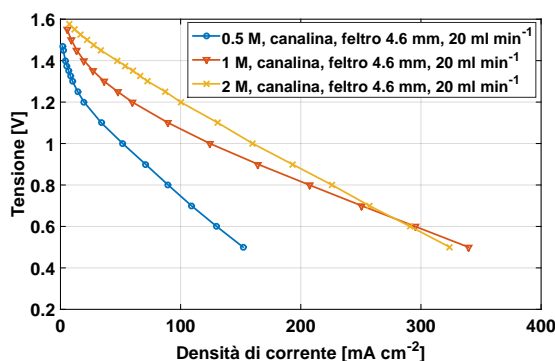
Dunque si è proceduto alla carica delle soluzioni ed all'esecuzione delle prime prove di polarizzazione. Tuttavia durante le misure si è assistito ad una significativa riduzione della portata nel comparto anodico, causata dalla precipitazione del  $\text{V}^{2+}$  ed dall'ostruzione dei pori dell'elettrodo. Si sono dunque sospese le prove per procedere ad un'indagine delle cause: il fenomeno è molto pericoloso per l'esercizio del sistema e devono essere prese precauzioni per impedirne la comparsa.

Lo svuotamento dei serbatoi ha permesso di rilevare la presenza di numerosi agglomerati di  $\text{V}^{2+}$ , che naturalmente a contatto con l'aria si sono ossidati e disciolti nuovamente, ma chiaramente le problematiche per la sicurezza hanno

imposto l'interruzione delle prove.

Le complicazioni legate alla variazione di solubilità degli ioni di vanadio con le condizioni operative accennate nella sezione 1.5.2 sono pertanto tutt'altro che trascurabili ed in assenza di sostanze stabilizzanti è necessario rispettare rigorosamente i limiti di solubilità.

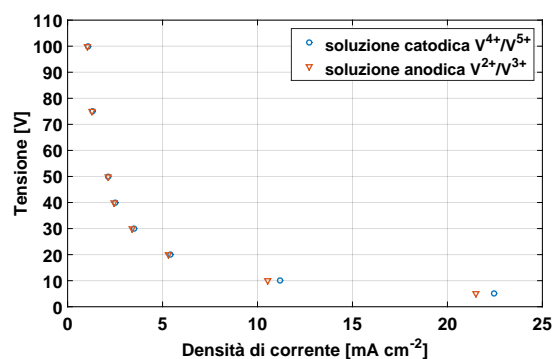
L'osservazione delle curve di polarizzazione registrate con l'elettrodo di feltro *Sigracell GFD4.6 EA* permette oltretutto di notare che già durante le prime prove gli ioni avevano iniziato a precipitare ed hanno in questo modo falsato i risultati. In fig. 3.20 si può infatti confrontare la polarizzazione ottenuta con la soluzione 2 M e con l'elettrodo in feltro ad una portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con le corrispondenti curve ricavate con le soluzioni 0.5 M e 1 M nelle medesime condizioni.



**Figura 3.20** – Confronto fra polarizzazioni a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  con soluzioni 0.5 M, 1 M e 2 M, canalina, elettrodo in feltro 4.6 mm.

È chiara fin da subito l'influenza di qualche fenomeno esterno sulle prestazioni, in quanto la curva relativa alla soluzione 2 M non presenta nessuno dei tratti distintivi delle polarizzazioni osservate fin'ora per l'elettrodo in feltro.

Ad alta tensione le prestazioni sembrano molto promettenti in quanto la curva di polarizzazione mostra correnti molto superiori rispetto alle soluzioni meno concentrate, ma ben presto si verifica un'inversione di tendenza. Si può concludere che a basse tensioni l'effetto della precipitazione si sia fatto più significativo in quanto si sono registrati valori di densità di correnti addirittura inferiori rispetto alla prova con la soluzione 1 M. Certamente la riduzione di reagente nell'elettrolita al comparto anodico ha contribuito a questo fenomeno ma non può essere questa l'unica causa di tale scadimento delle prestazioni. Infine prima di mettere da parte le soluzioni si è eseguita come consuetudine la prova di portata che ha permesso di escludere un ulteriore fonte di incertezza: non era scontato che per soluzioni così concentrate la pompa fosse in grado



**Figura 3.21** – Verifica della coerenza delle portate inviate all’anodo e al catodo per la soluzione 2 M.

di rispettare le stesse portate imposte agli altri elettroliti.

Le portate misurate, sebbene non presentino un andamento lineare, hanno però sostanzialmente confermato l’andamento registrato per tutte le precedenti combinazioni di elettrodi e concentrazione delle soluzioni. Solo a basse portate si è rilevato uno scostamento fra la portata all’anodo e quella al catodo, causata dalla maggiore viscosità degli elettroliti che fluiscono in quest’ultimo (fig. 3.21). Tuttavia anche in questo caso la differenza di portata non giustifica lo scadimento di prestazioni osservato.





# Capitolo 4

## Sviluppo del modello fisico

In questo capitolo si descrive nel dettaglio il modello sviluppato. Dapprima si fornisce una breve panoramica dei modelli presenti in letteratura e delle ipotesi semplificative utilizzate. Ci si concentra dunque sulla formulazione del modello 1D e sull'esposizione dei risultati più rilevanti. Si prosegue poi con lo sviluppo del modello 1D+1D e con l'evoluzione dei profili lungo il canale di distribuzione. Infine si espongono i dettagli di risoluzione numerica.

### 4.1 Stato dell'arte

La formulazione matematica dei fenomeni elettrochimici che si verificano nelle batterie a flusso è ormai piuttosto consolidata nei modelli consultabili in letteratura. Essi si distinguono principalmente per alcune ipotesi di base, derivanti dalla scelta di indagare o meno i diversi fenomeni che si verificano negli elettrodi, nella membrana oppure all'interfaccia fra i componenti.

I primi modelli più affermati sono monodimensionali: si concentrano su un dominio lineare che attraversa la *MEA* per evidenziare in questa direzione la variazione delle principali grandezze di interesse quali concentrazioni dei reagenti, potenziali e densità di corrente. I modelli bidimensionali invece estendono il campo d'indagine anche alla direzione longitudinale, e generalmente considerano un tipo di flusso a pistone, che attraversa l'elettrodo proprio lungo la seconda direzione caratteristica. Tra i modelli presi a riferimento, quelli di Agar [25] e Walsh [26] sono 2D, mentre quelli di Vynnycky [27] e di Chen [28] sono monodimensionali.

Altra ipotesi di base è quella di stazionarietà o tempo-dipendenza: quest'ultima in genere viene scelta nel caso si vogliano evidenziare parametri variabili nel tempo come la temperatura, analizzata da Walsh, oppure la

cross-contaminazione indagata da Agar, l'effetto delle reazioni parassite, o più semplicemente lo stato di carica delle soluzioni inviate dai serbatoi. Il modello di Chen è invece di tipo stazionario.

Passando ai tratti caratteristici di ogni modello, quello elaborato da Agar è l'unico fra i citati a considerare la cross-contaminazione. Per farlo impone la continuità alla membrana di tutti i flussi ad eccezione del  $\text{SO}_4^{2-}$ , che si ipotizza respinto dalle cariche fisse negative presenti nel Nafion. Inoltre la natura selettiva della membrana impone la discontinuità delle concentrazioni di tutte le specie, compresi i protoni, all'interfaccia membrana-elettrodo. Ciò è risolto trattando l'interfaccia come un dominio di spessore finito in cui tutte le grandezze sono continue e hanno variazione lineare in virtù del ridotto spessore del dominio rispetto all'elettrodo e alla membrana.

Le analisi condotte da Walsh trascurano invece i fenomeni connessi con la cross-contaminazione: si concentrano piuttosto sull'effetto dell'evoluzione di idrogeno e ossigeno sulla fluidodinamica e sulle prestazioni della batteria, il tutto al variare delle condizioni di flusso e di corrente imposte.

Anche i modelli di Vynnycky e Chen ipotizzano che solo i protoni siano trasportati attraverso la membrana. Il primo si concentra sul disaccoppiamento fra i fenomeni elettrochimici e fluidodinamici: conclude che il flusso dell'elettrolita nell'elettrodo possa essere modellizzato come del tipo a pistone, pertanto monodimensionale, e passa, alla luce di queste evidenze, alla formulazione di un modello disaccoppiato che permetta di ridurre gli oneri computazionali. Ne auspica dunque l'applicazione nella modellazione degli stack di batterie sia per quanto concerne il design che l'ottimizzazione. Il modello di Chen approfondisce il precedente snellendone la struttura: lo riduce definitivamente ad una dimensione ed utilizza un'equazione del trasporto che trascura la componente migrativa del flusso degli ioni; ma nel contempo approfondisce aspetti trascurati, quali l'influenza dell'attività protonica sul potenziale di circuito aperto e la variabilità delle concentrazioni dall'alimentazione alla superficie dell'elettrodo su cui avvengono le reazioni.

Tutti i modelli citati, ad eccezione di quello di Chen, utilizzano per la soluzione numerica il software *COMSOL Multiphysics*, il quale dispone di un pacchetto apposito per la modellazione di sistemi elettrochimici di questo tipo: la fisica *Tertiary current density distribution* che risolve l'equazione di Nernst-Planck agli elettrodi e si basa sul metodo di risoluzione agli elementi finiti.

In questo lavoro si è invece scelto di utilizzare *MATLAB* per implementare la simulazione. Questo ambiente di lavoro permette un maggiore controllo sulla stesura delle equazioni e sull'imposizione delle condizioni al contorno, inoltre si adatta meglio alla validazione sperimentale.

L'approccio seguito nel presente lavoro sarà inizialmente lo sviluppo di un modello 1D, in seguito se ne effettuerà l'estensione a 1D+1D per evidenziare

le variazioni delle grandezze lungo il canale di distribuzione. Si prende a riferimento la cella elettrochimica con distributore a canalina e se ne analizzano i profili al variare delle condizioni operative. Questa geometria di distribuzione del flusso è quella che nelle prove sperimentali ha fornito i migliori risultati e risulta di più semplice riproduzione con il modello; si tratta peraltro di una geometria piuttosto affermata in letteratura per la modellazione delle celle a combustibile [29]. Si noti che questo tipo di geometria si distingue da quelle descritte nei modelli citati in quanto gli elettroliti non sono indotti ad attraversare longitudinalmente gli elettrodi bensì sono pompate lungo il canale di distribuzione, dal quale fluiscono agli elettrodi.

## 4.2 Sviluppo di un modello 1D

È stato dapprima sviluppato un modello 1D dei tre domini osservabili in fig. 4.1, rispettivamente anodo, membrana e catodo. Esso trascura tutte le variazioni delle grandezze di interesse lungo l'estensione del canale (asse  $y$ ) e considera solo le variazioni attraverso lo spessore dei componenti (asse  $x$ ). Il dominio è quindi riconducibile ad un segmento orizzontale e lo scopo del modello è evidenziare i fenomeni che si sviluppano lungo lo spessore degli elettrodi e della membrana.

La direzione caratteristica del modello 1D è l'asse delle ascisse e le coordinate lungo di esso corrispondono alle interfacce fra gli elettrodi e i canali di alimentazione ( $x = 0, x = x_3$ ) e le interfacce fra gli elettrodi e la membrana ( $x = x_1, x = x_2$ ).

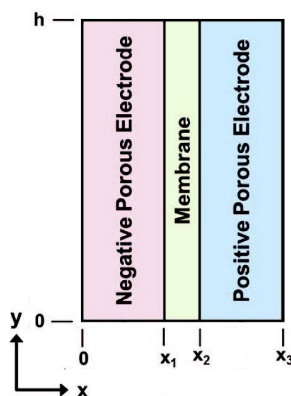


Figura 4.1 – Schema dei domini del modello.

Le grandezze considerate sono le concentrazioni degli ioni nelle soluzioni ed

i loro flussi, le densità di corrente ed i potenziali. Il modello si basa sulle seguenti ipotesi semplificative:

- Dominio monodimensionale, dunque si trascurano le variazioni delle grandezze di interesse lungo le direzioni diverse dall'ascissa.
- L'alimentazione con canalina determina un flusso degli elettroliti per il quale la componente convettiva nella direzione  $x$  è trascurabile rispetto a quella nella direzione  $y$ . Questa ipotesi comporta l'indipendenza del modello 1D dalle condizioni del flusso.
- Stato stazionario, dunque costanza delle condizioni al contorno nel tempo.
- Dominio isoterma, ipotesi valida nel caso di singola cella elettrochimica ma da riconsiderare nel caso della modellazione di stack di celle in cui la dissipazione del calore è più difficoltosa.
- Assenza di reazioni parassite, le quali intervengono con tempistiche e modalità ancora poco note in letteratura.
- Flusso incomprimibile.
- Proprietà degli elettrodi e della membrana isotropiche ed omogenee.
- Membrana permeabile ai soli protoni, si trascura la cross-contaminazione perché inizia ad avere effetti sensibili dopo molti cicli di funzionamento.
- Membrana completamente umidificata.
- Elettro-neutralità degli elettroliti e della membrana.

Di seguito sono esposte le equazioni utilizzate nella definizione del modello e le condizioni al contorno imposte.

### 4.2.1 Anodo

Come detto, l'elettrodo è un setto poroso sulla cui superficie avvengono le reazioni elettrochimiche e all'interno del quale fluiscono i reagenti. Tuttavia nei modelli non si distingue tra elettrodo e elettrolita, piuttosto lo si tratta come un mezzo continuo ed omogeneo, utilizzando i valori di porosità per descrivere le reali proprietà di trasporto [30].

Per elettrodo si intende dunque il dominio nel quale diffondono e migrano gli elettroliti e lo si identifica come fase solida, mentre le soluzioni sono

identificate come fase liquida [11].

La fase solida è costituita dal carbonio, invece la fase liquida, per quanto riguarda l'anodo, comprende i seguenti ioni:

$$\{V^{2+}, V^{3+}, H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}\} \quad (4.1)$$

La reazione considerata è:



Per descrivere il trasporto degli ioni negli elettroliti è necessario considerare tutte le componenti che intervengono su una soluzione contenente specie cariche ed immersa in un campo di potenziale. L'equazione che descrive in modo completo il flusso per ogni specie  $\vec{N}_i$  è la legge di Nernst-Planck.

$$\vec{N}_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i \frac{D_i^{eff}}{RT} c_i F \nabla \phi_l + \vec{v} c_i \quad (4.3)$$

Il primo termine dell'equazione descrive il contributo diffusivo causato dal gradiente di concentrazione  $c_i$  e proporzionale alla diffusività binaria effettiva tra la specie  $i$ -esima e l'acqua  $D_i^{eff}$ . La diffusività effettiva si ricava dal coefficiente di diffusività in mezzo libero attraverso la correzione di Bruggeman in funzione della porosità dell'elettrodo:

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i \quad (4.4)$$

Il secondo termine descrive la componente migrativa, influenzata dal gradiente del potenziale della fase liquida  $\phi_l$ . Questo contributo dipende inoltre dalla concentrazione della specie considerata  $c_i$  e dalla sua valenza  $z_i$ ; è proporzionale alla costante di Faraday  $F$  e alla mobilità ionica della specie  $u_i$ , espressa attraverso l'equazione di Nernst-Einstein:

$$u_i = \frac{D_i^{eff}}{RT} \quad (4.5)$$

in cui  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura.

Infine l'ultimo termine è il contributo convettivo, in cui  $\vec{v}$  è la velocità del flusso; si è già accennato che nel modello proposto tale contributo è trascurabile perchè la componente di velocità attraverso gli elettrodi è minima in confronto a quella lungo il canale di distribuzione.

Di conseguenza l'equazione utilizzata per la descrizione del trasporto di massa nel caso 1D considera esclusivamente le componenti diffusiva e migrativa.

$$\vec{N}_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i \frac{D_i^{eff}}{RT} c_i F \nabla \phi_l \quad (4.6)$$

L'eq. (4.6) è valida per tutte le specie, ma non è utilizzata per il  $\text{SO}_4^{2-}$ . Si sfrutta infatti questo ione per garantire il rispetto dell'ipotesi di elettro-neutralità negli elettroliti e se ne ricava la concentrazione dalla combinazione lineare delle concentrazioni delle altre specie secondo l'eq. (4.7):

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (4.7)$$

dove  $z_i$  è la valenza per ogni specie. L'equazione che permette di descrivere il flusso del  $\text{SO}_4^{2-}$  sarà invece descritta a breve.

L'equazione di conservazione della massa per ogni specie carica presente nella fase liquida, sotto l'ipotesi di stato stazionario, impone che ogni variazione nel flusso, descritta dalla divergenza del vettore  $\vec{N}_i$ , corrisponda ad un termine di sorgente.

$$\nabla \cdot \vec{N}_i = -R_i \quad (4.8)$$

Il termine di sorgente  $R_i$  nell'eq. (4.8) corrisponde al consumo della specie  $i$ -esima dovuto alle reazioni elettrochimiche oppure alla dissociazione dell'acido solforico.

Per le reazioni elettrochimiche il termine di sorgente è proporzionale alla densità di corrente volumetrica  $i$  secondo l'eq. (4.9).

$$R_i = \frac{\nu_i i}{nF} \quad (4.9)$$

Come detto  $i$  è la densità di corrente volumetrica, che sarà descritta a breve attraverso le equazioni della cinetica,  $\nu_i$  è il coefficiente stechiometrico della specie considerata e  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione. Nel caso della reazione di ossidoriduzione in esame (eq. (4.2)) il numero degli elettroni trasmessi è unitario, così come i coefficienti stechiometrici degli ioni vanadio, i quali si distinguono solo per il segno, pertanto l'eq. (4.9) assume una forma semplificata.

Per quanto riguarda la dissociazione dell'acido solforico in acqua essa consiste in due stadi:



Sperimentalmente si è osservato che il primo stadio di dissociazione sia completamente spostato a favore del prodotto  $\text{HSO}_4^-$  e che non restino tracce di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nelle soluzioni. Tale reazione è dunque trascurata. Il secondo stadio di dissociazione richiede invece l'introduzione di un termine di sorgente per descrivere le variazioni delle concentrazioni delle specie  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}^+$

al variare delle condizioni operative, fermo restando che la condizione di equilibrio impone il mantenimento di un corretto rapporto ionico.

$$R_d = k_d \left( \frac{c_{H^+} - c_{HSO_4^-}}{c_{H^+} + c_{HSO_4^-}} - \beta \right) \quad (4.12)$$

Nell'eq. (4.12)  $\beta$  è il grado di dissociazione dell' $HSO_4^-$ , da determinare sperimentalmente e considerabile costante; invece  $k_d$  è il coefficiente della reazione di dissociazione [25]. In tabella 4.1 si riassumono i termini di sorgente per le specie presenti nell'elettrolita anodico durante la fase di scarica della batteria.

Termine di sorgente	Espressione
$R_{V^{2+}}$	$i/F$
$R_{V^{3+}}$	$-i/F$
$R_{H^+}$	$-R_d$
$R_{HSO_4^-}$	$R_d$
$R_{SO_4^{2-}}$	$-R_d$

**Tabella 4.1** – Termini di sorgente per la fase liquida all'anodo.

L'equazione di conservazione della carica impone che la carica che entra nella fase liquida sia bilanciata dalla carica che lascia la fase solida, permette così di relazionare le reazioni elettrochimiche e di dissociazione nella fase liquida, la corrente nella fase solida e i fenomeni di trasporto delle specie negli elettroliti:

$$\nabla \cdot \vec{j}_l = -\nabla \cdot \vec{j}_s = i \quad (4.13)$$

dove  $i$  è di nuovo la densità di corrente volumetrica della reazione,  $\vec{j}_l$  la densità di corrente ionica e  $\vec{j}_s$  la densità di corrente elettronica.

Si considera per prima la fase liquida: il flusso di una specie carica dà origine ad una corrente, dunque la densità di corrente ionica è esprimibile come il flusso volumetrico netto moltiplicato per la costante di Faraday:

$$\vec{j}_l = F \sum_i z_i \vec{N}_i \quad (4.14)$$

É proprio dalla corrente ionica che si ricava l'espressione del flusso dell' $SO_4^{2-}$ , attraverso una combinazione lineare dei flussi delle altre specie in soluzione come per la concentrazione:

$$\vec{N}_{SO_4^{2-}} = \frac{\vec{j}_l}{F z_{SO_4^{2-}}} - \frac{1}{z_{SO_4^{2-}}} \sum_n z_n \vec{N}_n \quad (4.15)$$

La derivata dell'eq. (4.14), considerando la conservazione della massa eq. (4.8), permette invece di esplicitare il legame fra la corrente e le reazioni:

$$\nabla \cdot \vec{j}_l = -F \sum_i z_i R_i \quad (4.16)$$

Sostituendo i termini di tabella 4.1 e considerando dapprima solo la reazione di dissociazione di eq. (4.11) si nota che, poiché la sua carica netta prodotta è nulla, essa non fornisce alcun contributo alla corrente. Per questo motivo la reazione di dissociazione è spesso trascurata. Considerando invece la reazione di ossidazione del  $V^{2+}$  si ottiene:

$$\nabla \vec{j}_l = -F (z_{V^{2+}} R_{V^{2+}} + z_{V^{3+}} R_{V^{3+}}) \quad (4.17)$$

sostituendo le espressioni di  $R_{V^{2+}}$  e  $R_{V^{3+}}$  dalla tabella 4.1, e ricordando che  $z_{V^{2+}} = 2$  mentre  $z_{V^{3+}} = 3$ , l'eq. (4.17) diventa:

$$\nabla \vec{j}_l = i \quad (4.18)$$

Infine si ricava l'espressione per descrivere il gradiente del potenziale ionico dalla combinazione lineare delle equazioni del trasporto: si sommano i flussi di tutte le specie moltiplicati per la relativa valenza e il reciproco della diffusività effettiva.

$$\sum_i \frac{z_i \vec{N}_i}{D_i^{eff}} = - \sum_i z_i \nabla c_i - \frac{F}{RT} \sum_i z_i^2 c_i \nabla \phi_l \quad (4.19)$$

Il primo termine a destra dell'uguale dell'eq. (4.19) corrisponde alla derivata della condizione di elettro-neutralità eq. (4.7) e pertanto risulta nulla. Il gradiente del potenziale della fase liquida può essere quindi espresso come:

$$\nabla \phi_l = - \frac{RT \sum_i (z_i \vec{N}_i / D_i^{eff})}{F \sum_i z_i^2 c_i} \quad (4.20)$$

Passando a considerare la fase solida, la densità di corrente elettronica segue la legge di Ohm:

$$\vec{j}_s = -\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \quad (4.21)$$

dove  $\phi_s$  è il potenziale elettronico nell'elettrodo poroso e  $\sigma_s^{eff}$  è la conducibilità elettronica effettiva dell'elettrodo, anch'essa ricavabile dalla proprietà del materiale compatto attraverso una correzione di Bruggeman:

$$\sigma_s^{eff} = (1 - \varepsilon)^{3/2} \sigma_s \quad (4.22)$$

La cinetica della reazione reversibile di ossidazione del  $V^{2+}$  (eq. (4.2)) è descritta attraverso la formulazione di Butler-Volmer.



La scelta di queste equazioni per la cinetica dell'elettrodo poroso è consolidata in letteratura in quanto premette di riprodurre sia il processo di carica che quello di scarica. L'ipotesi di base di questo modello è la descrizione di reazioni in singolo stadio e con il trasferimento di un solo elettrone; questa condizione può essere estesa a tutte le reazioni multi-stadio in cui la velocità di reazione di uno degli stadi sia molto inferiore rispetto a quella di tutti gli altri. Tale stadio risulta quindi quello limitante per la cinetica della reazione e può essere considerato come una reazione monostadio equivalente, trascurando gli stadi più rapidi [31].

Per descrivere in modo più accurato il fenomeno bisogna però ricordare che la reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo e che ogni reagente deve diffondere dal nucleo della soluzione alla superficie dei pori. Nella cinetica dell'elettrodo comparirà pertanto la concentrazione superficiale delle specie, che si distingue dalla concentrazione bulk per un gradiente diffusivo, tanto maggiore quanto più grande è il raggio medio del poro. La concentrazione bulk determina invece il potenziale di equilibrio della reazione attraverso l'equazione di Nernst.

$$E_A^0 = E_A^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \right) \quad (4.23)$$

Dove  $E_A^{0'}$  è il potenziale standard di equilibrio della reazione, mentre  $c_{V^{3+}}$  e  $c_{V^{2+}}$  sono le attività degli ioni vanadio, approssimabili con le loro concentrazioni bulk data l'ipotesi di soluzione diluita.

Nella formulazione delle equazioni di Butler-Volmer utilizzate in letteratura, tuttavia, la distinzione tra concentrazioni superficiali e bulk non è molto chiara, così come la modalità di derivazione delle equazioni utilizzate. La quasi totalità dei modelli sfrutta inoltre la forma che mette in relazione la densità di corrente ed il sovrapotenziale, il quale ha nuovamente una definizione differente da modello a modello. Mentre il modello di Vynnycky [27] trascura le concentrazioni superficiali e con essi la resistenza alla diffusione, i modelli di Agar e Chen [25, 28] esprimono in modo coerente le equazioni di Nernst attraverso le concentrazioni bulk, ma ottengono una formulazione della cinetica in cui si alternano concentrazioni superficiali e bulk e di cui non è dimostrabile una derivazione rigorosa. Infine il modello di Walsh [5] utilizza le concentrazioni superficiali nelle equazioni di Nernst, peraltro incomplete per la reazione catodica, per derivare una forma della Butler-Volmer in cui non compaiano concentrazioni bulk.

