



Ricerca di Sistema elettrico

Studi di base sulla batteria redox vanadio/vanadio

*Birrozzi, F. Maroni, S. Calcaterra,
M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Marassi*



STUDI DI BASE SULLA BATTERIA REDOX VANADIO/VANADIO

A. Birrozzi, F. Maroni, S. Calcaterra, M. Secchiaroli, F. Nobili, R. Marassi (Università degli Studi di Camerino, Scuola di Scienze e Tecnologie)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio e sviluppo di metodi di accumulo alternativi a quelli al litio-ione

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte relativamente alla Linea A2 all'interno dell'Accordo di collaborazione "Ricerca di materiali anodici per batterie Litio-ione e studi di base sulle batterie redox"

Responsabile scientifico ENEA: F. Alessandrini

Responsabile scientifico Università degli Studi di Camerino: R. Marassi



Si ringrazia la Ditta AEA-Loccioni per il supporto tecnico e la concessione in uso di una batteria a dieci elementi Vanadio/Vanadio.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 DETERMINAZIONE CONCENTRAZIONI (STATO DI OSSIDAZIONE) DEGLI IONI VANADIO MEDIANTE ELETTROLISI A POTENZIALE CONTROLLATO IN STRATO SOTTILE.....	8
2.2 CORRELAZIONE TRA OCV E SPETTRI UV-VIS.....	9
2.3 TEST SU STACK DI 10 CELLE CON POTENZIALE NOMINALE 12.5 V.....	14
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17
ALLEGATO- CURRICULUM UNIVERSITÀ DI CAMERINO (UNICAM).....	18

Sommario

I problemi legati al riscaldamento globale e alla razionalizzazione della gestione della rete elettrica in presenza di un crescente sviluppo delle energie rinnovabile hanno dato un notevole impulso alla ricerca di efficaci sistemi di accumulo di energia elettrica. In questo quadro, una crescente attenzione è stata rivolta allo sviluppo delle batterie redox a flusso dove, grazie al fatto che i reattivi sono immagazzinati all'esterno del reattore vero e proprio, potenza ed energia sono disaccoppiate. Nelle batterie redox a flusso i reattivi, costituiti da coppie redox in soluzione acquosa, sono fatti circolare da pompe in un elettrolizzatore costituito da celle elettrochimiche in serie dove i compartimenti anodico e catodico sono separati da membrane a conduzione cationica o anionica che impediscono il contatto diretto dei reattivi. Esistono vari tipi di batterie redox che utilizzano coppie redox diverse all'anodo ed al catodo. Esempi di sistemi sviluppati sono: Vanadio/bromo, Bromo/Polisolfuri, Ferro/Cromo, Idrogeno/Bromo, Zinco/Bromo, Zinco/Cerio e Vanadio/Vanadio. Recentemente sono state proposte anche batterie a flusso non acquose basate sull'elettrochimica delle batterie al litio. Nella configurazione a flusso il materiale attivo catodico è una sospensione di particelle solide in un solvente organico contenente ioni litio. Rispetto alle redox classiche, una configurazione di questo tipo offre vantaggi sia in termini di potenza che di energia.

In questo quadro s'inserisce la presente ricerca volta allo sviluppo di modelli per la gestione della batteria Vanadio/Vanadio che sfrutta le coppie redox V(III)/V(II) e V(V)/V(IV) in soluzioni concentrate di H_2SO_4 all'anodo e al catodo, rispettivamente. I problemi di gestione della batteria Vanadio/Vanadio sono legati essenzialmente a due fenomeni che concorrono a sbilanciare la cella durante il funzionamento. Ambedue i fenomeni, cross-over degli ioni e eletto-osmosi di acqua, sono legati alla presenza della membrana. Il cross-over, che dipende dalla selettività della membrana rispetto agli ioni presenti in soluzione, determina trasferimento di ioni fra le semi-celle con conseguente perdita di capacità. Il trasferimento di acqua, causato dal campo elettrico e dalle differenze di forza ionica, produce variazioni di concentrazione ed eventuale precipitazione di sali quando sono superati i limiti di solubilità. I due processi sono reversibili perché, essendo il sistema chiuso, le condizioni iniziali di equilibrio possono essere ripristinate mediante rimescolamento delle soluzioni. Altri processi come lo sviluppo d'idrogeno all'anodo causato da overcharge, sono irreversibili e richiedono una correzione per via chimica od elettrochimica.

Una corretta gestione della batteria richiede pertanto lo sviluppo di metodi affidabili di monitoraggio delle concentrazioni. In questo quadro è stato sviluppato un test elettrochimico basato su elettrolisi a potenziale controllato in strato sottile per la determinazione coulometrica sia della concentrazione che dello stato di ossidazione formale del vanadio che utilizza le soluzioni elettrolitiche tal quali senza necessità di ricorrere a diluizioni. E' stato inoltre messo a punto un sistema per correlare il potenziale a circuito aperto (OCV) con lo stato di carica (SOC) che utilizza la spettroscopia UV-Visibile ottenendo risultati accettabili per l'elettrolita anodico. Sono state inoltre eseguite prove di carica e scarica utilizzando una batteria a dieci elementi, potenziale formale 12.5 V, gentilmente fornita dalla Ditta AEA-Loccioni.