Per ovviare a tutte queste incertezze si è deciso di utilizzare una formulazione delle equazioni della cinetica in cui compare esplicitamente la dipendenza della densità di corrente dai potenziali. In questo modo l'utilizzo delle concentrazioni superficiali è rigoroso ed elimina tutte le incongruenze elencate,

perché non si verifica la necessità di introdurre nella cinetica la legge di Nernst, che rimane comunque valida all'equilibrio [32].

$$i = ak_A F \left\{ c_{V^{2+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{3+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.24)$$

L'eq. (4.24) descrive lo stato di avanzamento della reazione attraverso il rapporto fra le velocità della reazione diretta di ossidazione del  $V^{2+}$  e di quella inversa di riduzione del  $V^{3+}$ . La prevalenza di una delle due reazioni sull'altra determina per l'appunto la cinetica della reazione ed è influenzata dalle concentrazioni dei reagenti oltre che dai potenziali.

$a$  è l'area specifica attiva dell'elettrodo, dunque la superficie su cui avvengono le reazioni, tanto maggiore quanto più l'elettrodo è poroso.

$k_A$  è la costante standard della velocità della reazione anodica che misura l'attività cinetica della reazione di ossidazione eq. (4.2): maggiore è il suo valore più rapido sarà il raggiungimento dell'equilibrio.

$\alpha_A$  è il coefficiente di trasferimento di carica, misura la simmetria della barriera energetica esistente fra la reazione diretta e quella inversa. La scelta di due valori complementari a 1 per i coefficienti della reazione diretta e di quella inversa deriva dall'ipotesi che per entrambe le reazioni lo stadio limitante della velocità sia lo stesso [32].

Il termine  $(E_A - E_A^{0'})$  è la differenza fra il potenziale dell'anodo ed il potenziale standard di equilibrio della reazione di ossidazione anodica.

Il potenziale dell'anodo è dato dalla differenza fra il potenziale della fase solida e il potenziale della fase liquida:

$$E_A = \phi_s^A - \phi_l^A \quad (4.25)$$

Infine  $c_i^s$  sono le concentrazioni superficiali degli ioni vanadio, pertanto in questa equazione, a differenza delle altre riportate fin'ora, compare la concentrazione delle specie sulla superficie dell'elettrodo poroso.

Quest'ultima può essere espressa in termini della concentrazione bulk tenendo conto della già citata resistenza alla diffusione: in stato stazionario la velocità del trasporto di massa per diffusione è uguale alla velocità della reazione elettrochimica sulla superficie. Sarà quindi sufficiente risolvere le seguenti equazioni:

$$\frac{FD_{V^{2+}}}{r_p} (c_{V^{2+}} - c_{V^{2+}}^s) = k_A F \left\{ c_{V^{2+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{3+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.26)$$

$$\frac{FD_{V^{3+}}}{r_p}(c_{V^{3+}} - c_{V^{3+}}^s) = -k_A F \left\{ c_{V^{2+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{3+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.27)$$

dove  $r_p$  è il raggio medio dei pori dell'elettrodo e rappresenta la lunghezza media del percorso diffusivo.

Dopo una serie di passaggi algebrici si ottengono pertanto le espressioni per le concentrazioni superficiali da sostituire nell'eq. (4.24):

$$c_{V^{2+}}^s = \frac{c_{V^{2+}} + k_A \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] \left( \frac{r_p c_{V^{2+}}}{D_{V^{3+}}} + \frac{r_p c_{V^{3+}}}{D_{V^{2+}}} \right)}{1 + \frac{r_p k_A}{D_{V^{2+}}} \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] + \frac{r_p k_A}{D_{V^{3+}}} \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right]} \quad (4.28)$$

$$c_{V^{3+}}^s = \frac{c_{V^{3+}} + k_A \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] \left( \frac{r_p c_{V^{2+}}}{D_{V^{3+}}} + \frac{r_p c_{V^{3+}}}{D_{V^{2+}}} \right)}{1 + \frac{r_p k_A}{D_{V^{2+}}} \exp \left[ \frac{\alpha_A F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right] + \frac{r_p k_A}{D_{V^{3+}}} \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_A) F (E_A - E_A^{0'})}{RT} \right]} \quad (4.29)$$

Si ricorda infine che la scelta della formulazione corrente-potenziale per l'equazione di Butler-Volmer non richiede la definizione delle perdite attraverso un sovrapotenziale.

## 4.2.2 Membrana

La membrana è il componente che svolge il ruolo di isolante elettrico e conduttore ionico. Come descritto nella sezione 1.5.2 le più utilizzate per le *VRFB* sono in Nafion, polimeri con uno scheletro di tetrafluoroetilene su cui sono inseriti gruppi perfluorovinilici che terminano in gruppi solfonici. Mentre lo scopo della struttura in teflon è conferire un'adeguata resistenza meccanica e termica, il vero componente critico sono i gruppi solfonici, ai quali è affidata la conducibilità protonica. I protoni infatti si legano al gruppo  $\text{SO}_3^-$  e, in presenza di un gradiente di potenziale, si spostano lungo la membrana da un gruppo solfonico all'altro. È dunque la loro concentrazione a limitarne il

trasporto ionico e se essa risultasse sufficientemente elevata la membrana si comporterebbe come un elettrolita liquido [11].

In questo modello si è deciso di non considerare il fenomeno della cross-contaminazione, pertanto il numero delle equazioni considerate nel dominio della membrana è notevolmente ridotto. L'ipotesi di selettività infinita della membrana è coerente con la scelta di trascurare l'attraversamento della membrana da parte di tutte le specie chimiche diverse dai protoni.

Naturalmente l'assenza di reazioni modifica l'equazione di conservazione della massa, che risulta:

$$\nabla \cdot \vec{N}_{H^+} = 0 \quad (4.30)$$

il flusso di protoni è pertanto costante nella membrana.

Si considera inoltre la condizione di elettro-neutralità della membrana

$$z_f c_f + z_{H^+} c_{H^+} = 0 \quad (4.31)$$

dove  $z_f$  è la valenza dei gruppi solfonici, e  $c_f$  la loro concentrazione fissa. Questa equazione impone la costanza della concentrazione dei protoni all'interno della membrana. Tutto ciò è coerente con la possibilità di considerare la membrana come un elettrolita liquido nel caso la concentrazione di gruppi solfonici sia sufficientemente elevata.

Nella membrana esiste solo la corrente ionica e, data la presenza dei soli protoni, il principio di conservazione della carica fornisce un legame diretto tra corrente e flusso di protoni:

$$\vec{j}_l = F z_{H^+} \vec{N}_{H^+} = F \vec{N}_{H^+} \quad (4.32)$$

quest'ultimo esplica il limite che la concentrazione di gruppi solfonici nella membrana esercita sulle prestazioni della batteria.

L'eq. (4.32) descrive inoltre la costanza della corrente ionica, che ha infatti derivata nulla:

$$\nabla \cdot \vec{j}_l = \nabla \cdot \vec{N}_{H^+} = 0 \quad (4.33)$$

Infine considerando la costanza della concentrazione dei protoni e sostituendo nell'eq. (4.32) l'equazione del trasporto si può descrivere la relazione corrente-potenziale attraverso la legge di Ohm.

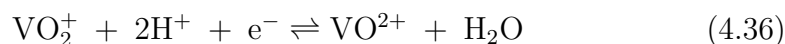
$$\vec{j}_l = -\sigma_m \nabla \phi_l \quad (4.34)$$

in cui:

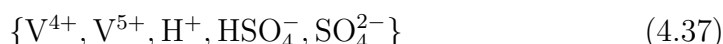
$$\sigma_m = \frac{F^2}{RT} z_i^2 D_{H^+}^{eff} c_{H^+} \quad (4.35)$$

### 4.2.3 Catodo

La formulazione delle equazioni elettrochimiche del catodo è analoga a quella precedentemente esposta per l'anodo, a differenza degli ioni vanadio coinvolti. In questo caso la reazione considerata è:



e la fase liquida è formata dalle seguenti specie:



Le equazioni del trasporto e di conservazione della massa assumono le stesse forme descritte per l'anodo, così come le definizioni dei termini di sorgente delle reazioni. Per la reazione elettrochimica in eq. (4.36) il numero degli elettroni trasmessi è unitario, così come i coefficienti stechiometrici degli ioni di vanadio ma in questo caso sono coinvolti anche i protoni e l'acqua. Il coinvolgimento dell'acqua, nell'ipotesi di soluzione diluita, è però di influenza trascurabile.

In tabella 4.2 si riassumono i termini di sorgente per le specie dell'elettrolita catodico durante la fase di scarica della batteria.

Termine di sorgente	Espressione
$R_{\text{V}^{4+}}$	$i/F$
$R_{\text{V}^{5+}}$	$-i/F$
$R_{\text{H}^+}$	$-2i/F - R_d$
$R_{\text{HSO}_4^-}$	$R_d$
$R_{\text{SO}_4^{2-}}$	$-R_d$

**Tabella 4.2** – Termini di sorgente per la fase liquida al catodo.

L'equazione di conservazione della carica impone la relazione fra densità di corrente elettronica, ionica e volumetrica. Nella fase liquida la densità di corrente è determinata dal flusso volumetrico netto e si sfrutta la conservazione della massa per relazionarla alle reazioni elettrochimiche. Il gradiente del potenziale ionico è espresso attraverso la combinazione lineare dei flussi espressi attraverso la Nernst-Planck.

Passando alla fase solida invece la densità di corrente elettronica segue la legge di Ohm.

La cinetica della reazione reversibile eq. (4.36) è descritta anche in questo caso attraverso la formulazione di Butler-Volmer.

L'ipotesi di reazione in singolo stadio e con il trasferimento di un solo elettrone

può essere estesa anche alla reazione catodica in cui il trasferimento di elettroni tra gli ioni vanadio è lo stadio limitante per la cinetica della reazione.

Ricordando che la reazione avviene sulla superficie dell'elettrodo si utilizzano le concentrazioni superficiali dei reagenti, mentre le concentrazioni bulk determinano il potenziale di equilibrio della reazione attraverso l'equazione di Nernst.

$$E_C^0 = E_C^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c_{V^{5+}} c_{H^+}^2}{c_{V^{4+}}} \right) \quad (4.38)$$

Dove  $E_C^{0'}$  è il potenziale standard di equilibrio della reazione, mentre  $c_{V^{4+}}$  e  $c_{V^{5+}}$  sono le attività degli ioni vanadio approssimati con i valori di concentrazione bulk, e  $c_{H^+}$  è l'attività dei protoni. Per i protoni non è necessario fare una distinzione fra concentrazione superficiale e bulk perché il loro coefficiente di diffusione è di molto superiore rispetto a quello delle altre specie e sono presenti in sufficiente abbondanza da non risultare i reagenti limitanti. Si ricorda infine che il coinvolgimento dell'acqua è trascurato proprio per la già citata ipotesi di soluzione diluita.

La formulazione delle equazioni cinetiche è del tipo corrente-potenziali e non si verifica la necessità di introdurre la legge di Nernst [32].

$$i = ak_C F \left\{ c_{V^{4+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{5+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.39)$$

L'eq. (4.39) descrive lo stato di avanzamento della reazione attraverso il rapporto fra le velocità della reazione diretta di ossidazione del  $V^{4+}$  e di quella inversa di riduzione del  $V^{5+}$ , opposta all'eq. (4.36) e formalmente coerente con l'eq. (4.2).

$k_C$  è la costante standard della velocità delle reazione catodica.

$\alpha_C$  è il coefficiente di trasferimento di carica della reazione catodica. Anche in questo caso si è assunto che per la reazione diretta e per quella inversa lo stadio limitante della velocità non cambi, pertanto la somma dei rispettivi coefficienti è 1.

$(E_C - E_C^{0'})$  è la differenza fra il potenziale del catodo ed il potenziale standard di equilibrio della reazione di ossidazione catodica.

Il potenziale del catodo è dato dalla differenza fra il potenziale della fase solida e il potenziale della fase liquida:

$$E_C = \phi_s^C - \phi_l^C \quad (4.40)$$

$c_i^s$  infine sono le concentrazioni superficiali degli ioni vanadio.

Queste ultime possono essere espresse in termini della concentrazione bulk tenendo conto della resistenza alla diffusione: in stato stazionario la velocità

di del trasporto di massa per diffusione è uguale alla velocità della reazione elettrochimica sulla superficie:

$$\frac{FD_{V^{4+}}}{r_p} (c_{V^{4+}} - c_{V^{4+}}^s) = k_C F \left\{ c_{V^{4+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{5+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.41)$$

$$\frac{FD_{V^{5+}}}{r_p} (c_{V^{5+}} - c_{V^{5+}}^s) = -k_C F \left\{ c_{V^{4+}}^s \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] - c_{V^{5+}}^s \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] \right\} \quad (4.42)$$

dove  $r_p$  è il raggio medio dei pori dell'elettrodo, lunghezza del percorso diffusivo.

La risoluzione algebrica delle equazioni fornisce le espressioni per le concentrazioni superficiali da sostituire nell'eq. (4.39):

$$c_{V^{4+}}^s = \frac{c_{V^{4+}} + k_C \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] \left( \frac{r_p c_{V^{4+}}}{D_{V^{5+}}} + \frac{r_p c_{V^{5+}}}{D_{V^{4+}}} \right)}{1 + \frac{r_p k_C}{D_{V^{4+}}} \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] + \frac{r_p k_C}{D_{V^{3+}}} \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right]} \quad (4.43)$$

$$c_{V^{5+}}^s = \frac{c_{V^{5+}} + k_C \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] \left( \frac{r_p c_{V^{4+}}}{D_{V^{5+}}} + \frac{r_p c_{V^{5+}}}{D_{V^{4+}}} \right)}{1 + \frac{r_p k_C}{D_{V^{4+}}} \exp \left[ \frac{\alpha_C F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right] + \frac{r_p k_C}{D_{V^{5+}}} \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha_C) F (E_C - E_C^{0'})}{RT} \right]} \quad (4.44)$$

Come per l'altro elettrodo non si rende necessario definire le perdite attraverso un sovrapotenziale.

La tensione ai capi della cella elettrochimica può essere infine definita sulla base della differenza tra i potenziali della fase solida nei due elettrodi:

$$\Delta V_{cella} = \phi_s^C - \phi_s^A \quad (4.45)$$

#### 4.2.4 Condizioni al contorno

Si elencano dapprima le condizioni al contorno per i domini dei due elettrodi, analoghe fra loro e speculari.

Le soluzioni sono inviate agli elettrodi con la composizione dei serbatoi, pertanto si impongono i valori di concentrazione alle interfacce elettrodi-alimentazione per tutte le specie ad eccezione dell' $\text{SO}_4^{2-}$ . Per quest'ultimo la concentrazione deriva dalla condizione di elettro-neutralità:

$$\begin{aligned} c_i(x=0) &= c_i^* & c_{\text{SO}_4^{2-}}(x=0) &= -\frac{\sum_n z_n c_n}{z_{\text{SO}_4^{2-}}} \\ c_i(x=x_3) &= c_i^* & c_{\text{SO}_4^{2-}}(x=x_3) &= -\frac{\sum_n z_n c_n}{z_{\text{SO}_4^{2-}}} \end{aligned}$$

Data la conservazione della carica alle stesse interfacce anche la densità di corrente sarà nulla:

$$\begin{aligned} j_l(x=0) &= 0 \\ j_l(x=x_3) &= 0 \end{aligned}$$

La selettività della membrana impone invece l'annullamento dei flussi all'interfaccia elettrodo-membrana per tutte le specie ad eccezione dei protoni. Il flusso dei protoni sarà infatti vincolato al valore della densità di corrente secondo l'eq. (4.32):

$$\begin{aligned} N_i(x=x_1^-) &= 0 & N_{\text{H}^+}(x=x_1^-) &= \frac{j_l(x=x_1^-)}{F} \\ N_i(x=x_2^+) &= 0 & N_{\text{H}^+}(x=x_2^+) &= \frac{j_l(x=x_2^+)}{F} \end{aligned}$$

Per quanto riguarda i potenziali si può scegliere di ancorare il potenziale del solido ad un valore arbitrario, mentre si impone la continuità del potenziale nel liquido all'interfaccia elettrodo membrana. Si è scelto di imporre l'annullamento del potenziale elettronico all'interfaccia anodo-collettore, in questo modo il valore assunto all'estremo opposto della batteria fornirà in modo immediato la tensione ai suoi capi. La continuità del potenziale ionico è dunque imposta all'interfaccia catodo-membrana:

$$\phi_s(x=0) = 0 \quad \phi_l(x=x_2^+) = \phi_l(x=x_2^-)$$

L'ultimo grado di libertà è infine saturato imponendo il valore di corrente ionica all'interfaccia elettrodo-membrana, scelta che equivale a simulare l'esercizio galvanostatico della batteria:

$$j_l(x=x_1^-) = j_l(x=x_2^+) = j_l^*$$



Un'alternativa per simularne l'esercizio potenziostatico è l'adozione di condizioni sui potenziali speculari a quelle sopracitate. Ciò significherebbe assegnare al potenziale elettronico sull'interfaccia catodo-collettore il valore di tensione della batteria, e ancorare con un nuovo valore arbitrario il potenziale ionico all'anodo. Tale scelta risulterebbe più vincolante per i valori dei potenziali, pertanto si è scelto l'approccio con imposizione della densità di corrente.

Peraltro questo tipo di condizioni non vincolano esclusivamente alla simulazione galvanostatica, in quanto per la validazione con i dati sperimentali è stata adottata una simulazione potenziostatica con l'aggiunta di un ciclo iterativo analogo a quello descritto in sezione 4.3.1.

Le condizioni per la membrana sono ridotte dalle ipotesi assunte e consistono nella continuità della corrente e del potenziale ionico.

La continuità della corrente ionica richiede che il suo valore nella membrana sia lo stesso assunto all'interfaccia con l'anodo (o con il catodo):

$$j_l(x = x_1^+) = j_l(x = x_1^-) = j_l^*$$

Allo stesso modo si impone la continuità del potenziale della fase liquida all'interfaccia membrana-anodo:

$$\phi_l(x = x_1^+) = \phi_l(x = x_1^-)$$

la continuità all'altra interfaccia è già sfruttata come condizione per il potenziale ionico nel dominio catodico.

Infine, nel caso si vogliano osservare i profili di concentrazione e di flusso dei protoni, è sufficiente aggiungere le condizioni di continuità per il flusso e di elettro-neutralità della membrana nel rispetto della concentrazione di cariche fisse:

$$c_{H^+}(x = x_1^+) = c_{H^+}(x = x_2^-) = c_f$$

$$\vec{N}_{H^+}(x = x_1^+) = \vec{N}_{H^+}(x = x_1^-) = \frac{j_l^*}{F}$$

In tabella 4.3 sono riassunte le equazioni utilizzate nei diversi domini, mentre in tabella 4.4 si sono schematizzate le condizioni al contorno imposte.

Per quanto riguarda i valori dei parametri elencati e delle condizioni al contorno, essi sono descritti nella sezione 5.1, relativa alla validazione del modello, in tabella 5.1.

Elettrodi	Membrana
$\nabla \cdot \vec{N}_i = -R_i$	$\nabla \cdot \vec{N}_{H^+} = 0$
$\vec{N}_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i \frac{D_i^{eff}}{RT} c_i F \nabla \phi_l$	$\vec{N}_{H^+} = -z_{H^+} \frac{D_{H^+}^{eff}}{RT} c_{H^+} F \nabla \phi_l$
$\vec{j}_l = F \sum_i z_i \vec{N}_i$	$\vec{j}_l = F \vec{N}_{H^+}$
$\nabla j_l = i$	-
$\nabla \phi_l = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i (z_i \vec{N}_i / D_i^{eff})}{\sum_i z_i^2 c_i}$	$\nabla \phi_l = -\frac{\vec{j}_l}{\sigma_m}$
$\vec{j}_s = \sigma_s^{eff} \nabla \phi_s$	-
$\sum_i z_i c_i = 0$	$z_f c_f + z_{H^+} c_{H^+} = 0$

**Tabella 4.3** – Riassunto delle equazioni utilizzate nel modello 1D.

Anodo	Membrana	Catodo
$N_i(x = x_1^-) = 0$	-	$N_i(x = x_2^+) = 0$
$N_{H^+}(x = x_1^-) = \frac{j_l^*}{F}$	$N_{H^+}(x = x_1^+) = N_{H^+}(x = x_1^-)$	$N_{H^+}(x = x_2^+) = \frac{j_l^*}{F}$
$c_i(x = 0) = c_i^*$	$c_{H^+}(x = x_1^+) = c_f$	$c_i(x = x_3) = c_i^*$
$c_{SO_4^{2-}}(x = 0) = -\frac{\sum_n z_n c_n}{z_{SO_4^{2-}}}$	-	$c_{SO_4^{2-}}(x = x_3) = -\frac{\sum_n z_n c_n}{z_{SO_4^{2-}}}$
$j_l(x = 0) = 0$	-	$j_l(x = x_3) = 0$
$j_l(x = x_1^-) = j_l^*$	$j_l(x = x_1^+) = j_l(x = x_1^-) = j_l^*$	$j_l(x = x_2^+) = j_l^*$
$\phi_s(x = 0) = 0$	$\phi_l(x = x_1^+) = \phi_l(x = x_1^-)$	$\phi_l(x = x_2^+) = \phi_l(x = x_2^-)$

**Tabella 4.4** – Riepilogo delle condizioni al contorno utilizzate nel modello.

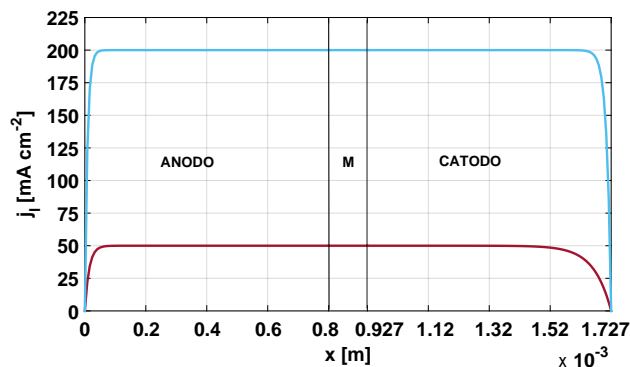
## 4.2.5 Risultati

Uno dei principali benefici dello sviluppo di un modello fisico della batteria è la sua capacità di prevedere i profili di concentrazione, potenziali e densità di corrente. Tali grandezze sono estremamente difficili da rilevare sperimentalmente, pertanto anche le informazioni fornite da un modello così semplificato hanno un elevato valore. Si può quindi dire che la forza del modello non risiede solo nella sua capacità di determinare le prestazioni del sistema fisico simulato, ma nel facilitare l'individuazione delle condizioni operative più favorevoli per le prestazioni e per la vita utile della batteria.

Si procede ad osservare i profili delle grandezze di interesse attraverso gli elettrodi e la membrana, risultanti dall'implementazione del modello. I valori utilizzati per i parametri sono elencati in tabella 5.1.

Rispetto a tali valori si è scelto uno spessore di elettrodo ridotto, pari a 0.8 mm per rendere visibili in modo più immediato le variazioni delle grandezze, che si

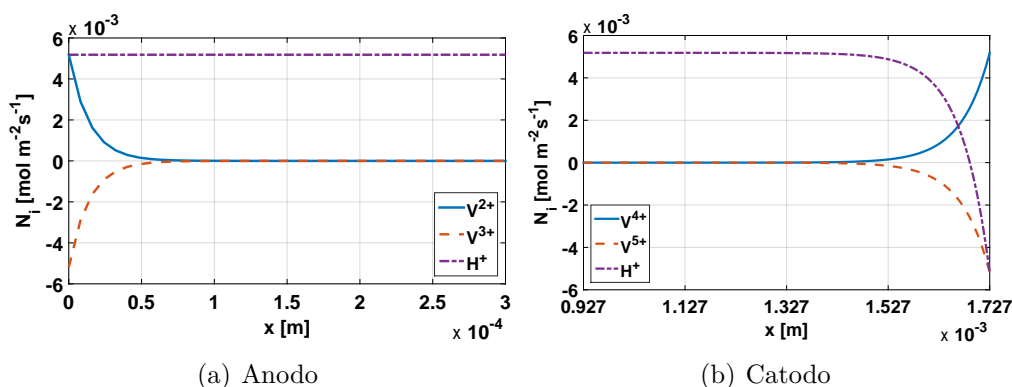
esauriscono in uno spessore limitato al confine con il canale di alimentazione. Si riportano in fig. 4.2 dapprima i profili delle densità di corrente attraverso la *MEA*.



**Figura 4.2** – Profili di densità di corrente ionica attraverso la *MEA*:  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 1 M, SOC 90%.

Nel rispetto delle condizioni al contorno esse risultano nulle agli estremi degli elettrodi, mentre sono continue alle interfacce con la membrana.

Si sono scelti due distinti valori di densità di corrente: uno ridotto pari a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  ed uno più elevato di  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ . In entrambi i casi si nota la differenza tra i profili attraverso l'anodo e quelli attraverso il catodo, causati dalla differenza di diffusività degli ioni nei due elettrodi. Nel passaggio da bassa ad alta corrente si nota poi che i profili mostrano variazioni più marcate con gradienti piuttosto ripidi. Come previsto, il profilo attraverso la membrana è costante.

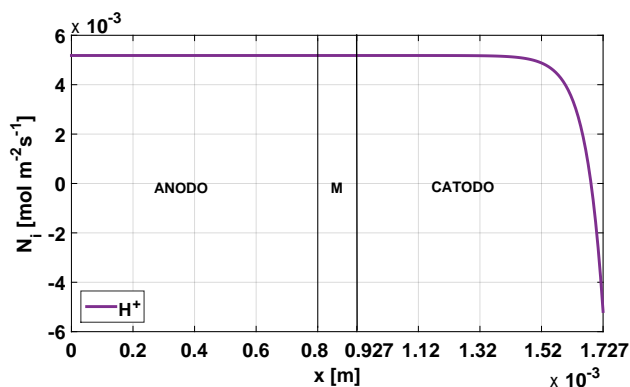


**Figura 4.3** – Profili di flusso dei reagenti attraverso gli elettrodi,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Si riportano dunque in fig. 4.3 i flussi lungo lo spessore di anodo e catodo delle specie attive per il caso a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Nell'anodo il flusso di  $V^{2+}$  ha segno positivo in quanto il suo verso è concorde alla direzione di riferimento positiva, di conseguenza il flusso di  $V^{3+}$ , negativo, ha il verso opposto. Lo stesso principio vale per i flussi al catodo: quello di  $V^{4+}$  è positivo perchè concorde con l'asse delle  $x$  ed uscente dallo spessore dell'elettrodo, mentre quello di  $V^{5+}$  negativo e diretto verso la membrana. Si nota poi come all'anodo il flusso di protoni sia costante e positivo, mentre al catodo risulti decrescente e abbia una variazione di segno, cioè è coerente con il consumo di protoni durante la reazione catodica, che determina per l'appunto l'attraversamento della membrana da parte dei protoni.

In fig. 4.4 si può invece constatare la continuità del flusso dei protoni dall'anodo al catodo.

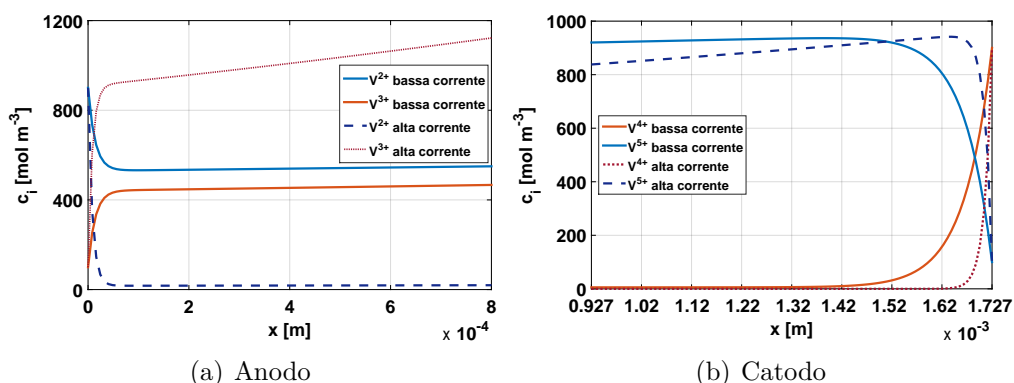


**Figura 4.4** – Profili di flusso dei protoni attraverso la MEA,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Coerentemente con quanto prevedibile dai flussi, le concentrazioni delle specie reagenti vedono una diminuzione rispetto al valore di alimentazione per il  $V^{2+}$  e per il  $V^{5+}$ , ed un incremento per il  $V^{3+}$  e per il  $V^{4+}$  come riportato in fig. 4.5. Si ricorda tuttavia che sul flusso non influisce solo il gradiente di concentrazione ma anche il gradiente del potenziale ionico, pertanto l'osservazione dei profili precedenti non è sufficiente per prevedere l'andamento delle concentrazioni. Per evidenziare questo aspetto si sono rappresentate le concentrazioni degli ioni vanadio per entrambi i valori di corrente presi in considerazione.

Per entrambe le soluzioni è stata ipotizzata una concentrazione del vanadio 1 M in acido 5 M ed uno stato di carica del 90%.

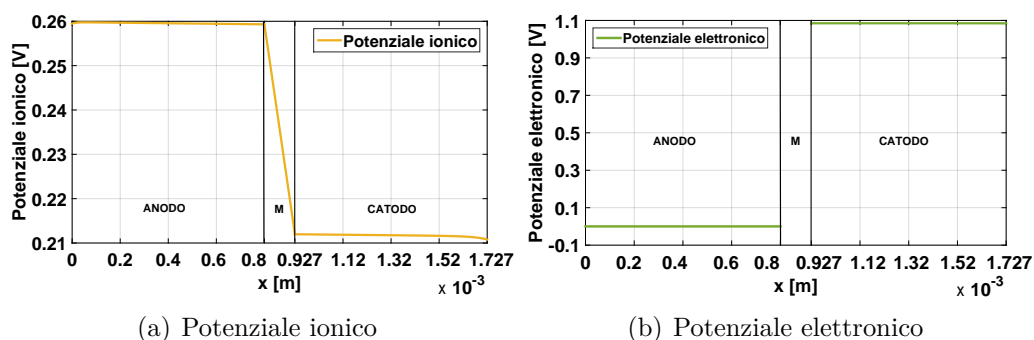
Si può notare come a basse correnti l'effetto della migrazione influenzi il profilo di concentrazione del  $V^{2+}$ , determinandone la crescita dopo un iniziale tratto



**Figura 4.5** – Profili di concentrazione dei reagenti attraverso gli elettrodi a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  e a  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

decescente; questo effetto si fa decisamente meno evidente ad alta corrente. Una tendenza opposta è invece osservabile al catodo, dove a bassa corrente i profili di concentrazione appaiono totalmente coerenti con i flussi di fig. 4.3, mentre ad alta corrente si assiste alla diminuzione della concentrazione del  $V^{4+}$  lungo lo spessore dell'elettrodo, dopo un iniziale tratto crescente.

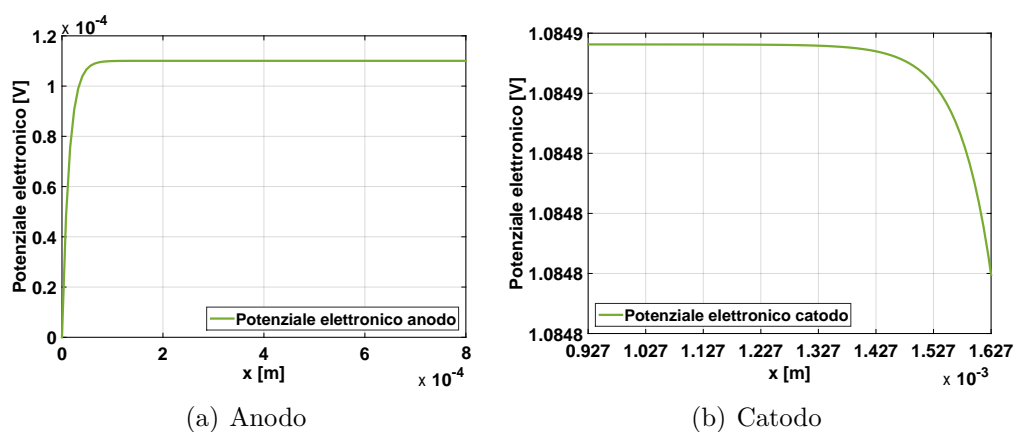
Da ultimo si evidenzia come nel comparto catodico avvenga una variazione di concentrazione ben più marcata rispetto al comparto anodico, specialmente alle basse correnti. Su questa differenza influiscono le diverse cinetiche delle due reazioni, fra le quali la più favorita è l'ossidazione del  $V^{2+}$  all'anodo. Infine si propongono i profili dei potenziali, quello ionico decrescente lungo la *MEA* a guidare il percorso dei protoni attraverso la membrana, e quello elettronico crescente da anodo a catodo a determinare la tensione ai capi della batteria.



**Figura 4.6** – Profili dei potenziali attraverso la *MEA*,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

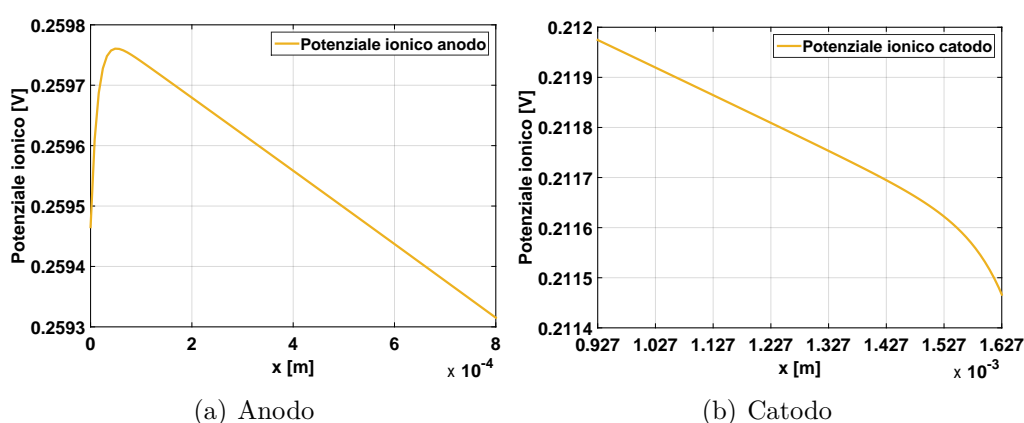
Si può notare come per il potenziale della fase solida la variazione sia maggiore da un elettrodo all'altro ma minore all'interno del singolo elettrodo rispetto a quanto accade per il potenziale del liquido.

Per apprezzare le variazioni negli elettrodi se ne riportano i profili singoli: per quanto riguarda il potenziale elettronico esso è crescente lungo l'anodo e decrescente lungo il catodo.



**Figura 4.7** – Profili del potenziale della fase solida attraverso gli elettrodi,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Considerando il potenziale della fase liquida invece la sua prevedibilità è complicata dalla compresenza dei flussi diffusivi degli ioni negli elettroliti, pertanto, mentre nella membrana esso segue fedelmente la legge di Ohm come visibile il fig. 4.6(a), nei due elettrodi si osserva un profilo differente:

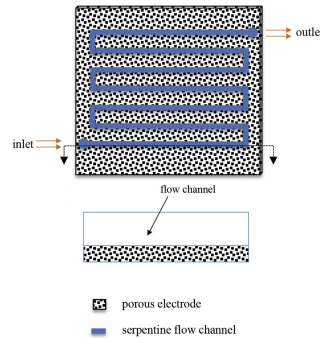


**Figura 4.8** – Profili del potenziale della fase liquida attraverso gli elettrodi,  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Le differenze di profili fra anodo e catodo sono determinate dalle diverse diffusività e valenza delle specie cariche che si fluiscono ai due elettrodi e dalle differenti cinetiche.

### 4.3 Sviluppo di un modello 1D + 1D

Il modello appena descritto è stato esteso ad una seconda dimensione. Per mantenere il sistema di calcolo snello si è deciso di non passare ad un sistema 2D, bensì si è preferito studiare il percorso degli elettroliti lungo la canalina, sviluppando così un modello 1D+1D.



**Figura 4.9** – Schema di distribuzione del flusso a canalina [33].

L'ipotesi di base è che non siano più trascurabili le variazioni delle grandezze lungo la direzione in cui si sviluppa il flusso delle soluzioni: le reazioni che avvengono nell'elettrodo impoveriscono gradualmente il flusso di reagenti, e lungo il percorso si sperimentano quindi gradienti di concentrazione.

In fig. 4.9 si può osservare lo schema di distribuzione a singola canalina, del tutto analogo a quello a doppia canalina utilizzato nelle prove sperimentali ma di più immediata descrizione.

In questa versione del modello si fa ricorso al modello 1D per la risoluzione di tratti di spessore infinitesimo di *MEA*; questi ultimi si susseguono lungo la canalina, che fornisce loro le condizioni al contorno. La canalina è considerata completamente linearizzata e si trascurano le variazioni delle grandezze di interesse in ogni sua sezione, perciò è anch'essa monodimensionale, secondo la formulazione 1D+1D.

Di seguito si descriverà la modellazione del canale di distribuzione che, come detto, si affianca al modello 1D già esposto dettagliatamente.

### 4.3.1 Canale di distribuzione

Lo scopo dell'estensione del modello a considerare il canale di distribuzione è, come anticipato, l'indagine dell'effetto sul flusso di elettrolita delle reazioni che hanno luogo negli elettrodi.

La direzione caratteristica della canalina linearizzata è la coordinata  $y$  visibile in fig. 4.1; lungo tale direzione si susseguirà lo studio di spessori infinitesimi di *MEA*, e si analizzeranno gli scambi tra gli elettrodi e la canalina.

La principale differenza introdotta dalla nuova dimensione considerata è la presenza di una velocità: mentre lungo lo spessore degli elettrodi era trascurabile la componente convettiva, lungo il canale di distribuzione essa costituisce l'unico contributo del flusso. Lungo la canalina non esiste infatti un campo di potenziale, quindi il flusso non avrà contributo migrativo, infine la componente diffusiva è trascurabile rispetto a quella convettiva. Questa estensione del modello permetterà pertanto di apprezzare l'effetto della variazione della portata.

Tutte ipotesi elencate per il modello 1D continuano ad essere valide ad eccezione della monodimensionalità del problema. Si aggiungono la costanza della velocità lungo la canalina e la sua linearizzazione.

Si passa ora ad analizzare le equazioni che descrivono la canalina.

La variazione del flusso di ogni specie nella direzione  $y$  corrisponde esattamente al flusso entrante o uscente dagli elettrodi lungo la direzione  $x$ , risultato del calcolo 1D. Ricordando che l'unica componente di flusso lungo la canalina è quella convettiva, la conservazione della massa lungo la canalina assumerà quindi la forma:

$$h^2 \partial (\vec{v} c_i) = \vec{N}_i 2h \partial y \quad (4.46)$$

Dove  $\vec{v}$  è la velocità del flusso lungo la canalina, considerabile costante,  $c_i$  è la concentrazione di ogni specie nella sezione di canalina e  $h^2$  è per l'appunto la sezione della canalina, quadrata e di lato  $h$ . Il termine  $\vec{N}_i$  è invece il flusso della specie  $i$ -esima all'interfaccia elettrodo-canale, ed il suo valore deriva dalla risoluzione del modello 1D della *MEA*, per il quale le concentrazioni  $c_i$  costituiscono le condizioni al contorno. Si può osservare in fig. 4.9 che lo spessore della sezione di canalina è uguale alla distanza fra due tratti di canalina contigui, pertanto nel secondo termine dell'equazione il prodotto  $2h \partial y$  descrive l'area di elettrodo influenzata da ogni tratto di canalina di lunghezza  $\partial y$ .

Data l'ipotesi velocità costante, la sua variazione lungo  $y$  sarà nulla e poiché l'unica direzione considerata relativamente al canale di distribuzione è proprio



l'asse  $y$ , l'eq. (4.46) può essere riscritta nella forma:

$$\nabla c_i = \frac{\vec{N}_i}{\vec{v} h/2} \quad (4.47)$$

Si risolverà dunque l'eq. (4.47) per tutte le specie sia per il lato anodico che per il lato catodico.

L'ultima equazione necessaria deve vincolare l'intero sistema a riprodurre le condizioni operative imposte, e poiché la densità di corrente varia lungo la canalina per effetto dei profili di concentrazione, è necessario imporre una condizione sulla tensione, che si deve mantenere costante su ogni elemento di *MEA*. Questa scelta coincide con la simulazione dell'esercizio potenziostatico della batteria ed è esplicativa anche del metodo utilizzato per simulare il funzionamento potenziostatico per il caso 1D.

L'imposizione del potenziale non modifica in alcun modo il modello *MEA* 1D presentato nella sezione 4.2, il quale continua a richiedere un valore di densità di corrente per completare le condizioni al contorno. Tuttavia la densità di corrente diviene la variabile di un sistema di equazioni differenziali ordinarie che può essere risolto iterativamente affinché sia soddisfatta l'equazione:

$$\Delta V_{cella} = \phi_s^C - \phi_s^A \quad (4.48)$$

Dove  $\Delta V_{cella}$  è la tensione che si impone ai capi della batteria, mentre  $\phi_s^C$  e  $\phi_s^A$  sono i potenziali della fase solida rispettivamente del catodo e dell'anodo, forniti dalla risoluzione del modello 1D insieme ai flussi delle specie chimiche in ogni tratto infinitesimo della canalina.

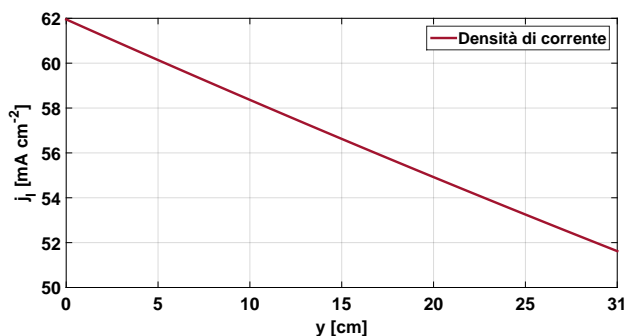
### 4.3.2 Risultati

L'arricchimento fornito dal modello 1D+1D non consiste soltanto nella possibilità di analizzare i profili attraverso la *MEA* a diverse quote lungo la canalina, ma anche nell'opportunità di apprezzare i profili di concentrazione proprio nella direzione del flusso nel canale di distribuzione.

Si osservano pertanto le variazioni delle grandezze di interesse lungo la direzione caratteristica della seconda dimensione introdotta; poiché la velocità del flusso è ipotizzata costante rimangono da indagare le concentrazioni dei reagenti e le densità di corrente ionica.

Ci si aspetta di osservare variazioni tanto più significative quanto minore sarà la portata di elettroliti inviata nei due canali di alimentazione, pertanto i primi risultati esposti sono relativi ad una simulazione che sfrutta gli stessi parametri utilizzati nella sezione 4.2.5, con l'aggiunta di una portata di elettroliti pari a  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

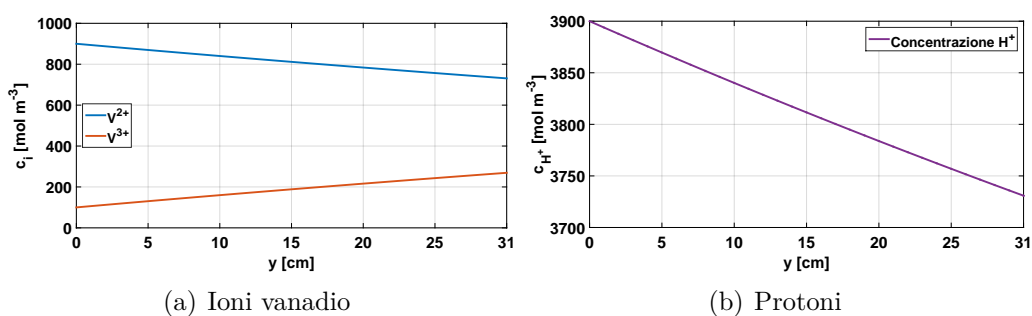
Per prima cosa si può osservare in fig. 4.10 come lungo il percorso degli elettroliti si riduca notevolmente la densità di corrente ionica.



**Figura 4.10** – Profilo di densità di corrente ionica lungo il canale di distribuzione,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Lungo il percorso nella canalina gli elettroliti si impoveriscono progressivamente di reagenti, ciò si traduce in una riduzione del flusso di ioni verso gli elettrodi e quindi della corrente ionica.

Coerentemente con l'andamento appena osservato, lungo la canalina anodica in fig. 4.11 si assiste alla progressiva diminuzione della concentrazione di  $\text{V}^{2+}$  a favore dell'aumento della concentrazione di  $\text{V}^{3+}$ . Anche la concentrazione dei protoni registra una riduzione lungo il canale di distribuzione; essi non sono coinvolti in nessuna reazione all'anodo ma il loro flusso verso il catodo è essenziale per il completamento dell'ossidazione.

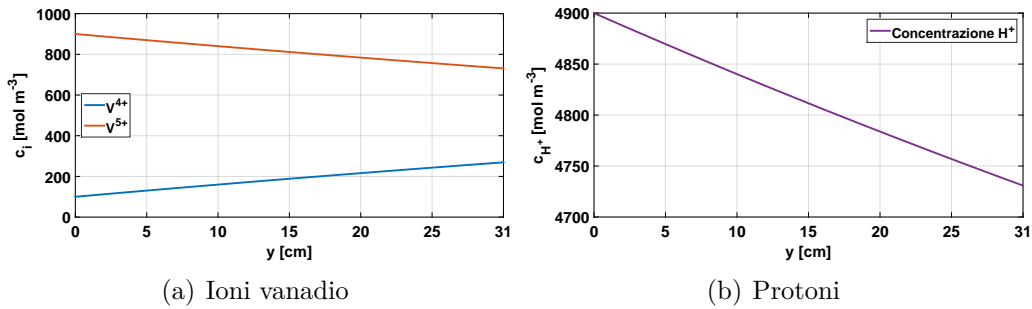


**Figura 4.11** – Profili di concentrazione dei reagenti lungo la canalina anodica,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Lungo il canale di distribuzione catodico i profili di concentrazione sono del tutto analoghi: alla riduzione del  $\text{V}^{2+}$  corrisponde in questo caso la diminuzione di concentrazione di  $\text{V}^{5+}$  mentre aumenta la concentrazione di  $\text{V}^{4+}$

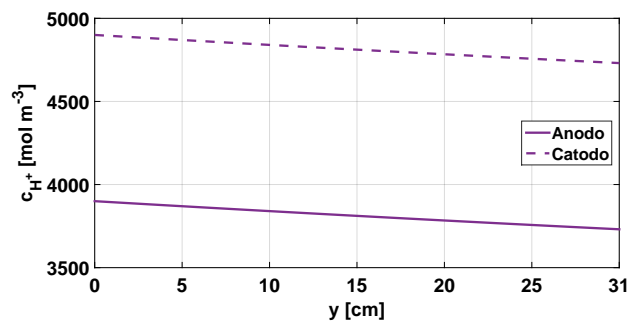
prodotto dalla reazione, come visibile in fig. 4.12.

L'uguaglianza dei profili appena osservati è dovuta alla scelta di ipotizzare i serbatoi come perfettamente bilanciati all'inizio della simulazione e alla stechiometria di entrambe le reazioni che per ogni elettrone scambiato coinvolgono un solo ione di vanadio per lato.



**Figura 4.12** – Profili di concentrazione dei reagenti lungo la canalina catodica, 1 mL min<sup>-1</sup>, 1 M, SOC 90%.

Anche i protoni, unica specie coinvolta nella stechiometria con coefficiente pari a 2, presentano lo stesso gradiente degli altri reagenti, questo perché nella reazione un protone è fornito dal flusso catodico, mentre l'altro proviene dall'anodo attraverso la membrana. L'uguaglianza fra i gradienti di concentrazione per i protoni e gli ioni vanadio non è apprezzabile a causa delle differenti scale dei grafici, ma in fig. 4.13 si può notare meglio la somiglianza fra i profili di concentrazione dei protoni nelle due canaline, la differenza dei valori è dovuta alle reazioni che avvengono nella preparazione delle soluzioni come descritto nella sezione 1.5.2.

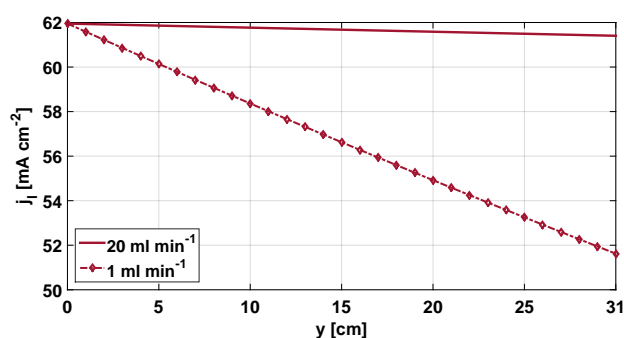


**Figura 4.13** – Profili di concentrazione dei protoni lungo i canali di distribuzione anodico e catodico, 1 mL min<sup>-1</sup>, 1 M, SOC 90%.

Per approfondire le differenze prodotte da una maggiore portata imposta

agli elettroliti, si confrontano i risultati appena mostrati con quelli forniti da una simulazione in tutto analoga alla precedente e con l'unica differenza nella portata, in questo caso di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . Un simile valore di portata, per soluzioni  $1 \text{ M}$ , implica concentrazioni dei reagenti ben superiori alla stechiometria delle reazioni, che quindi risentiranno in maniera molto meno marcata del consumo di reagenti. Per questo motivo lungo la canalina si prevedono gradienti decisamente meno ripidi.

Un primo confronto fra le densità di corrente conferma le aspettative.



**Figura 4.14** – Confronto fra i profili di densità di corrente a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e  $1 \text{ mL min}^{-1}$  lungo il canale di distribuzione,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

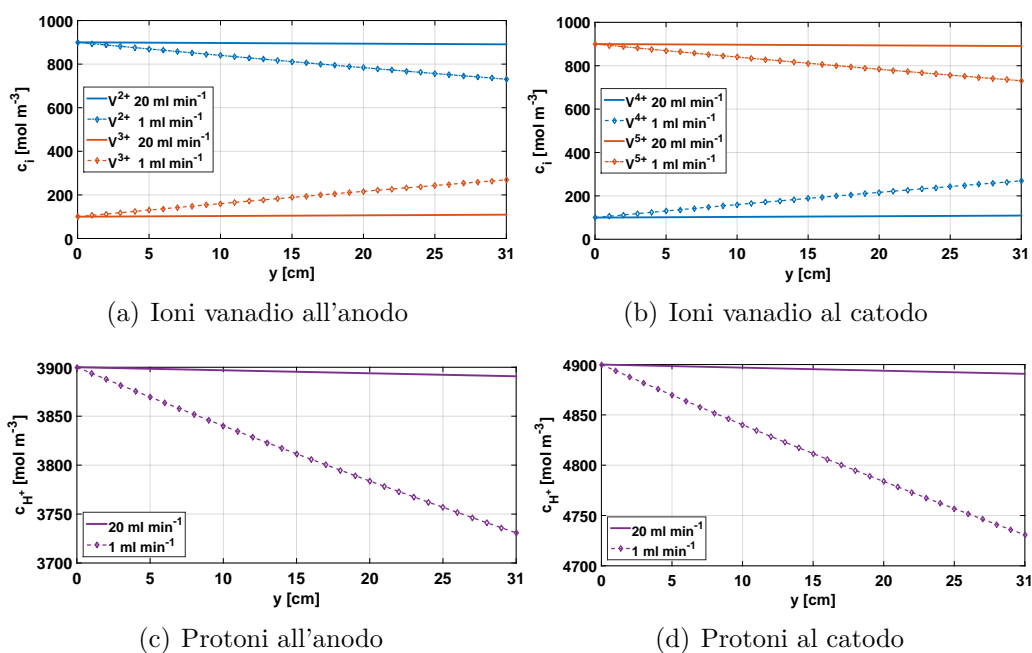
Si può osservare in fig. 4.14 come il valore iniziale sia coincidente per entrambe le simulazioni, ma il valore medio della densità di corrente per la portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$  sia nettamente maggiore rispetto al precedente. Questo spiega le migliori prestazioni ottenute dal funzionamento della batteria con portate piuttosto elevate.

La riduzione dei gradienti è del tutto analoga anche per le concentrazioni dei reagenti lungo le canaline, apprezzabili in fig. 4.15.

Si nota come alla portata maggiore le variazioni siano quasi trascurabili rispetto a quelle apprezzabili a portate ridotte.

L'estensione del modello da 1D a 1D+1D si conferma pertanto di marcato interesse soprattutto per indagare l'effetto delle variazioni lungo il percorso degli elettroliti nel caso di basse portate.

Si ricorda infine che uno dei vantaggi del modello 1D+1D consiste nella possibilità di indagare i profili delle grandezze all'interno degli elettrodi e della membrana. Si rivela così di estrema utilità nell'interpretazione di eventuali anomalie di funzionamento come quelle causate da un'inadeguata distribuzione del flusso di elettroliti, in cui si assiste ad uno scadimento delle prestazioni determinato da una concentrazione insufficiente dei reagenti in alcune aree degli elettrodi.



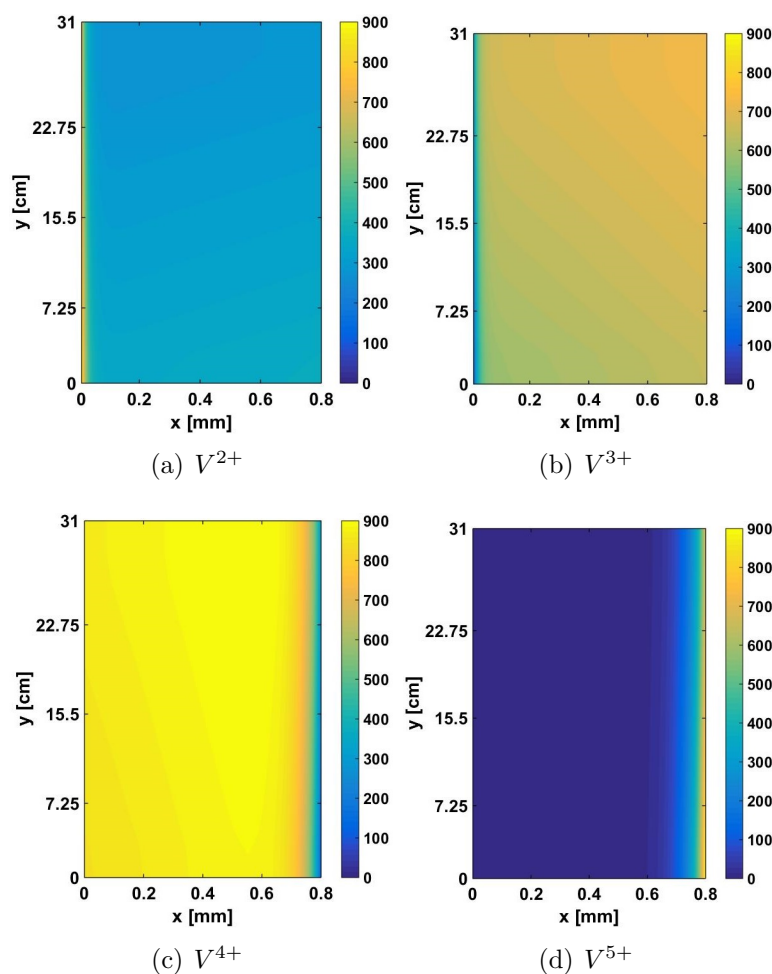
**Figura 4.15** – Confronto fra i profili di concentrazione dei reagenti a  $20 \text{ mL min}^{-1}$  e  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , lungo le canaline anodica e catodica; 1 M, SOC 90%.

In fig. 4.16 si riportano pertanto i profili di concentrazione per gli ioni vanadio attraverso gli elettrodi derivanti dalla simulazione del funzionamento a 1 V con portata di  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

I diversi ioni subiscono variazioni che si distinguono significativamente, e questo comporta che questa tipologia di rappresentazione non si presti ad un confronto immediato come avviene invece nel caso dei profili monodimensionali. Per uniformare la scala dei colori e permettere un confronto diretto fra le immagini, si è reso infatti necessario considerare i valori estremi assunti dal  $V^{5+}$ , ma questo ha l'effetto di appiattire le variazioni per le altre specie. Nel caso considerato si mantengono comunque profili apprezzabili ma le conseguenze sarebbero più negative nel caso di elettrodi più spessi e di densità di corrente maggiore, dove le variazioni si concentrano al confine con il canale di alimentazione.

Nel caso delle concentrazioni dei protoni ad esempio, la differenza nei valori di concentrazione non permette di uniformare le scale delle mappe di colore e il confronto deve essere condotto con maggiore attenzione come si osserva in fig. 4.17.

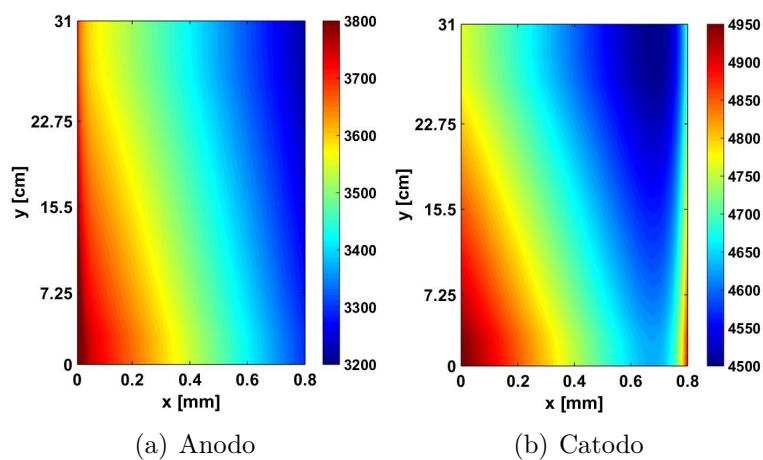
Infine si riportano i profili di densità di corrente attraverso l'anodo in due



**Figura 4.16** – Profili di concentrazione degli ioni vanadio negli elettrodi, 1 V,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , 1 M, SOC 90%.

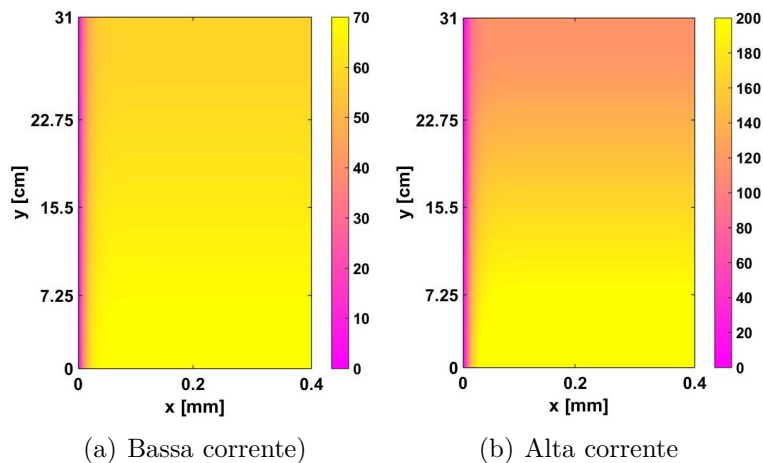
condizioni: il caso a bassa corrente alla tensione di 1 V da cui sono state ricavati i profili di concentrazione, ed un caso a corrente più alta con tensione di 0.6 V. Il comportamento dei flussi sarà del tutto analogo a quello delle densità di corrente.

In fig. 4.18 si può osservare che alle basse correnti le variazioni sono molto compresse a ridosso del confine con la canalina, mentre alle più alte correnti le variazioni sono leggermente più distribuite; sebbene non ancora a sufficienza da consentire un confronto costruttivo. Si noti peraltro che per permettere di apprezzare tali variazioni si è reso necessario operare un ingrandimento sulla metà dell'elettrodo al confine con il canale di distribuzione, e che ancora una volta le scale di colore sono differenti tra i due grafici.



**Figura 4.17** – Profili di concentrazione dei protoni negli elettrodi, 1 V,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , 1 M, SOC 90%.

Si può concludere che in questo caso il valore aggiunto di osservare il profilo bidimensionale si perde nello svantaggio di non apprezzare distintamente i gradienti.



**Figura 4.18** – Profili di densità di corrente all'anodo a 1 V e 0.6 V,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , 1 M, SOC 90%.

Pertanto si può confermare che l'osservazione dei profili bidimensionali si rivela decisamente più interessante a scopi diagnostici che analitici.

## 4.4 Risoluzione numerica

Come anticipato nella sezione 4.1 in questo lavoro si è scelto di avvalersi dell'ambiente di lavoro MATLAB per la stesura e la risoluzione del modello. Per quanto riguarda il modello 1D esso consiste in un sistema di equazioni differenziali ordinarie ricondotto ad un problema al contorno, pertanto per la sua implementazione si è fatto ricorso al risolutore di MATLAB *bvp5c* che si avvale di un codice alle differenze finite.

La formulazione del modello 1D+1D assomiglia invece ad un problema ai valori iniziali, nel quale la direzione  $y$  è equivalente al tempo. Per questo motivo la sua implementazione ha richiesto l'utilizzo di un risolutore per equazioni differenziali ordinarie per problemi ai valori iniziali. Si è utilizzato il risolutore *ode15s*, che permette di risolvere equazioni differenziali stiff ed algebriche e si basa su formule di differenziazione numerica di ordine variabile.



# Capitolo 5

## Risultati e validazione del modello

In questo capitolo si confronta una parte dei dati sperimentali con i risultati della simulazione eseguita attraverso il modello, per la sua validazione sperimentale.

Si sfrutta quindi il modello come strumento diagnostico per analizzare le componenti del flusso, non rilevabili sperimentalmente.

Infine si effettua un'analisi di sensitività per evidenziare quali sono i parametri fisici di maggior interesse.

### 5.1 Validazione sperimentale

Per la validazione del modello si è simulato il funzionamento potenziostatico della batteria a differenti valori di tensione imposta, ricostruendo così le curve di polarizzazione.

Come termine di confronto si è scelto di considerare le polarizzazioni ottenute con l'elettrodo in feltro *Sigracell GFD4.6 EA*, che ha dimostrato il comportamento più stabile durante le prove, con l'auspicio di ridurre il più possibile le fonti di incertezza sui dati sperimentali almeno per quanto concerne il contributo dell'elettrodo. L'utilizzo di dati sperimentali per le validazioni, infatti, deve essere sempre condotto con spirito critico, ricordando che essi introducono inevitabilmente un certo margine di errore.

Nel caso delle prove in esame le fonti di incertezza più rilevanti sono l'effettiva concentrazione degli ioni nelle soluzioni elettrolitiche, la sensibilità degli strumenti, il grado di avanzamento del transitorio di stabilizzazione della corrente, ed infine lo stato di carica effettivo. Quest'ultimo è influenzato da fattori come l'intervento di reazioni secondarie durante la preparazione delle

soluzioni ed il funzionamento della batteria, la cross-contaminazione ed il tempo di carica delle soluzioni: essi causano lo sbilanciamento degli elettroliti e rendono la valutazione del *SOC* sulla base della tensione di circuito aperto incompleta. Per quanto riguarda la conoscenza dell'effettiva concentrazione degli ioni vanadio nelle soluzioni, essa è influenzata dal grado di idratazione dei sali utilizzati. Questo fattore non è noto con sicurezza ma per il ridotto peso molecolare dell'acqua in confronto al solfato di vanadio è ritenuto di secondaria importanza.

Passando ora alla validazione, la prova scelta come riferimento è quella ottenuta con le soluzioni 1 M, alla portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , ed è l'ultima della successione di polarizzazioni consecutive di fig. 3.12. Per questa polarizzazione lo stato di carica valutato a partire dai potenziali di circuito aperto è approssimativamente del 92%, valore che si colloca nel tratto lineare della curva *SOC-OCV* (fig. 1.3). Tale condizione operativa risulta più rilevante rispetto a quelle a *SOC* maggiore, in quanto nel normale funzionamento delle batterie a flusso al vanadio si raggiungono raramente stati di carica prossimi al 100%.

Alla luce delle considerazioni fatte nella sezione 4.3.2 relativamente agli effetti della portata sui profili delle grandezze di interesse, per il valore di portata considerato è sostanzialmente indifferente l'utilizzo del modello 1D o di quello 1D+1D; pertanto per ridurre i tempi computazionali si è preferito servirsi del modello monodimensionale.

I parametri utilizzati per la simulazione sono riportati in tabella 5.1.

I dati la cui origine non è specificata derivano da misurazioni effettuate sui componenti oppure fornite dai produttori; è invece indicato il riferimento per i parametri ricavati dai modelli di letteratura.

Per quanto riguarda i parametri contrassegnati come "*Calibrati*", essi sono stati valutati attraverso un'operazione di fitting a partire dai dati sperimentali relativi alla prova di polarizzazione considerata. Si sono scelti a questo scopo i parametri per i quali l'incertezza relativa alla valutazione è più elevata, e che risultano più influenti sulla determinazione delle prestazioni. I loro valori sono stati quindi calibrati attraverso la funzione di MATLAB *nlinfit*, che si basa su un algoritmo ai minimi quadrati per operare una regressione non lineare dei dati forniti.

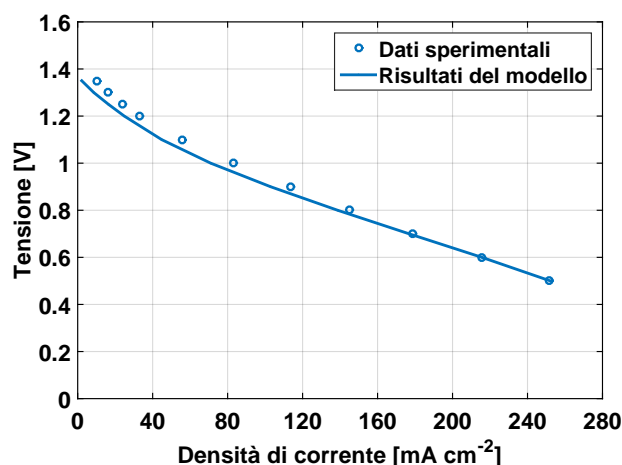
Le variazioni dei coefficienti di trasmissione della carica sono state vincolate ad un intervallo di valori piuttosto ristretto e prossimo a 0.5, per garantire una certa simmetria fra le reazioni diretta ed inversa.

Si noti infine che per lo spessore dell'elettrodo si è scelto un valore pari a 3.2 mm in quanto si è assunto che nel montaggio della cella elettrochimica avvenga una compressione del 30%, coerentemente con i dati di letteratura [19].

Parametro	Valore	Unità di misura	Origine
$A_{cella}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$m^2$	-
$L_e$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	m	-
$L_m$	$127 \cdot 10^{-6}$	m	-
$h$	$8 \cdot 10^{-4}$	m	-
$L$	$31 \cdot 10^{-2}$	m	-
$E_A^{0'}$	-0.255	V	-
$E_C^{0'}$	1.004	V	-
$F$	96485.3365	$C \text{ mol}^{-1}$	-
$R$	8.314472	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	-
$T$	298	K	-
$z_{V^{2+}}$	+2	-	-
$z_{V^{3+}}$	+3	-	-
$z_{V^{4+}}$	+4	-	-
$z_{V^{5+}}$	+5	-	-
$z_{H^+}$	+1	-	-
$z_{HSO_4^-}$	-1	-	-
$z_{SO_4^{2-}}$	-2	-	-
$z_f$	-1	-	-
$a$	$3.5 \cdot 10^6$	$m^{-1}$	-
$\varepsilon$	0.93	-	[28]
$\sigma_s$	1000	$S \text{ m}^{-1}$	[28]
$D_{V^{2+}}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{V^{3+}}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{V^{4+}}$	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{V^{5+}}$	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{H^+}$	$9.312 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{HSO_4^-}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{SO_4^{2-}}$	$1.065 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[25]
$D_{H^+}^m$	$3.5 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \text{ s}^{-1}$	[28]
$k_A$	$1.75 \cdot 10^{-7}$	$m \text{ s}^{-1}$	Calibrato
$k_C$	$3 \cdot 10^{-9}$	$m \text{ s}^{-1}$	Calibrato
$k_d$	$1 \cdot 10^4$	$s^{-1}$	[25]
$\alpha_A$	0.5	-	Calibrato
$\alpha_C$	0.55	-	Calibrato
$\beta$	0.25	-	[25]
$r_p$	$1 \cdot 10^{-4}$	m	-

**Tabella 5.1** – Parametri utilizzati nella simulazione.

Per quanto riguarda le condizioni al contorno, esse coincidono con quelle descritte in sezione 4.2.4; e a seconda della simulazione saranno specificati i valori di tensione o densità di corrente imposte, le concentrazioni degli ioni vanadio e dell'acido negli elettroliti, e infine lo stato di carica delle soluzioni da cui si può determinare la concentrazione di ogni specie all'alimentazione. In fig. 5.1 si possono confrontare la curva di polarizzazione sperimentale con quella fornita dal modello.



**Figura 5.1** – Confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella fornita dal modello, 1 M, 20 mL min<sup>-1</sup>, SOC 92%.

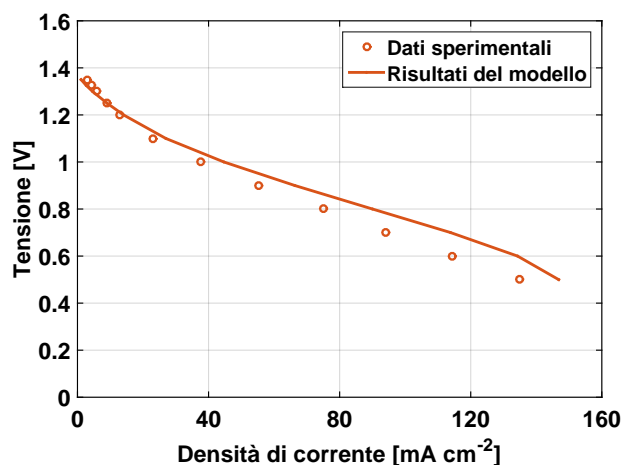
L'osservazione delle due curve permette di affermare che il modello è in grado di riprodurre qualitativamente e quantitativamente i dati sperimentali e per quanto riguarda questo confronto lo si può considerare validato.

Si può notare un lieve scostamento fra le due curve in corrispondenza delle basse correnti, ma esso è del tutto accettabile alla luce delle incertezze sperimentali elencate. La leggera sottostima dei valori di corrente ad alte tensioni può infatti essere giustificata dalla difficoltà di valutare accuratamente la concentrazione iniziale delle soluzioni.

Poiché il modello non considera la variazione dello stato di carica durante la polarizzazione, per simulare l'intera curva si è scelto un valore di stato di carica intermedio a quelli che si susseguono durante la prova sperimentale. Peraltro lo stato di carica degli elettroliti varia anche durante il transitorio di stabilizzazione della corrente ad ogni valore di tensione imposto, e la sua valutazione sulla base delle tensioni di circuito aperto introduce inevitabilmente un errore che influisce sulla concordanza fra i risultati del modello ed i dati della prova.

Con lo stesso insieme di parametri si è proseguito alla riproduzione di una

curva di polarizzazione per le soluzioni 0.5 M ed al suo confronto con i dati sperimentali, osservabile in fig. 5.2.



**Figura 5.2** – Confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella fornita dal modello, 0.5 M, 20 mL min<sup>-1</sup>, SOC 90%.

Anche in questo caso si è scelto come riferimento l'ultima delle polarizzazioni in successione a 20 mL min<sup>-1</sup> riportate in fig. 3.5, per la quale lo stato di carica è leggermente inferiore al 90%.

Anche in questo caso la curva prodotta dal modello riproduce qualitativamente la polarizzazione sperimentale; si evidenzia un errore sensibile alle alte correnti, nella zona in cui prevalgono le perdite per trasporto di massa. Tuttavia considerando le incertezze di cui sopra il risultato è piuttosto interessante anche in termini quantitativi.

Per motivi di tempo non si è potuto portare a conclusione un processo di fitting dei parametri di maggiore influenza che considerasse entrambe le curve sperimentali a diversa concentrazione. Esso avrebbe condotto ad una calibrazione del modello che andasse oltre la riproduzione dei dati sperimentali relativi alla polarizzazione con soluzioni 1 M; permettendo potenzialmente di prevedere il comportamento della batteria al variare delle condizioni operative, tuttavia si tratta di un procedimento oneroso in termini di costo computazionale per la risoluzione delle equazioni che descrivono il sistema. Questo rimane uno spunto per futuri lavori di approfondimento.

Un'altra interessante estensione del lavoro proposto sarebbe la simulazione tempo-variante delle condizioni operative della batteria per indagare meglio l'effetto della variazione dello stato di carica nei due serbatoi sulle sue prestazioni.

Per quanto riguarda la simulazione di polarizzazioni con l'elettrodo in feltro

per soluzioni 1 M in una gamma di stati di carica compresi fra il 10% e il 90%, si può invece ritenere il modello un utile e attendibile strumento di simulazione delle prestazioni della batteria.

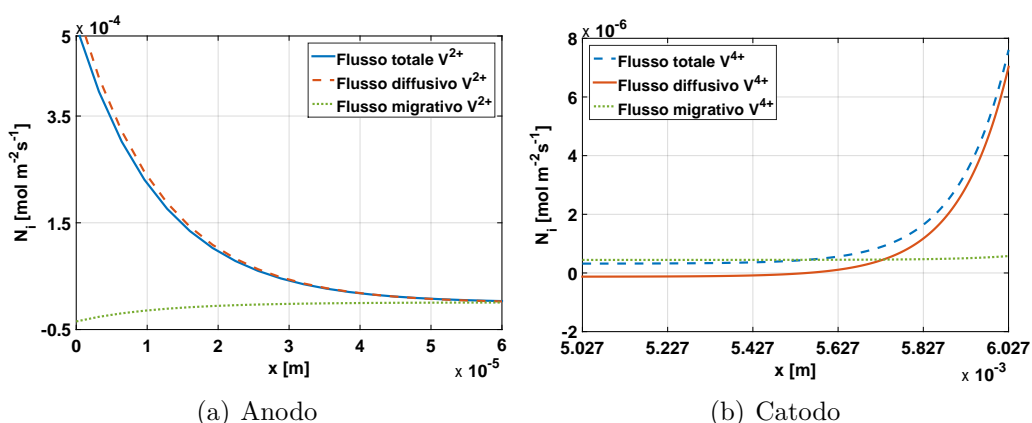
## 5.2 Analisi delle componenti di flusso

Nella formulazione matematica del modello si è fatto uso delle equazioni di Nernst-Planck per descrivere il flusso degli ioni attraverso gli elettrodi.

Per la geometria del distributore con canalina si è ritenuto di poter trascurare la componente convettiva del flusso nella direzione trasversale alla *MEA*, in quanto il contributo della velocità ha quasi esclusivamente componente  $y$ . Si indagano ora l'ordine di grandezza e l'influenza relativa delle altre due componenti del flusso considerate: quella diffusiva dovuta al gradiente di concentrazione e quella migrativa derivante dalla presenza di un gradiente di potenziale.

Per quanto riguarda la componente diffusiva del flusso, il suo contributo è piuttosto rilevante ed è influenzato dalla diffusività delle diverse specie; ci si aspetta dunque che le specie con diffusività maggiore siano facilitate a diffondere attraverso l'elettrodo ed esibiscano gradienti meno ripidi e più estesi per questa componente del flusso.

In fig. 5.3 si possono confrontare i tre flussi attraverso gli elettrodi rispettivamente degli ioni  $V^{2+}$  e  $V^{4+}$ . Si è simulato il funzionamento della batteria con densità di corrente pari a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e soluzioni 1 M con stato di carica del 90%.



**Figura 5.3** – Confronto fra le componenti del flusso di  $V^{2+}$  e di  $V^{4+}$  attraverso gli elettrodi, nel tratto all'interfaccia con l'alimentazione,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Tutti i parametri utilizzati corrispondono a quelli sfruttati nelle simulazioni precedenti, compresi gli spessori degli elettrodi, ma per apprezzare meglio le variazioni le immagini sono state ingrandite su spessori più ridotti in corrispondenza del confine con il canale di alimentazione.

Un primo aspetto su cui porre l'attenzione è la differenza fra la scala degli ingrandimenti lungo l'asse  $x$  resa necessaria dalla netta differenza dei gradienti per i due ioni: nel caso del  $V^{2+}$  la variazione dei flussi è decisamente più ripida del corrispettivo reagente catodico e questo è causato dalla differenza fra le diffusività e fra le costanti di velocità delle reazioni. Si ricorda inoltre che la corrente di funzionamento è molto bassa, per cui è ragionevole che quanto descritto avvenga in uno spessore ridotto.

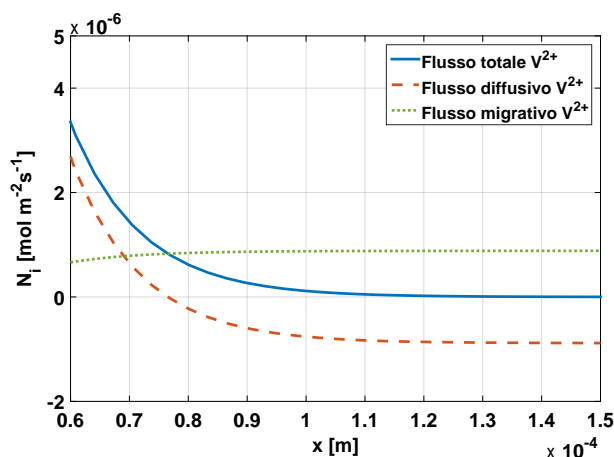
Un'accurata analisi dei due grafici consente di notare che per lo ione  $V^{2+}$  la componente migrativa del flusso è sfavorevole al suo flusso netto, in quanto il suo segno è opposto a quello della componente diffusiva; per quanto riguarda il  $V^{4+}$  invece il contributo migrativo si somma a quello diffusivo favorendo il trasporto dello ione. Questa differenza è giustificata dal fatto che le componenti migrative del flusso sono determinate dal gradiente del potenziale ionico, pertanto all'interno dell'elettrodo avranno la stessa direzione per tutte le specie cariche positivamente; invece il flusso globale di ogni ione è determinato dalla stechiometria della reazione e dalla condizione di flusso nullo alla membrana.

Un tratto più evidente è certamente la predominanza della componente diffusiva rispetto a quella migrativa nella determinazione del flusso per entrambe le specie. Questo è vero per quanto riguarda il primo tratto di elettrodo a più stretto contatto con il canale di alimentazione, mentre lungo lo spessore le due componenti diventano confrontabili, come si può notare nei profili del  $V^{4+}$ .

Per osservare questo aspetto relativamente al  $V^{2+}$  si rende invece necessario un ingrandimento dei profili verso l'interno dell'elettrodo a causa della ripidità dei gradienti (fig. 5.4).

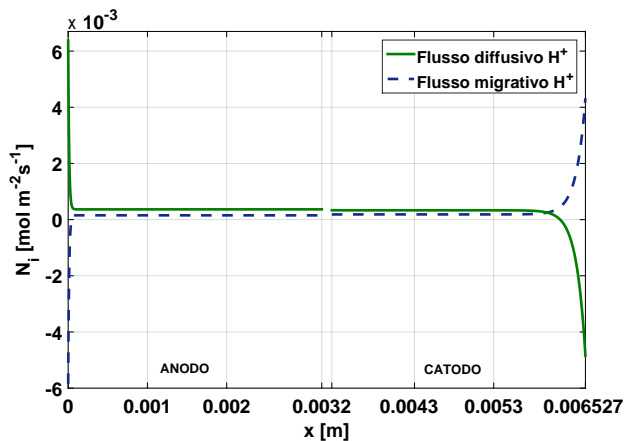
Nel rispetto della condizione di annullamento del flusso all'interfaccia con la membrana, il flusso totale si stabilizza sul valore di zero ed è determinato dalla somma di flusso migrativo e diffusivo uguali ed opposti. Si noti infine che, a differenza di quanto accade per lo ione  $V^{4+}$ , il flusso migrativo del  $V^{2+}$  mostra un'inversione del segno; questo dipende dal gradiente del potenziale ionico, che come si è visto nella sezione 4.2.5 spesso all'anodo non è monotono. Un analogo andamento si registra per gli ioni  $V^{3+}$  e  $V^{5+}$ , i cui profili non sono riportati in quanto le loro diffusività sono state assunte rispettivamente uguali a quelle del  $V^{2+}$  e del  $V^{4+}$  e sia la componente diffusiva che quella migrativa del flusso non presentano ulteriori aspetti di particolare rilievo.

Le due componenti di flusso per i protoni mantengono invece ordini di grandez-



**Figura 5.4** – Confronto fra le componenti del flusso di  $V^{2+}$  attraverso l'anodo, in un tratto intermedio,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

za più significativi e confrontabili, dunque se ne può apprezzare l'andamento lungo l'intero spessore degli elettrodi, evidenziando così la differenza nei gradienti fra anodo e catodo.

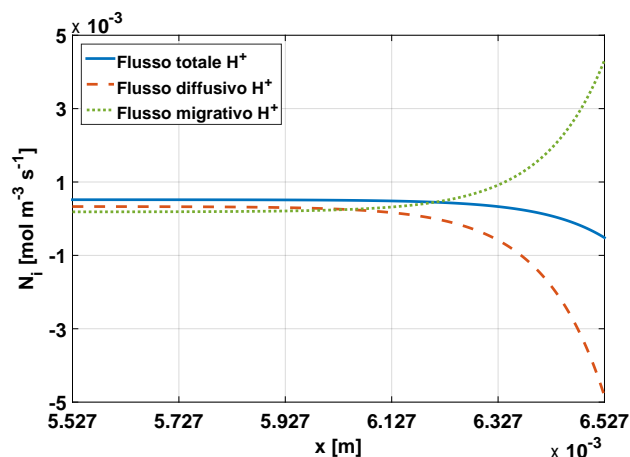


**Figura 5.5** – Confronto fra le componenti del flusso attraverso gli elettrodi per i protoni,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Si noti che, poiché gli elettrodi sono esattamente identici, la diffusività dei protoni è la stessa per anodo e catodo. Pertanto il profilo più o meno ripido del loro flusso è determinato dall'effetto combinato delle diverse diffusività degli ioni vanadio e della cinetica nei due elettrodi, esattamente come si è potuto osservare per i profili di densità di corrente di fig. 4.2. Come si avrà



modo di evidenziare nella sezione 5.3, infatti, i parametri relativi ad una sola specie influenzano il comportamento di tutte le altre in entrambi gli elettrodi. Un ingrandimento al catodo permette infine di osservare in fig. 5.6 come per i protoni l'influenza relativa delle due componenti di flusso sia del tutto paragonabile per l'intero spessore dell'elettrodo.



**Figura 5.6** – Confronto fra le componenti del flusso di protoni attraverso il catodo, ingrandimento all'interfaccia con il canale di distribuzione,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

Lo stesso si verifica all'anodo, dove l'unica differenza consiste nel fatto che il flusso totale di protoni si mantiene costante già a partire dall'interfaccia canalina-elettrodo, perciò la componente migrativa e diffusiva sono sempre uguali ed opposte.

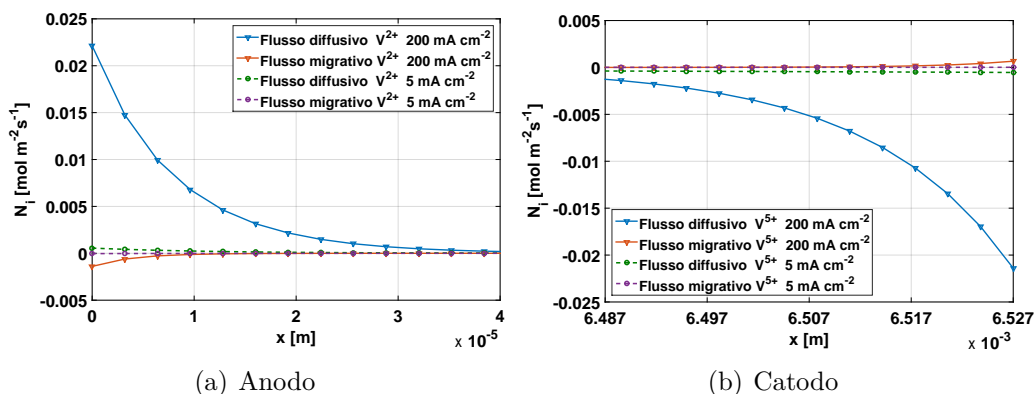
Si indagano ora gli effetti di un aumento della densità di corrente sugli ordini di grandezza delle componenti di flusso e sulla loro influenza relativa per le diverse specie. Si è simulato il funzionamento della batteria con densità di corrente pari a  $200 \text{ mA cm}^{-2}$  e soluzioni  $1 \text{ M}$  con stato di carica del  $90\%$ .

Il primo, più ovvio effetto consiste nell'accrescimento dei flussi e della ripidità dei loro gradienti all'interfaccia con l'alimentazione delle soluzioni.

Lo si può notare in fig. 5.7, dove si sono riportati i flussi relativi allo ione  $\text{V}^{5+}$  per evidenziare che le componenti migrative hanno la stessa direzione osservata per il  $\text{V}^{4+}$  in fig. 5.3.

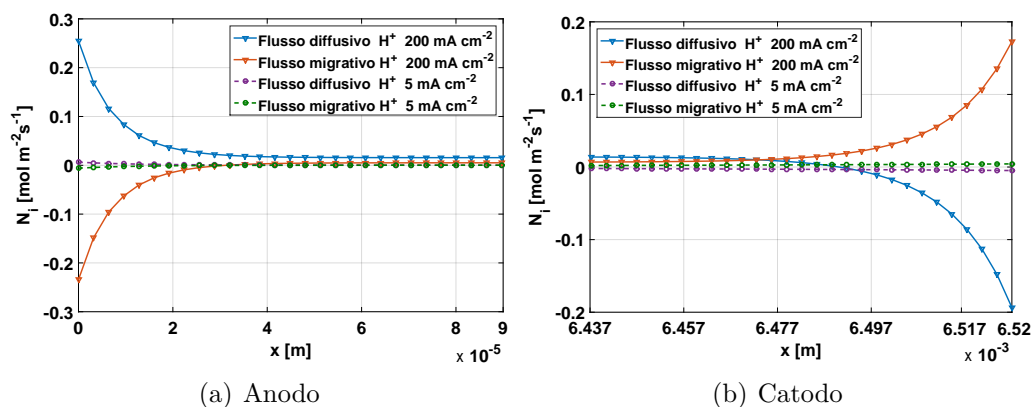
Per motivi di leggibilità dei grafici non si riportano i profili dei flussi totali ma è evidente che anche in questo caso la componente determinante all'interfaccia con la canalina sia data dal flusso diffusivo.

Il confronto per le componenti di flusso dei protoni ad alta e a bassa corrente di fig. 5.8 è perfettamente in linea con le osservazioni condotte fin'ora: l'aumento



**Figura 5.7** – Confronto fra le componenti del flusso di  $V^{2+}$  e di  $V^{5+}$  attraverso gli elettrodi, a 200 mA cm<sup>-2</sup> e 5 mA cm<sup>-2</sup>, 1 M, SOC 90%.

della densità di corrente si consegue incrementando i flussi ionici ed il ruolo dei protoni in questo è essenziale.

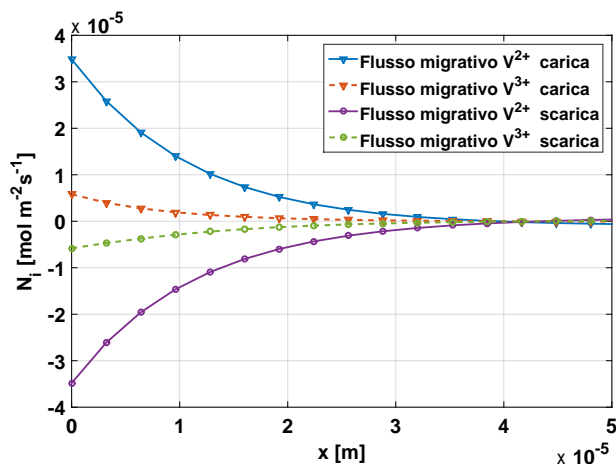


**Figura 5.8** – Confronto fra le componenti del flusso di protoni attraverso gli elettrodi, a 200 mA cm<sup>-2</sup> e 5 mA cm<sup>-2</sup>, 1 M, SOC 90%.

Anche in questo caso si è reso necessario ingrandire i profili per rendere apprezzabili i differenti contributi. Si rende così evidente la differenza fra i profili all'anodo e al catodo; l'ordine di grandezza delle due componenti del flusso si mantiene confrontabile lungo tutto l'elettrodo.

Per indagare l'effetto della direzione della corrente ionica sui flussi si è simulato il funzionamento della batteria in carica con densità di corrente pari a  $-5 \text{ mA cm}^{-2}$  e soluzioni 1 M con stato di carica del 90%. Si è scelto il confronto a bassa corrente perché da essa derivano i profili meno ripidi e più facilmente paragonabili.

L'unico effetto prodotto da questa condizione operativa sul comparto anodico consiste per l'appunto nell'inversione delle direzioni dei flussi. Per facilitare il confronto con i dati delle simulazioni precedenti si riportano in fig. 5.9 i flussi migrativi per il  $V^{2+}$  e per il  $V^{3+}$ ; per tutte le specie presenti all'anodo tutte le componenti di flusso hanno profili esattamente opposti rispetto alla prova in scarica.



**Figura 5.9** – Confronto fra le componenti migrative del flusso di  $V^{2+}$  e di  $V^{3+}$  attraverso l'anodo, in carica e scarica a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Anche nel comparto catodico tutte le componenti di flusso si invertono, ma in questo caso si assiste ad una modifica dei gradienti, più ripidi all'interfaccia con l'alimentazione nella simulazione della carica rispetto alla scarica. Questo effetto è causato dall'assunzione al catodo di un coefficiente di trasmissione della carica diverso da 0.5, che determina un'asimmetria fra i comportamenti in carica e in scarica dell'elettrodo.

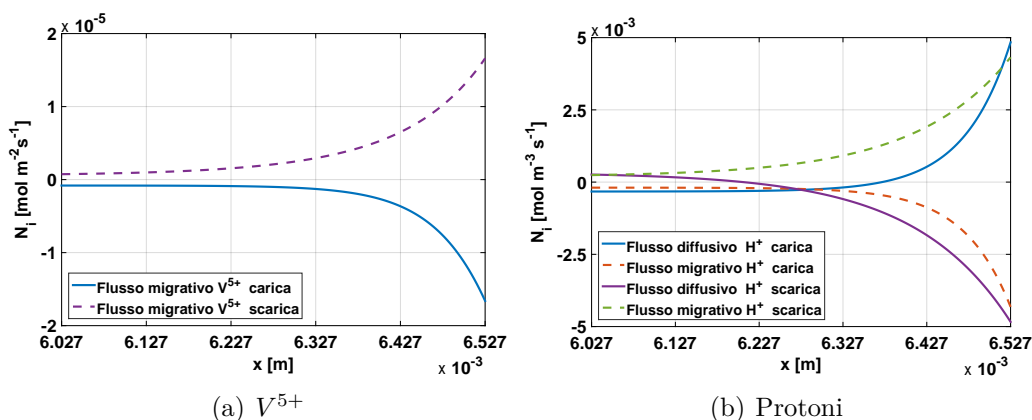
In fig. 5.10 sono riportati i profili della componente migrativa per il  $V^{5+}$  e di entrambe le componenti per i protoni.

Si può notare il cambiamento di ripidità dei profili, coerente per tutte le specie presenti al catodo.

Infine si presentano i profili delle differenti componenti del flusso lungo il canale di distribuzione: si è simulato il funzionamento della batteria in scarica ad una portata di  $1 \text{ mL min}^{-1}$  a bassa corrente ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

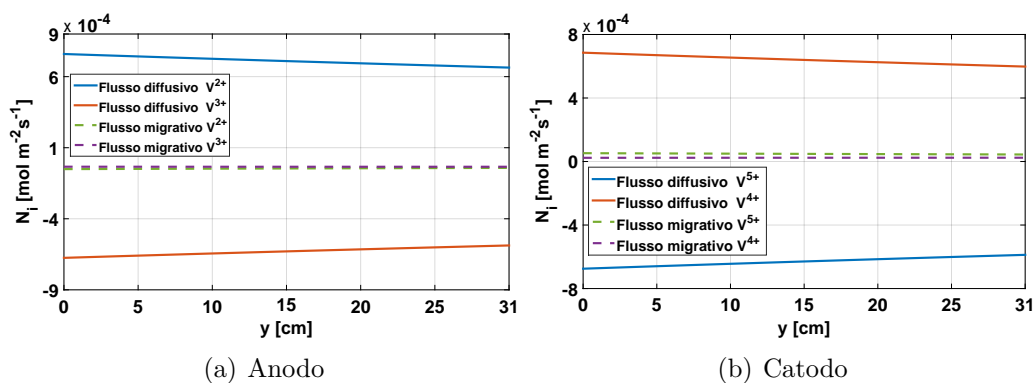
Dal momento che il modello 1D+1D impone una tensione costante ai capi della batteria si assisterà alla variazione dei flussi lungo la canalina coerentemente con quanto si è visto per la corrente. Per tutti i reagenti i profili sono lineari, ma si distinguono per il gradiente.

Dapprima si osservano i profili lungo l'anodo e il catodo per gli ioni vanadio



**Figura 5.10** – Confronto fra le componenti del flusso di  $V^{5+}$  e di protoni attraverso il catodo, in carica e scarica a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

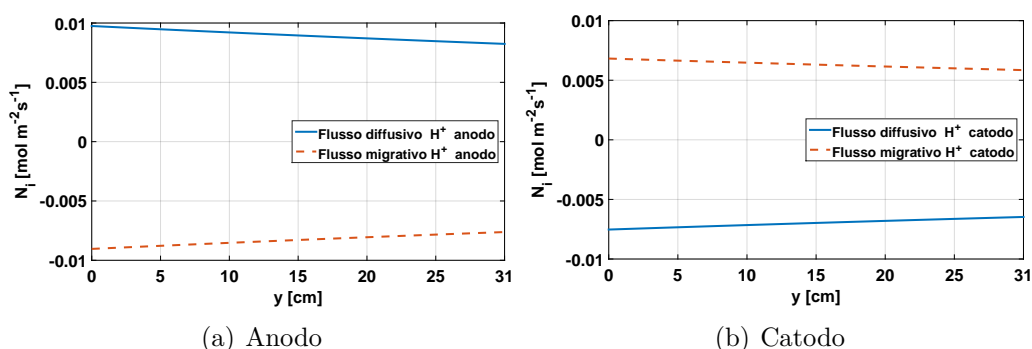
in fig. 5.11, questi forniscono un'immagine immediata dell'ordine di grandezza del contributo migrativo e convettivo all'interfaccia elettrodo-canalina.



**Figura 5.11** – Profili delle componenti di flusso degli ioni vanadio lungo i canali di distribuzione anodico e catodico,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , 1 M, SOC 90%.

Si può notare come fra anodo e catodo gli ordini di grandezza dei flussi siano gli stessi e che l'unica differenza consista nel segno delle componenti migrative. Per quanto riguarda i profili di flusso dei protoni, invece, si può notare in fig. 5.12 come ancora una volta le due componenti siano già confrontabili fin dall'alimentazione.

In entrambi i casi il flusso diffusivo è lievemente predominante su quello migrativo e determina il flusso dei protoni verso il centro degli elettrodi, da cui, nel caso anodico proseguiranno verso la membrana mentre per il catodo saranno consumati dalla reazione.



**Figura 5.12** – Profili delle componenti di flusso dei protoni lungo i canali di distribuzione anodico e catodico,  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Dall'analisi qui condotta si può in definitiva confermare l'importanza di considerare entrambi i contributi, modellizzati con l'equazione di Nernst-Planck, per descrivere il trasporto degli ioni attraverso gli elettrodi, in quanto entrambe le componenti del flusso concorrono alla determinazione del flusso totale con influenze variabili nei differenti tratti dell'elettrodo.

## 5.3 Analisi di sensitività

Si intraprende ora l'analisi di sensitività del modello: sono presi in esame gli effetti della variazione di alcuni parametri sulle grandezze di interesse e sulle polarizzazioni.

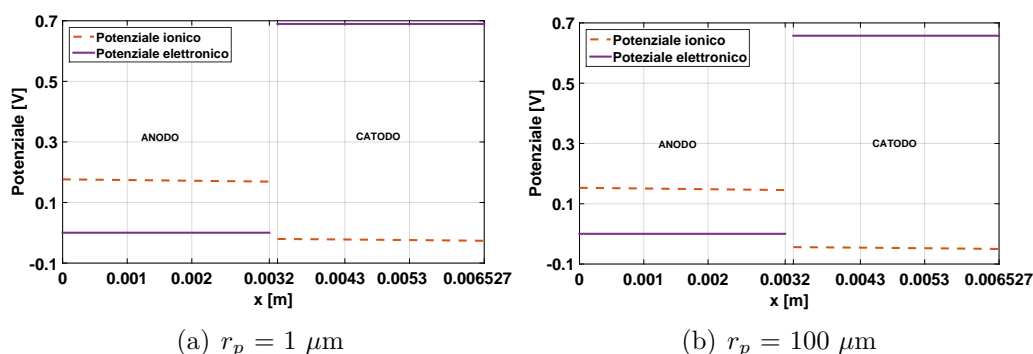
### 5.3.1 Raggio medio dei pori

Nella descrizione delle equazioni della cinetica è stata enfatizzata l'importanza di distinguere fra le concentrazioni bulk e quelle superficiali per poter descrivere la resistenza alla diffusione dei reagenti attraverso i pori. Questa distinzione risulta particolarmente importante nell'indagine delle perdite per trasporto di materia che avvengono ad alta corrente nelle polarizzazioni.

Si analizzano quindi le differenze introdotte nel modello da una variazione del raggio medio dei pori.

Coerentemente con quanto anticipato si propongono i profili di concentrazione per una densità di corrente pari a  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ ; è infatti ad alta corrente che si risente maggiormente delle perdite per concentrazione.

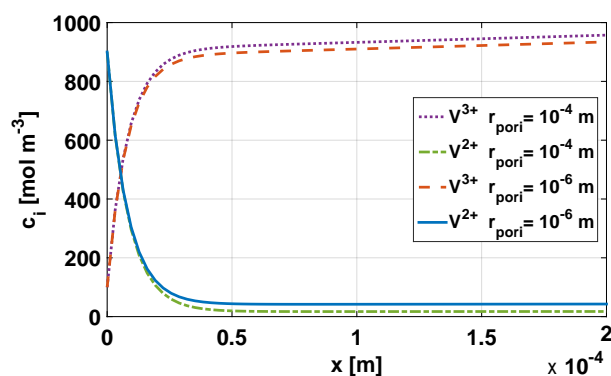
Come si è già osservato, la variazione di un parametro coinvolge tutte le



**Figura 5.13** – Effetto dell’aumento del raggio dei pori sui profili dei potenziali attraverso gli elettrodi,  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

grandezze di interesse, tuttavia le principali variazioni in questo caso si evidenziano sui potenziali: a corrente imposta le perdite si ripercuoteranno infatti sulla tensione. Come si può notare in fig. 5.13 le variazioni del potenziale elettronico attraverso gli elettrodi sono minime e si apprezza distintamente l’abbassamento della tensione dalla simulazione con raggio dei pori di  $1 \mu\text{m}$  a quella originale con raggio di  $100 \mu\text{m}$ , valore verosimile per gli elettrodi di feltro. Allo stesso modo si abbassano i profili del potenziale ionico sia all’anodo che al catodo e se ne riduce la distanza relativa.

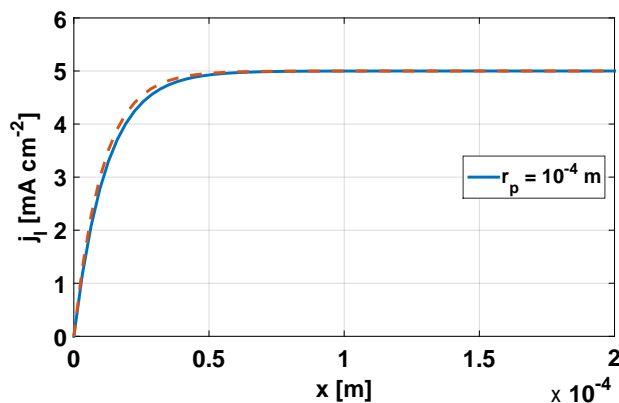
L’effetto di queste variazioni si manifesta anche sulle concentrazioni dei reagenti, come si può osservare per gli ioni  $V^{2+}$  e  $V^{3+}$  all’anodo in fig. 5.14.



**Figura 5.14** – Effetto dell’aumento del raggio dei pori sui profili di concentrazione di  $V^{2+}$  e di  $V^{3+}$  attraverso l’anodo,  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

Per osservare l’effetto della diffusione attraverso i pori sul profilo di densità di corrente è invece conveniente simulare il funzionamento della batteria a bassa

corrente, dove i gradienti sono inferiori. In fig. 5.15 si possono confrontare i profili di densità di corrente all'anodo con raggio dei pori di  $1 \mu\text{m}$  e di  $100 \mu\text{m}$  nel caso di batteria esercita a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .



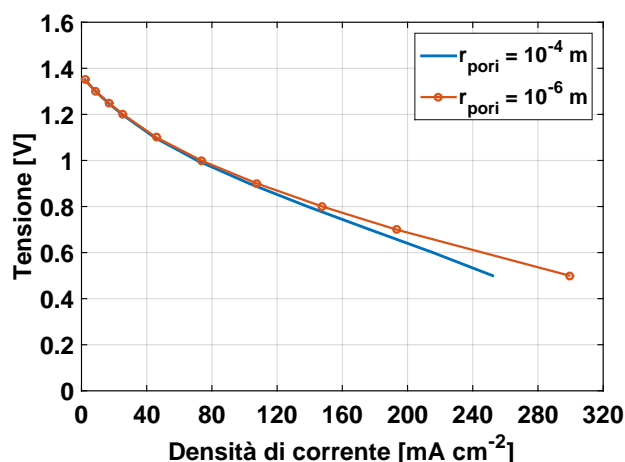
**Figura 5.15** – Effetto dell'aumento del raggio dei pori sui profili di densità di corrente attraverso l'anodo,  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

Si può osservare come l'aumento delle dimensioni medie dei pori, e quindi della resistenza alla diffusione degli ioni verso la superficie dell'elettrodo, si traduca in gradienti più estesi lungo lo spessore dell'elettrodo.

L'estensione di queste perdite lungo il canale di distribuzione non può essere apprezzata direttamente perché il modello richiede l'imposizione di una tensione costante ai capi della batteria; si potrebbe evidenziare piuttosto una variazione del profilo di corrente lungo la direzione  $y$ .

Risulta tuttavia di maggiore interesse l'effetto della variazione del raggio dei pori sulla curva di polarizzazione. In fig. 5.16 si possono confrontare la polarizzazione ottenuta per la validazione del modello, in cui il raggio dei pori è di  $100 \mu\text{m}$ , e la curva derivante dall'imposizione di un raggio dei pori di  $1 \mu\text{m}$ .

In accordo con le previsioni le due curve risultano totalmente coincidenti nel tratto a basse correnti, mentre l'effetto delle perdite per diffusione si fa sentire alle alte correnti. Per questo motivo la curva che tiene conto delle giuste dimensioni dei pori si sposta su valori di corrente inferiori.



**Figura 5.16** – Confronto fra le polarizzazioni con raggio dei pori di  $1 \mu\text{m}$  e di  $100 \mu\text{m}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC 90%.

### 5.3.2 Diffusività degli ioni vanadio

Per indagare l'influenza delle diffusività dei reagenti si analizza dapprima l'effetto di un aumento delle diffusività del vanadio all'anodo, quindi si riporta l'effetto di una medesima variazione al catodo. Infine si opera una distinzione delle diffusività degli ioni vanadio all'anodo, incrementandone il valore esclusivamente per il  $\text{V}^{2+}$  e lasciando invariato il parametro relativo al  $\text{V}^{3+}$ .

Si simulano queste variazioni imponendo la costanza della corrente prodotta dalla batteria ad un valore di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ; le variazioni imposte corrispondono alla duplicazione del valore delle diffusività.

Le diffusività degli ioni vanadio all'anodo sono inferiori rispetto a quelle stimate al catodo, pertanto raddoppiando il loro valore si bilanciano i due elettrodi.

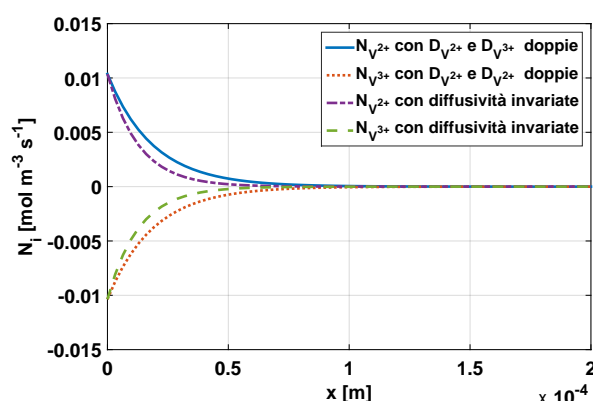
L'evoluzione dei profili di flusso conseguente all'incremento delle diffusività, come prevedibile, conduce a gradienti più estesi lungo l'elettrodo. In fig. 5.17 si osservano i flussi attraverso l'anodo per gli ioni  $\text{V}^{2+}$  e  $\text{V}^{3+}$ .

Si determinano naturalmente anche differenti profili di concentrazione, apprezzabili in fig. 5.18.

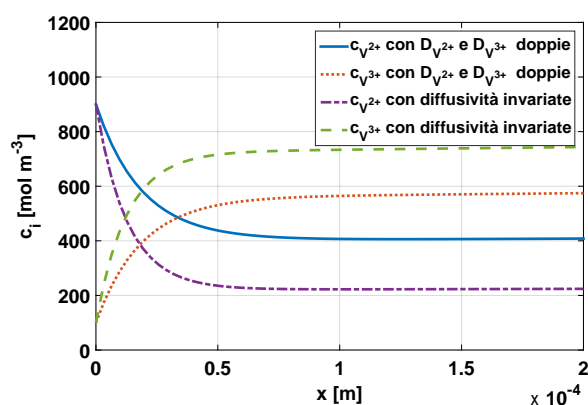
L'effetto più interessante rimane tuttavia quello prodotto sulla tensione della batteria, che grazie alle migliori proprietà di diffusione all'anodo consegue un innalzamento dei potenziali elettronici, visibile in fig. 5.19.

Raddoppiando invece il valore delle diffusività degli ioni vanadio al catodo e mantenendo invariati gli altri parametri l'effetto è quello di sbilanciare ulteriormente le due semicelle per quanto riguarda i flussi. All'anodo si man-





**Figura 5.17** – Effetto dell’aumento delle diffusività degli ioni vanadio all’anodo sui profili di flusso attraverso l’elettrodo,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

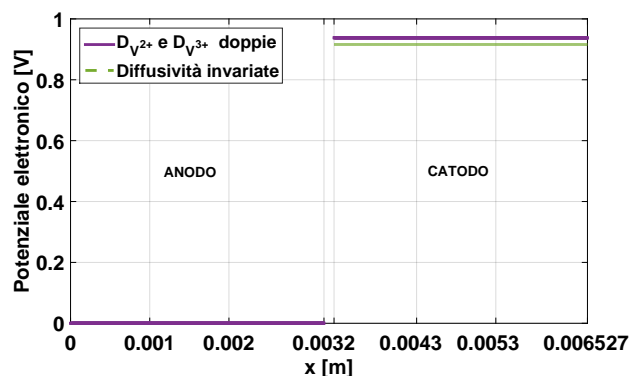


**Figura 5.18** – Effetto dell’aumento delle diffusività degli ioni vanadio all’anodo sui profili di concentrazione attraverso l’elettrodo,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

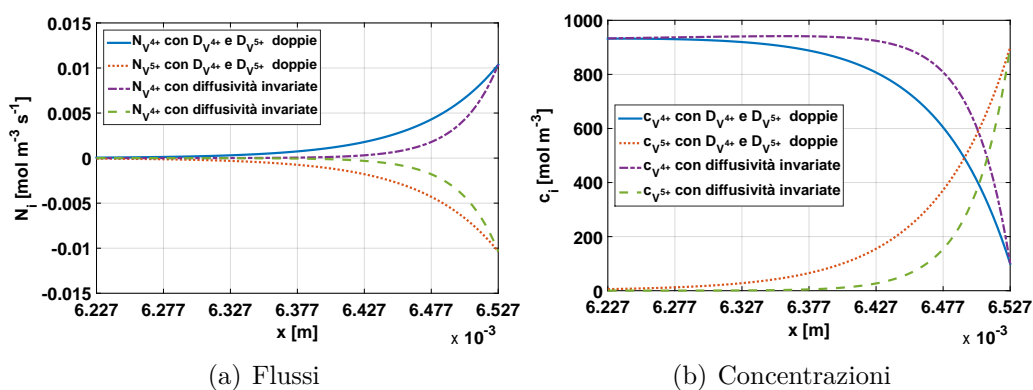
tengono i gradienti molto ripidi osservati nella fig. 5.17, mentre al catodo si estende il tratto in cui il flusso, e quindi anche le concentrazioni, subiscono una variazione, come visibile rispettivamente in fig. 5.20.

Anche in questo caso l’effetto più interessante è quello sortito sulla tensione della batteria: il potenziale elettronico aumenta maggiormente rispetto al caso precedente, come si può osservare in fig. 5.21.

Il più sensibile miglioramento delle prestazioni conseguito agendo sui parametri del catodo deve essere però considerato ricordando che i valori originali di diffusività erano superiori in questo elettrodo rispetto dell’anodo. Inoltre si pone l’attenzione sul fatto che si è scelta una cinetica catodica di circa due



**Figura 5.19** – Effetto dell’aumento delle diffusività degli ioni vanadio all’anodo sul potenziale elettronico,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

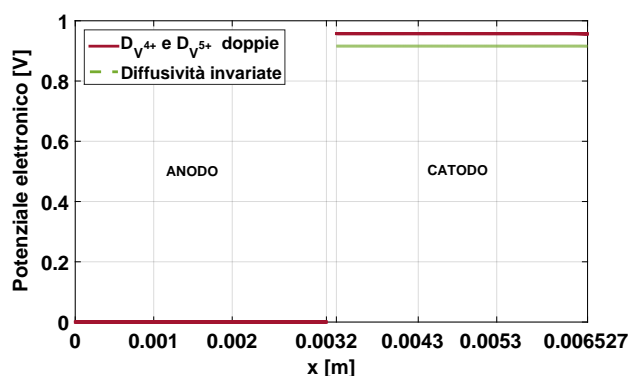


**Figura 5.20** – Effetto dell’aumento delle diffusività degli ioni vanadio al catodo sui profili di flusso e di concentrazione,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

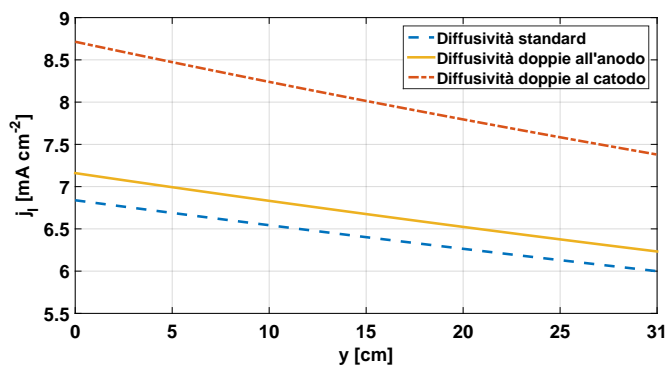
ordini di grandezza inferiore rispetto a quella anodica, pertanto l’aumento delle diffusività al catodo equivale al miglioramento del componente che risulta limitante per la batteria e ciò influisce maggiormente sulle prestazioni.

Si propongono in fig. 5.22 i profili di corrente lungo il canale di distribuzione ottenuti dal modello 1D+1D per i tre casi fin’ora considerati: diffusività incrementate solo all’anodo, diffusività incrementate solo al catodo e parametri invariati.

Si nota che anche in queste condizioni operative, di tensione imposta, le prestazioni migliori si raggiungono incrementando le diffusività degli ioni vanadio al catodo. Tuttavia si evidenzia che i profili delle densità di corrente assistono ad un aumento del gradiente lungo il percorso dell’alimentazione e questo a correnti più elevate potrebbe risultare più penalizzante.



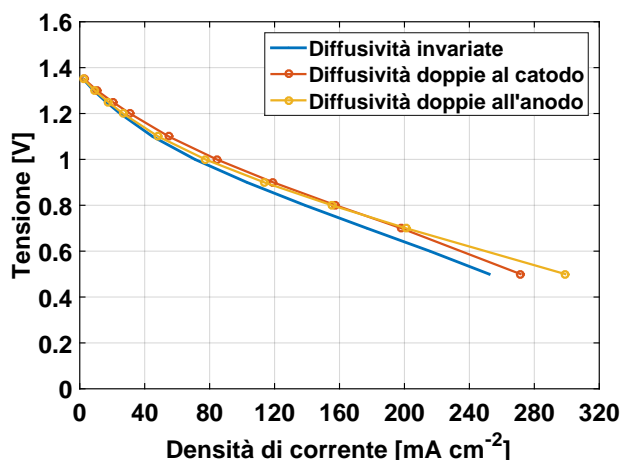
**Figura 5.21** – Effetto dell’aumento delle diffusività degli ioni vanadio al catodo sul potenziale elettronico,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.



**Figura 5.22** – Confronto fra i profili di densità di corrente lungo il canale di alimentazione con valori di diffusività degli ioni vanadio invariati, raddoppiati all’anodo, e solo al catodo. Tensione imposta pari a 1.25 V, 1 M, SOC 90%.

Per una migliore comprensione del fenomeno si osservano le curve di polarizzazione riportate in fig. 5.23. Il primo effetto piuttosto evidente è che queste variazioni modificano le curve fin dai tratti a bassa corrente, coerentemente con quanto osservato nei profili dei potenziali, e si differenziano da ciò che avviene agendo sul raggio medio dei pori il quale influenza solo le prestazioni ad alta corrente.

Si nota inoltre che i cambiamenti imposti a entrambi i parametri non hanno effetto sul potenziale di circuito aperto della batteria in quanto non influenzano le concentrazioni iniziali dei reagenti nè la cinetica, pertanto il primo punto della curva di polarizzazione risulta pressoché invariato, mentre con il crescere della densità di corrente le differenze fra gli effetti si fanno più sensibili. L’accrecimento delle diffusività al catodo migliora in modo conside-



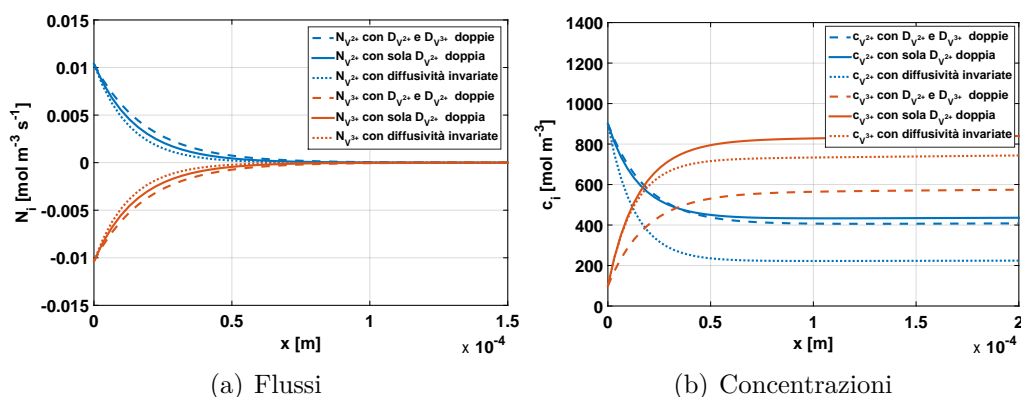
**Figura 5.23** – Confronto fra le polarizzazioni con valori di diffusività degli ioni vanadio invariati, raddoppiati solo all’anodo e solo al catodo,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

revole i tratti ad alta tensione, invece gli effetti delle variazioni all’anodo sono ben più significativi alle basse tensioni.

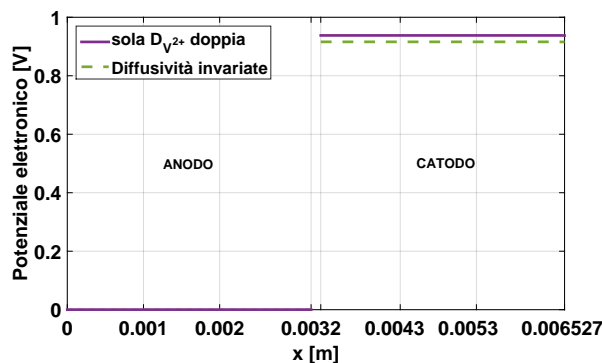
Si ricordi che profili analizzati con il modello *MEA* 1D ed 1D+1D, sono stati ottenuti imponendo rispettivamente una densità di corrente di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  ed una tensione di 1.25 V, e si collocano entrambi in un tratto della curva di polarizzazione in cui predominano gli effetti sulle prestazioni delle variazioni delle diffusività al catodo, mentre l’analisi dei profili a corrente maggiore evidenzierrebbe la maggiore influenza dell’incremento delle diffusività anodiche. Infine si considera il caso con sbilanciamento delle diffusività degli ioni appartenenti alla stessa semicella: esso conduce pur sempre ad un miglioramento delle prestazioni ma meno rilevante rispetto al caso in cui entrambi i parametri siano coinvolti. Si riportano in fig. 5.24 gli effetti sul profilo dei flussi e delle concentrazioni per l’analisi degli effetti dell’aumento della sola diffusività del  $\text{V}^{2+}$ .

Dal confronto si nota come la migliore propensione alla diffusione del  $\text{V}^{2+}$  produca lo stesso effetto sui flussi di entrambi gli ioni, mentre per quanto riguarda i profili di concentrazione sortisca un’influenza decisamente minore sul  $\text{V}^{3+}$ : nella determinazione di questi profili continua a giocare un ruolo rilevante il contributo migrativo del flusso ed esso dipende dalla diffusività del  $\text{V}^{3+}$  che è rimasta invariata.

Si può dunque già immaginare che le prestazioni in termini di tensione saranno in quest’ultimo caso quelle che mostrano i progressi inferiori.



**Figura 5.24** – Effetto dell’aumento della diffusività del solo  $V^{2+}$  all’anodo sui profili di flusso e di concentrazione,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .



**Figura 5.25** – Effetto dell’aumento della diffusività del solo  $V^{2+}$  all’anodo sul potenziale elettronico,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1 \text{ M}$ , SOC  $90\%$ .

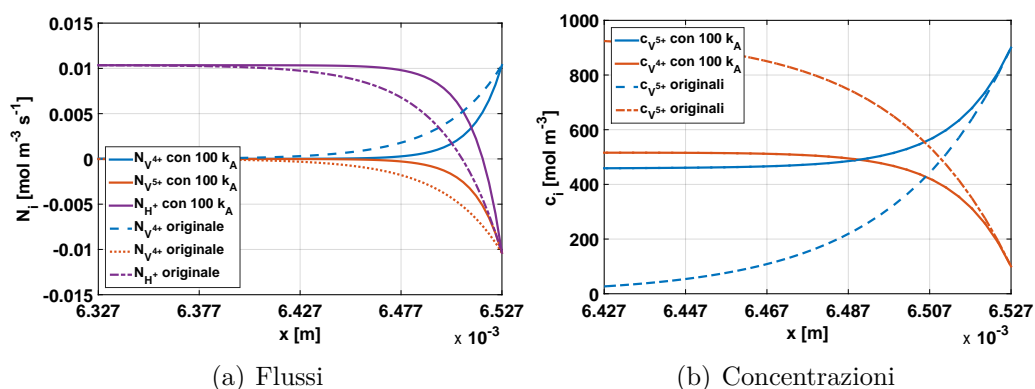
### 5.3.3 Costante di velocità della reazione

Si è evidenziato più volte come l’influenza determinata dalla variazione di uno dei parametri si combini con tutti gli altri fenomeni, primo fra i quali la cinetica. Si analizzano ora più nel dettaglio gli effetti cinetici attraverso la costante di velocità delle reazioni.

Alla luce della grande differenza fra le costanti anodiche e catodiche, si è deciso di accrescere di ben due ordini di grandezza la costante di velocità del catodo, in modo da renderla paragonabile alla corrispettiva all’anodo.

I confronti, visibili in fig. 5.26 sono effettuati ad una densità di corrente di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

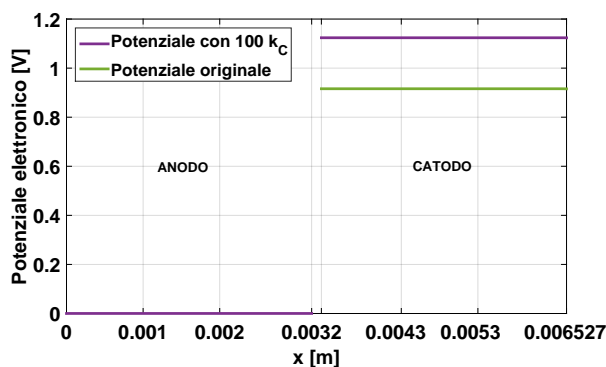
L’aumento della costante di velocità al catodo modifica immediatamente i profili di flusso e di concentrazione, rendendo i primi molto più ripidi rispetto



**Figura 5.26** – Effetto dell’aumento della costante di velocità della reazione catodica sui profili di flusso e di concentrazione attraverso l’elettrodo,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

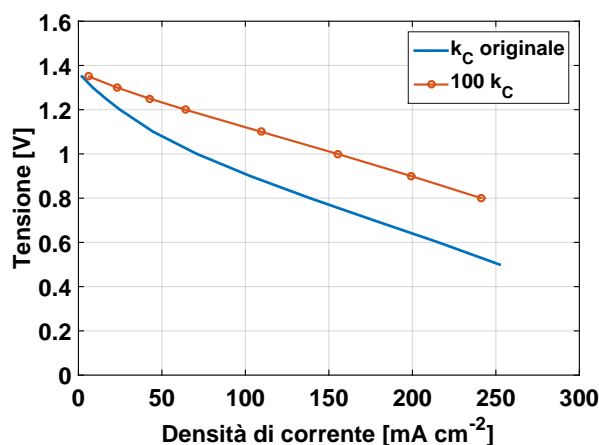
al caso originale e quindi simili a quanto si è osservato all’anodo. Questo avviene perché la reazione ha una cinetica più spinta e a pari corrente del caso originale richiede flussi meno consistenti. Le conseguenze sulle concentrazioni sono invece opposte come si può osservare in fig. 5.26(b). Dal momento che i flussi si riducono sensibilmente ed avvengono in uno spessore di elettrodo più ristretto, la concentrazione dei reagenti subisce in questo caso variazioni meno significative rispetto alla reazione lenta e vede estendersi lo spessore in cui può sviluppare il proprio gradiente.

L’effetto più rilevante dell’accelerazione della cinetica al catodo è come sempre il miglioramento delle prestazioni in termini di tensione ai capi della batteria, che mostra un sensibile aumento, come visibile in fig. 5.27.



**Figura 5.27** – Effetto dell’aumento della costante di velocità della reazione al catodo, sul potenziale elettronico,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 1 M, SOC 90%.

Per quanto riguarda la curva di polarizzazione di fig. 5.28, infine, l'effetto della cinetica modificata si fa sentire fin dal tratto iniziale con valori di densità di corrente decisamente accentuati. Essi si mantengono nettamente superiore alla polarizzazione originale per tutta la lunghezza della curva ma non la modificano per quanto riguarda il punto iniziale perché non agiscono sulla tensione di circuito aperto.



**Figura 5.28** – Confronto fra le polarizzazioni con costante di velocità al catodo accresciuta ed invariata, 1 M, SOC 90%.

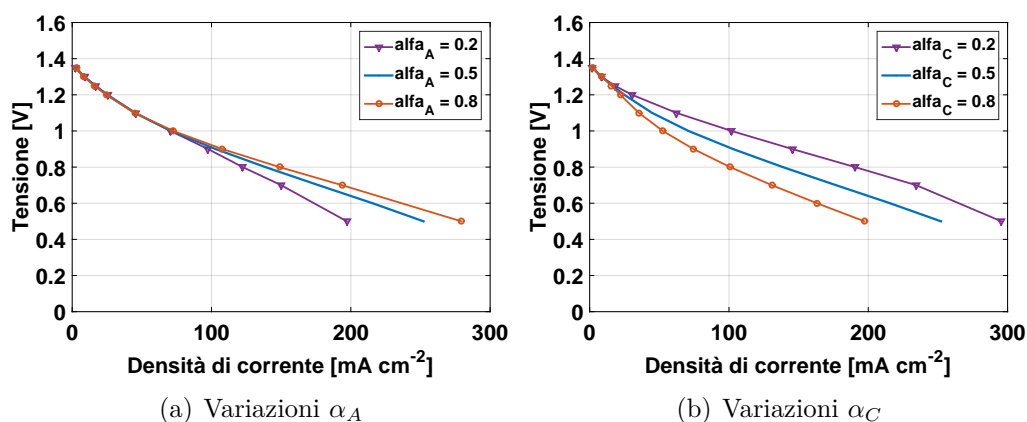
### 5.3.4 Coefficiente di trasferimento della carica

Infine si analizza l'effetto dei coefficienti di trasferimento della carica. Essi descrivono la simmetria tra reazione diretta ed inversa, e la loro influenza è variabile con la densità di corrente; pertanto i risultati più interessanti della loro variazione si possono apprezzare sulle curve di polarizzazione.

In fig. 5.29 sono rappresentate le polarizzazioni simulate con differenti valori del coefficiente di trasferimento della carica all'anodo e al catodo.

Ancora una volta gli effetti indotti dalle medesime variazioni all'anodo e al catodo sono molto differenti fra loro.

Innanzitutto le curve subiscono modifiche in direzioni opposte al crescere di  $\alpha_A$  e di  $\alpha_C$ . Questo è il risultato della definizione della cinetica catodica in sezione 4.2.3, dove si è scelto di considerare come reazione diretta l'ossidazione del  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$ , opposta a quella che si verifica al catodo durante la scarica. Questa scelta consente una maggiore chiarezza e coerenza formale fra le equazioni di anodo e catodo, e non compromette in alcun modo la correttezza



**Figura 5.29** – Confronto fra le polarizzazioni con differenti valori dei coefficienti di trasferimento della carica per l’anodo e per il catodo, 1 M, SOC 90%.

di valutazione della reazione proprio perché la formulazione di Butler-Volmer è utilizzata con la finalità di descrivere sia la carica che la scarica del sistema. L’aspetto più rilevante, invece, è l’influenza del coefficiente della reazione catodica sulle prestazioni, che ancora una volta è decisamente predominante rispetto al coefficiente anodico. Anche in questo caso non è possibile isolare esclusivamente l’effetto del singolo parametro considerato da tutti gli altri fattori e come si è evidenziato nelle analisi precedenti le variazioni al catodo risultano più influenti perché la sua velocità di reazione nella cinetica individua nel catodo il fattore limitante per la batteria.

L’aspetto più che mai evidente in quest’ultimo caso, tuttavia, è come non sia solo la pendenza della curva di polarizzazione a modificarsi ma la sua stessa forma. I cambiamenti imposti alla cinetica producono evidentemente modifiche nella previsione del comportamento elettrochimico dell’intero sistema e della sua risposta alle diverse condizioni operative.

Quest’ultimo aspetto, insieme all’intera analisi condotta, evidenzia la molteplicità di fattori che influenzano le prestazioni di una batteria a flusso al vanadio e la complessità delle loro interazioni nel determinarne il comportamento. I gradi di libertà associati al modello sono molteplici, così come i potenziali campi di indagine.

Quella delle batterie a flusso è infatti ad oggi una tecnologia molto promettente ma ancora non conosciuta con il grado di approfondimento che ne consentirebbe un’ottimizzazione mirata e consapevole.



# Conclusioni

Gli obiettivi proposti da questo lavoro consistono nell'acquisizione di una conoscenza più approfondita dei fenomeni fisici che determinano il funzionamento delle batterie a flusso al vanadio, e delle caratteristiche dei componenti che maggiormente influiscono sulle loro prestazioni.

É stata condotta una campagna sperimentale finalizzata alla rilevazione delle combinazioni di materiali, condizioni di flusso ed operative ottimali per le prestazioni del sistema.

Essa ha evidenziato come primo fattore determinante la configurazione del distributore: al fine di massimizzare lo sfruttamento della superficie attiva dell'elettrodo esso deve garantire una distribuzione il più possibile omogenea delle soluzioni su tutta l'area disponibile. Fra quelli testati lo schema di distribuzione migliore è risultato quello a canalina.

Si è inoltre potuto concludere come una caratteristica essenziale per l'elettrodo sia un'elevata area specifica attiva, equivalente alla disponibilità di siti attivi per la reazione; ma che non si possa prescindere dalla necessità di favorire la diffusione degli ioni ed il trasporto di massa. Pertanto si deve ricercare un compromesso fra un'elevata porosità ed un ridotto raggio medio dei pori. In aggiunta si è evidenziata la presenza di un trade off, per quanto riguarda i valori ottimali di spessore, tra la ricerca di elettrodi molto sottili che favoriscano la diffusione dei reagenti e la richiesta di spessori più significativi per incrementare l'area specifica. La tipologia di elettrodo che meglio combina tutte queste caratteristiche è risultato essere il feltro da 4.6 mm.

Infine si è potuto concludere come le condizioni di flusso influenzino il funzionamento della batteria solo all'interno di un certo campo di variazione: per portate troppo ridotte le prestazioni hanno uno scadimento accentuato dovuto all'incompleta sostituzione degli elettroliti negli elettrodi, mentre ad alte portate non è apprezzabile il beneficio dell'incremento nell'apporto di reagenti perché la stechiometria della reazione è già condotta ai suoi limiti.

Si è dunque sviluppato un modello fisico del sistema che permettesse di interpretare i dati sperimentali e di evidenziare i diversi fenomeni che concorrono al funzionamento della batteria nonché i differenti contributi alle perdite.

È stato dapprima implementato un modello monodimensionale della *MEA*, poi esteso ad 1D+1D introducendo la direzione di sviluppo del canale di distribuzione come seconda dimensione caratteristica.

In essi è introdotta la descrizione della fenomenologia più diffusa nei modelli affermati in letteratura. In particolare per la descrizione del trasporto delle specie si sono utilizzate le equazioni di Nernst-Planck. Il flusso è pertanto espresso come il risultato dell'interazione fra le sue componenti migrativa e diffusiva, determinate rispettivamente dal gradiente del potenziale ionico e della concentrazione. Per quanto riguarda le leggi della cinetica si è fatto ricorso alla formulazione di Butler-Volmer, che include le velocità della reazione diretta ed inversa e consente la simulazione dell'esercizio in carica ed in scarica della batteria. Si è infine introdotta una descrizione del meccanismo di diffusione degli ioni attraverso i pori dell'elettrodo e fino alla sua superficie, per evidenziare l'intervento delle perdite per trasporto di massa. La formulazione rigorosa di questi meccanismi ha richiesto l'utilizzo di una forma delle equazioni della cinetica in cui si mantiene la dipendenza della densità di corrente ionica dal potenziale di cella, senza fare ricorso alla definizione del sovrapotenziale.

Si è evidenziato che l'utilità di considerare le variazioni lungo la seconda dimensione sia rilevante soprattutto a basse portate, mentre in condizioni di flusso più sostenuto non si apprezzano gradienti significativi e non si giustifica l'onere computazionale aggiuntivo del modello 1D+1D.

I modelli sono stati utilizzati per la simulazione delle condizioni operative del sistema e sono stati validati sperimentalmente.

Essi si dimostrano particolarmente interessanti soprattutto perché offrono la possibilità di distinguere l'influenza dei diversi fenomeni sulle grandezze di interesse e di stimarne i profili attraverso gli elettrodi e la membrana. Entrambe le valutazioni non sono attuabili in sede sperimentale, pertanto la loro estrapolazione attraverso il modello assume un grande valore anche a finalità diagnostiche.

L'analisi dei flussi attraverso gli elettrodi ha permesso di confrontare l'influenza relativa delle loro componenti migrative e diffusive. Le considerazioni relative a questo aspetto dipendono fortemente dalle condizioni operative, tuttavia si è osservata in generale la prevalenza della componente diffusiva del flusso, mentre il contributo della migrazione diviene più influente ad alte correnti per effetto dei forti gradienti di potenziale ionico. Questi aspetti devono essere tenuti in considerazione se si vogliono esercire i sistemi ad alte densità di corrente, poiché si potrebbe instaurare un limite al trasporto, dovuto proprio alla migrazione. Relativamente a questo tema è emerso inoltre che per alcuni ioni la componente migrativa risulta concorde a quella diffusiva, quindi favorevole ad essa, mentre per altri risulta sfavorevole. Questo accade

---

perché il profilo del flusso migrativo dipende dal gradiente del potenziale ionico, uguale per tutte le specie, invece i flussi globali dipendono dalla stechiometria della reazione e si delineano in modo opposto per i diversi reagenti. Si è infine eseguita un'analisi della sensitività dei modelli ai parametri di maggiore interesse. Essa ha evidenziato la dipendenza delle perdite per trasporto di massa dalla dimensione dei pori dell'elettrodo e l'influenza esercitata da questo parametro ad alte correnti. Un ultimo aspetto di rilievo è l'influenza dei parametri della cinetica sul comportamento della batteria: le costanti della velocità individuano la reazione limitante ed ogni loro variazione determina prestazioni significativamente differenti. I coefficienti di trasferimento della carica invece modificano la simmetria di comportamento fra l'esercizio del sistema in carica ed in scarica con effetti amplificati o smorzati a seconda della reazione limitante.



# Appendice A

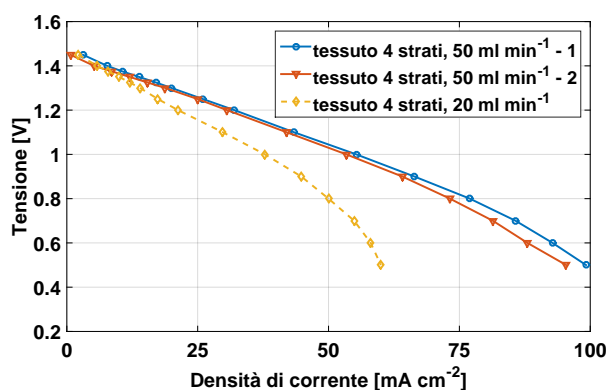
## Prove supplementari con il distributore a pilastri

Si riportano in questa appendice alcune prove che per semplicità espositiva non si sono riportate nella trattazione del capitolo 2. Si tratta infatti di test che confermano le tendenze già rilevate e che sono stati svolti a scopo di verifica e per completezza.

### A.1 Successione di polarizzazioni senza ricarica intermedia su 4 strati di tessuto sovrapposti

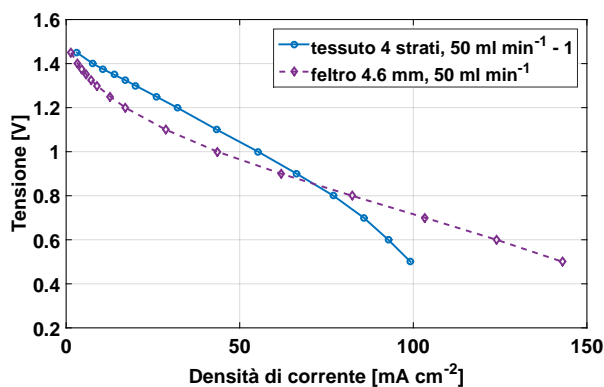
Per indagare il comportamento dell'elettrodo ottenuto dalla sovrapposizione di quattro strati di tessuto in uno spessore di 1 mm, si è eseguita una successione di polarizzazioni non intervallate dalla ricarica delle soluzioni ad una portata di  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Essa ha integrato le informazioni relative alla medesima modalità di prova con flusso di elettroliti imposto a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . In fig. A.1 sono riportate le polarizzazioni in successione e le si può confrontare con la prima curva della successione con portata di  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

Come anticipato le prove confermano quanto già esposto: le curve risultano ripetibili e l'effetto della riduzione dello stato di carica produce un graduale scadimento delle prestazioni in linea con la relazione *SOC-OCV* della sezione 1.2. Il confronto con la curva a portata inferiore permette di osservare inoltre un miglioramento delle prestazioni conseguito con l'aumento del flusso degli elettroliti, aspetto distintivo rispetto alla serie di prove sul singolo strato di tessuto, in cui non conveniva superare i  $30 \text{ mL min}^{-1}$ .



**Figura A.1** – Successione di polarizzazioni a  $50 \text{ mL min}^{-1}$  senza ricarica intermedia degli elettroliti, con quattro strati di tessuto, pilastri,  $0.5 \text{ M}$ ; confronto con prima polarizzazione a  $20 \text{ mL min}^{-1}$ .

Dal momento che nelle polarizzazioni con un solo strato di tessuto non si era conseguito un incremento delle prestazioni con la portata, in fig. A.2 si confronta il livello raggiunto in questa serie di prove con quello dell'elettrodo in feltro da  $4.6 \text{ mm}$ .



**Figura A.2** – Confronto fra le polarizzazioni a  $50 \text{ mL min}^{-1}$  con 4 strati di tessuto e con il feltro  $4.6 \text{ mm}$ , pilastri,  $0.5 \text{ M}$ .

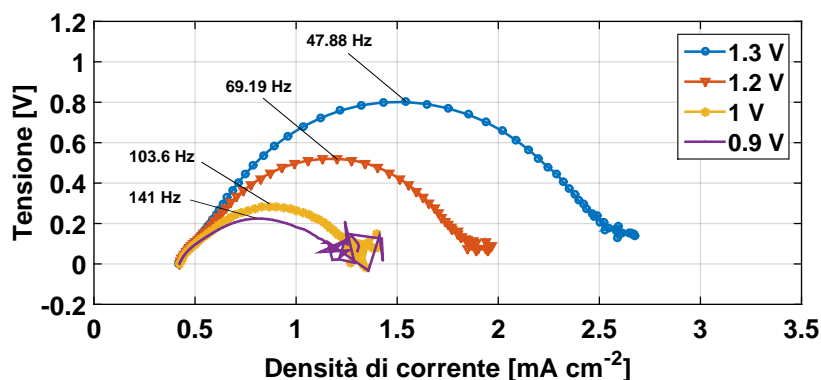
Come prevedibile la curva non raggiunge valori di densità di corrente paragonabili a quelli del feltro per le basse tensioni, tuttavia tutto il tratto iniziale della curva di polarizzazione conferma un'ottima prestazione degli elettrodi in tessuto per quanto riguarda la cinetica.

## A.2 Misure di impedenza per l'elettrodo in feltro da 4.6 mm con quattro serbatoi

Al fine di favorire la stabilizzazione del segnale a bassa frequenza per la rilevazione del secondo semicerchio nel diagramma di Nyquist, si sono svolte delle prove di impedenza a quattro serbatoi ed a una portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . Il ricorso ai quattro serbatoi permette di assicurare che lo stato di carica delle soluzioni alimentate alla batteria non sia variabile perché gli elettroliti estratti sono inviati ad un serbatoio distinto rispetto a quello in cui si trovano le soluzioni da pompare agli elettrodi. Tuttavia la portata non è stata ridotta quanto sarebbe richiesto per raggiungere i livelli di frequenza caratteristici del trasporto di massa per i liquidi [22] per limiti dell'apparato sperimentale. A questo si aggiunge che la pompa peristaltica introduce una sensibile pulsazione della portata, che sfavorisce la stabilizzazione del segnale.

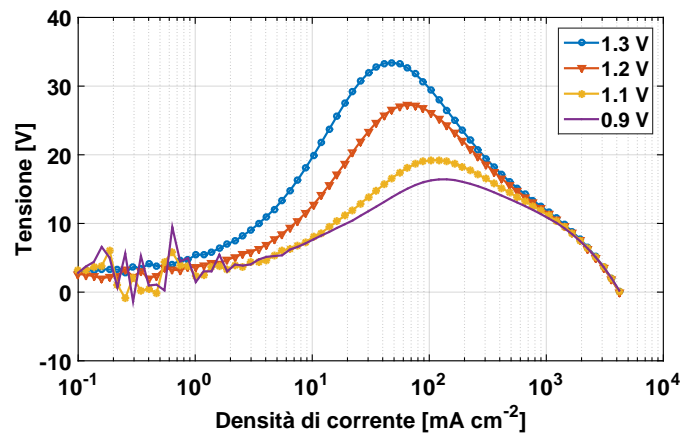
In fig. A.3 si riporta il diagramma di Nyquist ricostruito a partire dai dati misurati.

A causa del ridotto volume di soluzioni disponibili e dei tempi richiesti dalle prove *EIS* è stato possibile svolgere un numero di misurazioni inferiori rispetto al caso con due serbatoi.



**Figura A.3** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M, diagramma di Nyquist.

Come previsto le rilevazioni risultano molto disturbate alle basse frequenze, in particolare al ridursi della tensione imposta, ed impediscono il conseguimento degli obiettivi previsti per quanto riguarda la rilevazione del secondo semicerchio. Le curve risultano coerenti con quelle ottenute nelle prove con due serbatoi. Si riporta in fig. A.4 i diagrammi di Bode da cui sono state estrapolate le frequenze dei picchi di impedenza.



**Figura A.4** – Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M, diagramma di Bode.



# Appendice B

## Prove supplementari con il distributore a canalina

Si riportano in questa appendice alcune prove che per semplicità espositiva non si sono riportate nella trattazione del capitolo 3.

### B.1 Polarizzazioni con quattro serbatoi per soluzioni 0.5 M, feltro 4.6 mm

Per garantire la migliore stabilizzazione del segnale compatibilmente con i limiti tecnici, le misure delle *EIS* sono state svolte utilizzando la configurazione con quattro serbatoi e facendo anticipare ogni prova di impedenza da una polarizzazione per permettere alla corrente di esaurire il transitorio.

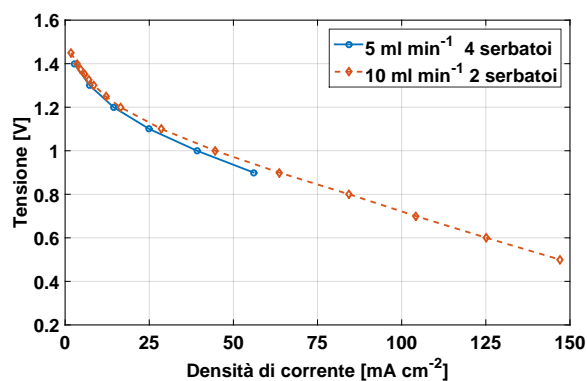
In questo modo oltre alle informazioni esposte nella sezione 3.1.4 si sono potuti raccogliere i dati necessari a ricostruire la curva di polarizzazione per la portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$  osservabile in fig. B.1.

Si noti che il numero dei punti misurati è limitato dai volumi di elettroliti disponibili. Il confronto con la polarizzazione a  $10 \text{ mL min}^{-1}$  conferma che la curva è perfettamente in linea con gli standard dell'elettrodo.

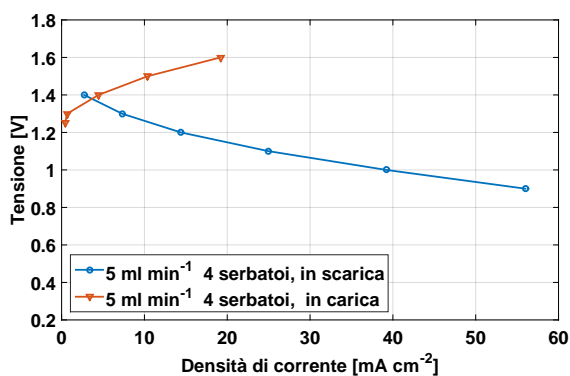
La stessa tipologia di prove è stata eseguita anche in carica; si riportano in fig. B.2 il confronto fra la polarizzazione in carica ed in scarica con quattro serbatoi.

Infine si confronta in fig. B.3 la curva ottenuta in carica con quattro serbatoi con due polarizzazioni eseguite in carica nella configurazione a due serbatoi e alla portata di  $5 \text{ mL min}^{-1}$  per verificarne la ripetibilità.

Le due curve si distinguono per i tempi predisposti per la stabilizzazione della corrente, nel primo caso di 3 min, nel secondo caso di 5 min.

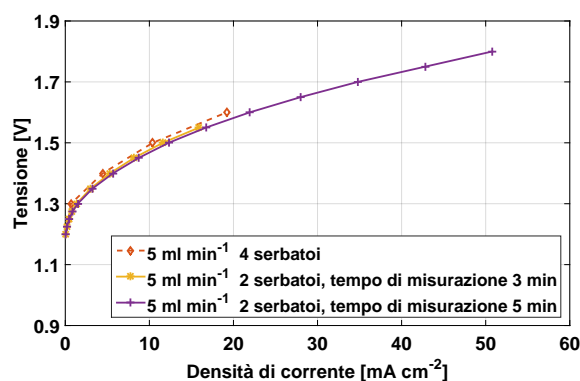


**Figura B.1** – Polarizzazione con quattro serbatoi 5 mL min<sup>-1</sup>, feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M; confronto con polarizzazione a 10 mL min<sup>-1</sup>.



**Figura B.2** – Polarizzazioni con quattro serbatoi, in carica e scarica, con feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M.

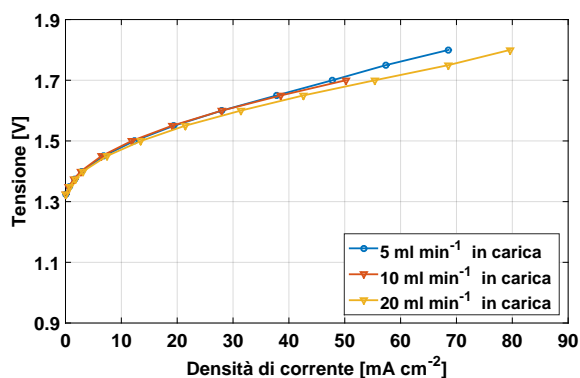
Si conferma la ripetibilità delle prove anche in carica e in particolare si è verificato che il tempo predisposto per la stabilizzazione della corrente è sufficiente per poter considerare esaurito il transitorio.



**Figura B.3** – Polarizzazioni in carica con due, quattro serbatoi e diversi tempi di misurazione, elettrodo in feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M.

## B.2 Polarizzazioni in carica per soluzioni 1 M, feltro 4.6 mm

Si sono eseguite prove di polarizzazione potenziostatica in carica nella configurazione a due serbatoi, con l'elettrodo in feltro da 4.6 mm e soluzioni 1 M. L'osservazione delle curve riportate in fig. B.4 in diverse condizioni di flusso permette di affermare che esse siano in linea con le informazioni raccolte dalle prove in scarica: al crescere della portata aumenta la richiesta energetica a pari tensione imposta, pertanto aumentano le densità di corrente assorbite.



**Figura B.4** – Polarizzazioni in carica a flussi crescenti con elettrodo in feltro 4.6 mm, canalina, 1 M.

Anche in questo caso le densità di corrente si sono stabilizzate nei tempi predisposti.



# Appendice C

## Specifiche degli strumenti di misura

Si riportano le specifiche tecniche degli strumenti di misura utilizzati nel corso della campagna sperimentale.

### C.1 Potenziostato/galvanostato

Questo strumento può essere sfruttato per numerose misure diagnostiche, tra cui polarizzazioni ed *EIS*. La sua larghezza di banda di frequenza di oltre 1 MHz con una tensione limite di 30 V lo rendono molto indicato per l'esecuzione di spettroscopie elettrochimiche di impedenza, in particolare in associazione con il modulo FRA32M.

#### Metrohm Autolab PGSTAT302N

Range di tensione:	$\pm 10 \text{ V}$
Tensione limite:	$\pm 30 \text{ V}$
Risoluzione sulla tensione:	$\pm 0.3 \mu\text{V}$
Incertezza sulla tensione:	$\pm 0.2 \%$ sulla misura
Corrente massima:	$\pm 2 \text{ A}$
Range di corrente:	10 nA – 1 A
Risoluzione sulla corrente:	$\pm 0.0003 \%$
Incertezza sulla corrente:	$\pm 0.2 \%$ sulla misura

### Frequency Response Analyzer FRA32M

Range di frequenza:	10 $\mu$ Hz – 1 MHz
Risoluzione sulla frequenza:	$\pm 0.003$ %

## C.2 Pompa peristaltica

Per l'alimentazione delle soluzioni alle semicelle si sfruttano pompe peristaltiche, in grado di fornire con estrema precisione le portate di fluido richieste. Il funzionamento si basa sulla deformazione dei tubi di alimentazione per schiacciamento da parte delle testine rotanti che producono un avanzamento della zona compressa. Nel tubo si genera una depressione atta a richiamare il flusso di elettrolita desiderato.

### Pompa Watson-Marlow 323S

Range di velocità:	3 – 400 rpm
<b>Testina</b>	Watson-Marlow 313D
Range di velocità:	3 – 400 rpm
Range di portata:	3 – 400 mL min <sup>-1</sup>
Incertezza:	$\pm 0.5$ % sulla misura
<b>Tubi</b>	Viton - Heidolf
Diametro interno:	3 mm
Spessore:	1.6 mm

## C.3 Spettrofotometro UV-visibile

Le applicazioni delle misure di assorbanza sono molteplici in elettrochimica, nella campagna sperimentale esse si sono rivelate utili per monitorare la concentrazione degli ioni vanadio nelle soluzioni elettrolitiche e stimarne lo stato di carica.

**Spectra System SEC2000-UV/VIS**

Sorgente luminosa:	Alogena al deuterio e tungsteno
Range di lunghezze d'onda:	220 – 800nm
Risoluzione sulle lunghezze d'onda:	$1.8 \pm 0.2$ nm
Incertezza:	$\pm 1\%$ sulla misura
Massima velocità della testina:	110 rpm





# Nomenclatura

## Variabili e simboli

Simbolo	Unità di misura	Descrizione
$a$	$\text{m}^{-1}$	Area specifica attiva
$A$	$\text{m}^2$	Superficie
$c$	$\text{mol m}^{-3}$	Concentrazione bulk
$c^s$	$\text{mol m}^{-3}$	Concentrazione superficiale
$D$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusività
$E$	V	Potenziale
$h$	m	Altezza e spessore del canale
$i$	$\text{A m}^{-3}$	Densità di corrente volumetrica
$j$	$\text{A m}^{-2}$	Densità di corrente
$k$	$\text{m s}^{-1}$	Costante di velocità della reazione
$k_d$	$\text{s}^{-1}$	Costante di velocità di dissociazione
$L$	m	Lunghezza del canale
$L_e$	m	Spessore dell'elettrodo
$L_m$	m	Spessore della membrana
$n$	-	Numero di elettroni coinvolti nella reazione
$N$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Flusso molare
$R$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Costante universale dei gas
$R$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Termine di sorgente
$r_p$	m	Raggio medio dei pori
$T$	K	Temperatura
$u$	$\text{mol m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$	Mobilità ionica
$v$	$\text{m s}^{-1}$	Velocità locale nel canale
$x$	m	Coordinata attraverso la MEA
$y$	m	Coordinata lungo il canale
$z$	-	Valenza
$Z$	$\Omega$	Impedenza

## Acronimi

Sigla	Descrizione
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
GDL	Gas Diffusion Layer
MEA	Membrane Electrode Assembly
MPL	Micro Porous Layer
OCV	Open Circuit Voltage
ODE	Ordinary Differential Equation
PTFE	Politetrafluoroetilene
SEM	Scanning Electron Microscope
SOC	State Of Charge
VRFB	Vanadium Redox Flow Battery

## Lettere greche

Simbolo	Unità di misura	Descrizione
$\alpha$	-	Coefficiente di trasferimento della carica
$\beta$	-	Grado di dissociazione
$\partial$	$m^{-1}$	Derivata parziale
$\varepsilon$	-	Porosità degli elettrodi
$\Delta V$	V	Tensione
$\eta_C$	-	Efficienza di carica
$\eta_V$	-	Efficienza di tensione
$\eta_E$	-	Efficienza energetica
$\nabla$	$m^{-1}$	Gradiente
$\nabla \cdot$	$m^{-1}$	Divergenza
$\nu$	-	Coefficiente stechiometrico
$\phi$	V	Potenziale
$\sigma$	$S m^{-1}$	Conducibilità elettronica

## Apici

Simbolo	Descrizione
0	Relativo alla condizione di equilibrio
0'	Relativo alle condizioni standard
*	Relativo ad un valore imposto
A	Relativo all'anodo
C	Relativo al catodo
<i>eff</i>	Effettivo
<i>s</i>	Relativo alla superficie dei pori

## Pedici

Simbolo	Descrizione
A	Relativo all'anodo
C	Relativo al catodo
<i>cella</i>	Relativo alla cella elettrochimica
<i>f</i>	Relativo alle cariche fisse
<i>i</i>	Relativo alla specie i-esima
<i>l</i>	Relativo alla fase liquida
<i>n</i>	Relativo alla fase n-esima, escluso l' $\text{SO}_4^{2-}$
<i>m</i>	Relativo alla membrana
<i>p</i>	Relativo ai pori degli elettrodi
<i>s</i>	Relativo alla fase solida
$V^{2+}$	Relativo allo ione vanadio $V^{2+}$
$V^{3+}$	Relativo allo ione vanadio $V^{3+}$
$V^{4+}$	Relativo allo ione vanadio $\text{VO}^{2+}$
$V^{5+}$	Relativo allo ione vanadio $\text{VO}_2^+$
$H^+$	Relativo ai protoni
$\text{HSO}_4^-$	Relativo allo ione $\text{HSO}_4^-$
$\text{SO}_4^{2-}$	Relativo allo ione $\text{SO}_4^{2-}$



# Elenco delle figure

1.1	Schema d'impianto semplificato . . . . .	4
1.2	Stati di ossidazione del vanadio . . . . .	5
1.3	Ricostruzione della relazione SOC-OCV . . . . .	8
1.4	Impianto di Yokohama in Giappone . . . . .	13
1.5	Principali componenti della cella elettrochimica . . . . .	14
1.6	Sali di solfato di vanadio . . . . .	16
2.1	Apparato sperimentale . . . . .	20
2.2	Collettori in grafite con diversi schemi di distribuzione . . . . .	21
2.3	Immagini SEM degli elettrodi utilizzati nelle prove sperimentali	22
2.4	Curva di polarizzazione generalizzata per una VRFB . . . . .	24
2.5	Polarizzazioni a flussi crescenti con tessuto, pilastri, 0.5 M . . . . .	27
2.6	Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con tessuto, pilastri, 0.5 M . . . . .	27
2.7	Polarizzazioni a flussi crescenti con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M	28
2.8	Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M . . . . .	29
2.9	Polarizzazioni a flussi crescenti con feltro 6 mm, pilastri, 0.5 M	30
2.10	Confronto fra polarizzazioni alla stessa portata con feltro 6 mm, pilastri, 0.5 M . . . . .	30
2.11	Confronto fra polarizzazioni a 20 mL min <sup>-1</sup> con quattro strati di tessuto e con uno solo, pilastri, 0.5 M . . . . .	32
2.12	Successione di polarizzazioni a 20 mL min <sup>-1</sup> senza ricarica in- termedia, con quattro strati di tessuto, pilastri, 0.5 M . . . . .	32
2.13	Polarizzazioni in due condizioni di flusso con MPL, pilastri, 0.5 M . . . . .	33
2.14	Confronto fra polarizzazioni a 20 mL min <sup>-1</sup> con i diversi elet- trodi, pilastri, 0.5 M . . . . .	34
2.15	Spettri di Impedenza Elettrochimica a 20 mL min <sup>-1</sup> , con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M, diagramma di Nyquist . . . . .	35

2.16	Spettri di Impedenza Elettrochimica a $20 \text{ mL min}^{-1}$ , con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M, diagramma di Bode . . . . .	36
2.17	Cicli di carica e scarica statici con feltro 4.6 mm, pilastri, 0.5 M . . . . .	37
2.18	Spettri di assorbanza delle soluzioni anodiche . . . . .	39
2.19	Confronto fra gli spettri registrati dai due strumenti . . . . .	40
3.1	Confronto fra polarizzazioni con canalina e con pilastri, tessuto, 0.5 M . . . . .	42
3.2	Confronto fra polarizzazioni a $20 \text{ mL min}^{-1}$ con tessuto, canalina, 0.5 M . . . . .	43
3.3	Confronto fra polarizzazioni con canalina e con pilastri, feltro 4.6 mm, 0.5 M . . . . .	44
3.4	Polarizzazioni a flussi crescenti con feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M . . . . .	44
3.5	Successione di polarizzazioni a $20 \text{ mL min}^{-1}$ senza ricarica intermedia, con feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M . . . . .	45
3.6	Confronto fra polarizzazioni a $20 \text{ mL min}^{-1}$ con feltro 4.6 mm e con tessuto, canalina, 0.5 M . . . . .	46
3.7	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M, diagramma di Nyquist . . . . .	47
3.8	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, 0.5 M, diagramma di Bode . . . . .	47
3.9	Confronto fra cicli di carica e scarica statici con canalina e con pilastri, feltro 4.6 mm, 0.5 M . . . . .	48
3.10	Polarizzazioni a flussi crescenti con tessuto, canalina, 1 M . . . . .	49
3.11	Polarizzazioni a flussi crescenti con feltro 4.6 mm, canalina, 1 M . . . . .	50
3.12	Successione di polarizzazioni a $20 \text{ mL min}^{-1}$ senza ricarica intermedia, con feltro 4.6 mm, canalina, 1 M . . . . .	51
3.13	Successione di polarizzazioni con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, 1 M . . . . .	52
3.14	Polarizzazioni a flussi crescenti con carbon paper, canalina, 1 M . . . . .	53
3.15	Confronto fra polarizzazioni con carbon paper, tessuto e feltro, canalina, 1 M . . . . .	54
3.16	Confronto fra polarizzazioni a $20 \text{ mL min}^{-1}$ con i diversi tipi di elettrodo, canalina, 1 M . . . . .	54
3.17	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, 1 M, diagramma di Nyquist . . . . .	55
3.18	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro 4.6 mm, canalina, 1 M, diagramma di Bode . . . . .	56
3.19	Confronto fra cicli di carica e scarica statici 1 M e 0.5 M, feltro 4.6 mm, canalina . . . . .	56

---

3.20	Confronto fra polarizzazioni con soluzioni 0.5 M, 1 M e 2 M, con canalina, feltro 4.6 mm . . . . .	58
3.21	Verifica della coerenza delle portate inviate all'anodo e al catodo per la soluzione 2 M . . . . .	59
4.1	Schema dei domini del modello . . . . .	63
4.2	Profili di densità di corrente ionica attraverso la MEA . . . . .	79
4.3	Profili di flusso dei reagenti attraverso gli elettrodi . . . . .	79
4.4	Profili di flusso dei protoni attraverso la MEA . . . . .	80
4.5	Profili di concentrazione dei reagenti attraverso gli elettrodi . . . . .	81
4.6	Profili dei potenziali attraverso la MEA . . . . .	81
4.7	Profili del potenziale della fase solida attraverso gli elettrodi . . . . .	82
4.8	Profili del potenziale della fase liquida attraverso gli elettrodi . . . . .	82
4.9	Schema di distribuzione del flusso a canalina . . . . .	83
4.10	Profilo di densità di corrente ionica lungo il canale di distribuzione . . . . .	86
4.11	Profili di concentrazioni dei reagenti lungo la canalina anodica . . . . .	86
4.12	Profili di concentrazioni dei reagenti lungo la canalina catodica . . . . .	87
4.13	Profili di concentrazione dei protoni lungo i canali di distribuzione anodico e catodico . . . . .	87
4.14	Confronto fra i profili di densità di corrente a $20 \text{ mL min}^{-1}$ e $1 \text{ mL min}^{-1}$ , lungo il canale di distribuzione . . . . .	88
4.15	Confronto fra i profili di concentrazione dei reagenti a $20 \text{ mL min}^{-1}$ e $1 \text{ mL min}^{-1}$ , lungo le canaline anodica e catodica . . . . .	89
4.16	Profili di concentrazione dei reagenti negli elettrodi . . . . .	90
4.17	Profili di concentrazione dei protoni negli elettrodi . . . . .	91
4.18	Profili di densità di corrente all'anodo . . . . .	91
5.1	Confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella fornita dal modello, 1 M . . . . .	96
5.2	Confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella fornita dal modello, 0.5 M . . . . .	97
5.3	Confronto fra le componenti del flusso di $V^{2+}$ e di $V^{4+}$ attraverso gli elettrodi, nel tratto all'interfaccia con l'alimentazione . . . . .	98
5.4	Confronto fra le componenti del flusso di $V^{2+}$ attraverso l'anodo, in un tratto intermedio . . . . .	100
5.5	Confronto fra le componenti del flusso di protoni attraverso gli elettrodi . . . . .	100
5.6	Confronto fra le componenti del flusso di protoni attraverso il catodo, ingrandimento . . . . .	101
5.7	Confronto fra le componenti del flusso di $V^{2+}$ e di $V^{5+}$ attraverso gli elettrodi, ad alta e bassa corrente . . . . .	102

5.8	Confronto fra le componenti del flusso di protoni attraverso gli elettrodi, ad alta e bassa corrente . . . . .	102
5.9	Confronto fra le componenti migrative del flusso di $V^{2+}$ e di $V^{3+}$ attraverso l'anodo, in carica e scarica . . . . .	103
5.10	Confronto fra le componenti del flusso di $V^{5+}$ e di protoni attraverso il catodo, in carica e scarica . . . . .	104
5.11	Profili delle componenti di flusso dei reagenti lungo i canali di distribuzione anodico e catodico . . . . .	104
5.12	Profili delle componenti di flusso dei protoni lungo i canali di distribuzione anodico e catodico . . . . .	105
5.13	Effetto dell'aumento del raggio dei pori sui profili dei potenziali attraverso gli elettrodi . . . . .	106
5.14	Effetto dell'aumento del raggio dei pori sui profili di concentrazione di $V^{2+}$ e di $V^{3+}$ attraverso l'anodo . . . . .	106
5.15	Effetto dell'aumento del raggio dei pori sui profili di densità di corrente attraverso l'anodo . . . . .	107
5.16	Confronto fra le polarizzazioni con raggio dei pori di $1 \mu\text{m}$ e di $100 \mu\text{m}$ . . . . .	108
5.17	Effetto dell'aumento delle diffusività degli ioni vanadio all'anodo sui profili di flusso attraverso l'elettrodo . . . . .	109
5.18	Effetto dell'aumento delle diffusività degli ioni vanadio all'anodo sui profili di concentrazione attraverso l'elettrodo . . . . .	109
5.19	Effetto dell'aumento delle diffusività degli ioni vanadio all'anodo sul potenziale elettronico . . . . .	110
5.20	Effetto dell'aumento delle diffusività degli ioni vanadio al catodo sui profili di flusso e di concentrazione attraverso l'elettrodo	110
5.21	Effetto dell'aumento delle diffusività degli ioni vanadio al catodo sul potenziale elettronico . . . . .	111
5.22	Confronto fra i profili di densità di corrente lungo il canale di alimentazione, con valori di diffusività degli ioni vanadio invariati, raddoppiati all'anodo, e solo al catodo . . . . .	111
5.23	Confronto fra le polarizzazioni con valori di diffusività degli ioni vanadio invariati, raddoppiati solo all'anodo, e solo al catodo	112
5.24	Effetto dell'aumento della diffusività del solo $V^{2+}$ all'anodo, sui profili di flusso e di concentrazione attraverso l'elettrodo . . . . .	113
5.25	Effetto dell'aumento della diffusività del solo $V^{2+}$ all'anodo sul potenziale elettronico . . . . .	113
5.26	Effetto dell'aumento della costante di velocità della reazione catodica, sui profili di flusso e di concentrazione attraverso l'elettrodo . . . . .	114



---

5.27	Effetto dell'aumento della costante di velocità della reazione catodica, sul potenziale elettronico . . . . .	114
5.28	Confronto fra le polarizzazioni con costante di velocità al catodo accresciuta ed invariata . . . . .	115
5.29	Confronto fra le polarizzazioni con differenti valori dei coefficienti di trasferimento della carica per l'anodo e per il catodo .	116
A.1	Successione di polarizzazioni a $50 \text{ mL min}^{-1}$ senza ricarica intermedia, con quattro strati di tessuto, pilastri, $0.5 \text{ M}$ . . . . .	122
A.2	Confronto fra polarizzazioni con 4 strati di tessuto e con il feltro $4.6 \text{ mm}$ , a $50 \text{ mL min}^{-1}$ , pilastri, $0.5 \text{ M}$ . . . . .	122
A.3	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , pilastri, $0.5 \text{ M}$ , diagramma di Nyquist . . . . .	123
A.4	Spettri di Impedenza Elettrochimica con quattro serbatoi, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , pilastri, $0.5 \text{ M}$ , diagramma di Bode . . . . .	124
B.1	Polarizzazione a $5 \text{ mL min}^{-1}$ con quattro serbatoi, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , canalina, $0.5 \text{ M}$ . . . . .	126
B.2	Polarizzazioni a $5 \text{ mL min}^{-1}$ con quattro serbatoi, in carica e scarica, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , canalina, $0.5 \text{ M}$ . . . . .	126
B.3	Polarizzazioni in carica con due, quattro serbatoi e diversi tempi di misurazione, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , canalina, $0.5 \text{ M}$ . . . . .	127
B.4	Polarizzazioni in carica a flussi crescenti, con feltro $4.6 \text{ mm}$ , canalina, $1 \text{ M}$ . . . . .	127



# Elenco delle tabelle

1.1	Scomposizione dei costi interni di una VRFB . . . . .	11
4.1	Termini di sorgente per la fase liquida all'anodo . . . . .	67
4.2	Termini di sorgente per la fase liquida al catodo . . . . .	73
4.3	Riassunto delle equazioni utilizzate nel modello 1D . . . . .	78
4.4	Riepilogo delle condizioni al contorno utilizzate nel modello . .	78
5.1	Parametri utilizzati nella simulazione . . . . .	95



# Bibliografia

- [1] CNR-ITAE. Relazione sullo stato dell'arte su membrane per VRFB. Technical report, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 2012. URL [http://www.ricercadisistema.it:8080/site/binaries/content/assets/cnr/par2008/accumulo-energia-par2008/5.2\\_all\\_d\\_2\\_4a\\_accumulo.pdf](http://www.ricercadisistema.it:8080/site/binaries/content/assets/cnr/par2008/accumulo-energia-par2008/5.2_all_d_2_4a_accumulo.pdf).
- [2] M. A. G. M. Skyllas Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane. New All Vanadium Redox Flow Cell. *Journal of the Electrochemical Society. Electrochem. Soc.*, 133(5):1057–1058, 1986. doi: 10.1149/1.2108706. URL <http://dx.doi.org/10.1149/1.2108706>.
- [3] P. Alotto, M. Guarnieri, e F. Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:325–335, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2013.08.001. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>.
- [4] EWE. NEXT ENERGY - Research Centre for Energy Technology. URL <http://www.next-energy.de/cell-components.html>.
- [5] a. a. Shah, M. J. Watt-Smith, e F. C. Walsh. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. *Electrochimica Acta*, 53:8087–8100, 2008. doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.067. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.067>.
- [6] B. Zakeri e S. Syri. Electrical energy storage systems : A comparative life cycle cost analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42: 569–596, 2015. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.011. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.011>.
- [7] Q. Xu, T. S. Zhao, e P. K. Leung. Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 105:47–56, 2013. doi: 10.1016/j.apenergy.2012.12.041. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.041>.

- [8] C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, e F. Xing. Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(3): 1281–1294, 2013. doi: 10.1021/jz4001032. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jz4001032>.
- [9] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, e Q. Liu. Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41:1137–1164, 2011. doi: 10.1007/s10800-011-0348-2. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>.
- [10] L. Sumitomo Electric Industries. Sumitomo Electric commences the demonstration of megawatt-class power generation/storage system at Yokohama Works., 2012. URL [http://global-sei.com/news/press/12/prs069\\_s.html](http://global-sei.com/news/press/12/prs069_s.html).
- [11] E. Rovera. *Sviluppo di un modello di una batteria a flusso vanadio-vanadio*. Master thesis, Politecnico di Milano, 2014. URL <http://hdl.handle.net/10589/93739>.
- [12] D. S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. M. Grim, a. B. Papandrew, A. Turhan, T. a. Zawodzinski, e M. M. Mench. Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture. *Journal of Power Sources*, 206:450–453, 2012. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.026. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.026>.
- [13] S. Won, K. Oh, e H. Ju. Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, pagine 1–11, 2015. doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.166. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.166>.
- [14] F. Maroni, S. Calcaterra, M. Secchiaroli, F. Nobili, e R. Marasasi. Studi di base sulla batteria redox vanadio / vanadio. 2013. URL [http://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/accumulo/2012/rds-2013-253.pdf](http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/accumulo/2012/rds-2013-253.pdf).
- [15] M. S. K. E. Sum, M. Rychcik. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 16:85–95, 1985. doi: 10.1016/0378-7753(85)80082-3. URL [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(85\)80082-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(85)80082-3).
- [16] D. Zhang, Q. Liu, e Y. Li. *Reactor and Process Design in Sustainable Energy Technology*. Elsevier B.V., 2014. doi: 10.1016/

- B978-0-444-59566-9.00003-X. URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59566-9.00003-X>.
- [17] C. Paoletti, A. Pozio, e P. P. Prosini. Studio preliminare su sistemi redox a flusso. 2013. URL [http://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/accumulo/2012/rds-2013-252.pdf](http://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/accumulo/2012/rds-2013-252.pdf).
- [18] I. Mayrhuber, C. R. Dennison, V. Kalra, e E. C. Kumbur. Laser-perforated carbon paper electrodes for improved mass-transport in high power density vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 260:251–258, 2014. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.007. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.007>.
- [19] S. K. Park, J. Shim, J. H. Yang, C. S. Jin, B. S. Lee, Y. S. Lee, K. H. Shin, e J. D. Jeon. The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 116:447–452, 2014. doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.073. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.073>.
- [20] T. A. Z. D. A. Z. T. Alexander B. Papandrew. Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41:1175–1182, 2011. doi: 10.1007/s10800-011-0335-7. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-011-0335-7>.
- [21] a. Benjamin, E. Agar, C. R. Dennison, e E. C. Kumbur. On the quantification of coulombic efficiency for vanadium redox flow batteries: Cutoff voltages vs. state-of-charge limits. *Electrochemistry Communications*, 35:42–44, 2013. doi: 10.1016/j.elecom.2013.07.041. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.041>.
- [22] C.-N. Sun, F. M. Delnick, D. S. Aaron, a. B. Papandrew, M. M. Mench, e T. a. Zawodzinski. Resolving Losses at the Negative Electrode in All-Vanadium Redox Flow Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(6):A981–A988, 2014. doi: 10.1149/2.045406jes. URL <http://dx.doi.org/10.1149/2.045406jes>.
- [23] E. Barsoukov e J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. 2005. doi: 10.1002/0471716243. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/0471716243>.
- [24] E. Agar, C. R. Dennison, K. W. Knehr, e E. C. Kumbur. Identification of performance limiting electrode using asymmetric cell configuration

- in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 225:89–94, 2013. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.016. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.016>.
- [25] K. W. Knehr, E. Agar, C. R. Dennison, a. R. Kalidindi, e E. C. Kumbur. A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(9):A1446–A1459, 2012. doi: 10.1149/2.017209jes. URL <http://dx.doi.org/10.1149/2.017209jes>.
- [26] a. a. Shah, H. Al-Fetlawi, e F. C. Walsh. Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 55:1125–1139, 2010. doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.022. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.022>.
- [27] M. Vynnycky. Analysis of a model for the operation of a vanadium redox battery. *Energy*, 36(4):2242–2256, 2011. doi: 10.1016/j.energy.2010.03.060. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.060>.
- [28] C. L. Chen, H. K. Yeoh, e M. H. Chakrabarti. An enhancement to Vynnycky’s model for the all-vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 120:167–179, 2014. doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.074. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.074>.
- [29] M. Zago. *DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy*. Doctoral thesis, Politecnico di Milano, 2013. URL <http://hdl.handle.net/10589/74943>.
- [30] G. Qiu, A. S. Joshi, C. R. Dennison, K. W. Knehr, E. C. Kumbur, e Y. Sun. 3-D pore-scale resolved model for coupled species/charge/fluid transport in a vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 64: 46–64, 2012. doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.065. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.065>.
- [31] A. Kulikovsky. *Analytical modelling of fuel cells*. Elsevier, 2010. doi: 10.1016/B978-0-444-53560-3.00006-X. URL <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53560-3.00006-X>.
- [32] A. J. Bard e L. R. Faulkner. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, New York, 2nd edition, 2001. doi: 10.1023/A:1021637209564. URL <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021637209564>.



- 
- [33] X. Ke, J. I. D. Alexander, J. M. Prah, e R. F. Savinell. Flow distribution and maximum current density studies in redox flow batteries with a single passage of the serpentine flow channel. *Journal of Power Sources*, 270:646–657, 2014. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.155. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.155>.



# Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il professore Andrea Casalegno per avermi offerto la possibilità di sviluppare questo lavoro e fare parte del gruppo MRT - Fuel Cell.

Al mio relatore Matteo Zago va tutta la mia gratitudine per la disponibilità e la pazienza mostrate in questi mesi e soprattutto per aver condiviso con me gran parte della sua conoscenza ed competenza. Ringrazio Eugenio per gli innumerevoli chiarimenti e per avermi aiutato a dissipare tutti i miei dubbi.

Ringrazio ENI per avermi permesso di accedere alle sue strutture.

Sono molto riconoscente al mio tutor aziendale Fabio Oldani, insieme ad Alessandra, Laura e Roberto per avermi assistito e guidato in tutte le novità dell'approccio sperimentale, per i loro preziosi consigli e per avere accolto le mie richieste. Ringrazio tutti i colleghi dell'Istituto Donegani per la calorosa accoglienza e per avere contribuito a rendere il tirocinio un'esperienza così piacevole.

Non potrò mai ringraziare abbastanza i miei genitori per il loro amore incondizionato e per non avermi mai fatto mancare il loro sostegno. Ringrazio mio fratello per avere condiviso con loro l'ingrato compito di sopportare tutti i miei malumori e la tensione accumulata in questi anni intensi.

Ringrazio tutti i miei parenti per il loro affetto e la fiducia nelle mie capacità.

Ringrazio tutti i ragazzi del gruppo MRT - Fuel Cell: Andrea, Alessandro, Baric, Behzad, Bise, Claudio, Eugenio, Fausto, Gianluca, Matteo, Michele per il clima sereno e rilassato che grazie a loro si è respirato in laboratorio.

Ringrazio tutti gli amici del Politecnico che hanno condiviso con me le gioie e le fatiche di questo percorso, e che lo hanno reso unico. Ringrazio gli amici di casa e in particolare Ele, Fede, Michi, Sonia e Vale, perché anche se non le vedo mai abbastanza spesso, so che loro ci sono sempre.

Infine voglio ringraziare due persone speciali: Emma, un'irresistibile e rigenerante distrazione, e Marco, che ha saputo essere tutto ciò di cui avevo bisogno, quando ne avevo più bisogno.