1 Introduzione

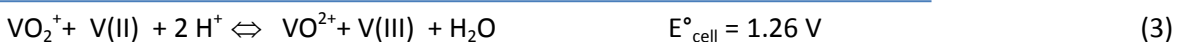
Le necessità di razionalizzazione dei sistemi di produzione dell'energia elettrica, i problemi ambientali che gli attuali metodi di produzione generano, la razionalizzazione delle reti di distribuzione e lo sviluppo di delle fonti alternative discontinue hanno dato un notevole impulso alla ricerca di sistemi di accumulo dell'energia elettrica. Fra tutti i sistemi ha assunto una crescente importanza la ricerca sulle batterie redox a flusso. Fra queste la batteria Vanadio/Vanadio (VRFB) è uno più promettenti sistemi elettrochimici. Presentata negli anni 70's, (1) ha già raggiunto lo stadio di commercializzazione.

La seguente breve introduzione sulle batterie a flusso in generale e sulle particolarità della (VRFB) fornisce i concetti fondamentali e illustra le varie problematiche affrontate nel corso della ricerca. Visto il rilevante numero di articoli che sono pubblicati nelle riviste scientifiche, per un avere un quadro generale dello sviluppo della cella è conveniente fare riferimento a una recentissima review pubblicata da A. Parasuraman et al. (2).

Una batteria redox a flusso è un sistema elettrochimico in cui l'energia è immagazzinata in due soluzioni contenenti coppie redox diverse. Dal punto di vista pratico la batteria è costituita da due serbatoi contenenti le soluzioni anodiche e catodiche. Durante il funzionamento, le soluzioni sono pompate in un elettrolizzatore costituito da un certo numero di celle, connesse in serie o parallelo, dove hanno luogo le reazioni elettrochimiche su elettrodi inerti. Nelle celle l'anodo e il catodo sono separati da membrane a scambio ionico che permettono la diffusione di ioni prevenendo allo stesso tempo il mescolamento diretto delle soluzioni anodiche e catodiche. Il primo vantaggio di questo tipo di architettura e quello di disaccoppiare potenza ed energia perché l'energia è determinata solamente dalla capienza dei serbatoi.

Nel caso della batteria Vanadio/Vanadio le soluzioni contengono la coppia V(III)/V(II) all'anodo e la coppia V(V)/V(IV) al catodo con concentrazioni dell'ordine di 1.5-2 M in acido solforico concentrato (2- 5 M). Gli elettrodi sono in genere costituiti da feltri di carbone/grafite a elevata area superficiale che possono essere trattati in vario modo per accelerare/catalizzare le reazioni elettrochimiche.

Le reazioni elettrochimiche (scarica \Rightarrow , carica \Leftarrow) sono:



Da un punto di vista puramente termodinamico il potenziale di cella può essere descritto tramite l'equazione di Nernst

$$E = E^+ - E^- = E^\circ_{\text{cell}} + RT/nF \ln \left[\frac{C_{V(V)} * C_{V(II)} * C_{H^+}}{C_{V(IV)} * C_{V(III)}} \right] \quad (4)$$

dove C_{H^+} è la concentrazione di protoni nel compartimento catodico.

In pratica le curve di OCV calcolabili mediante l'Eq. (4) differiscono dalle curve ottenibili sperimentalmente in una cella reale a causa di diversi fattori che derivano dal metodo di preparazione degli elettroliti e dalla presenza di un potenziale di membrana (Donnan potential) dovuto alla diversa concentrazione di protoni ai due lati della membrana. Questo fa sì che le curve di OCV vs SOC siano spostate di 100-150 mV verso valori più elevati rispetto a quelle calcolabili utilizzando l'Eq. (4). Le differenze di concentrazione dei protoni ai due lati della membrana derivano dai metodi di preparazione degli elettroliti che secondo due procedure: (a) elettrolisi di una sospensione di pentossido di vanadio (V_2O_5) in H_2SO_4 e (b) ossidazione di una soluzione di $VOSO_4$ in H_2SO_4 .

Nel metodo (a) una sospensione di V_2O_5 in H_2SO_4 è ridotta per via elettrochimica per produrre una soluzione di $VOSO_4/V^{3+}$ dove la valenza formale del vanadio + 3.5. Assumendo che le concentrazioni iniziali di V_2O_5 e H_2SO_4 siano 1M e 5M, rispettivamente, la composizione della soluzione finale è 1 M $VOSO_4$ + 1 M V^{3+} + 4 M HSO_4^- + 1 M H^+ + x M H_2O . In seguito uguali porzioni di soluzione sono poste nei compartimenti anodici e catodici di una cella VRFB. La cella è caricata per produrre due soluzioni elettrolitiche distinte contenenti V^{3+} (anodo) e V^{4+} (catodo). Il passaggio di corrente determina trasferimento di protoni attraverso la membrana dall'anodo al catodo. Le composizioni finali sono 2 M V^{3+} + SO_4^- + (x+1) H_2O + 4 HSO_4^- e 2 M $VOSO_4$ + (x-1) H_2O + 3 H_2SO_4 all'anodo e al catodo, rispettivamente. Trascurando l'identità chimica delle varie specie la composizione dell'anodo corrisponde a 2 M V^{3+} + 4M H^+ e quella del catodo a 2 M V^{4+} + 6 M H^+ con una differenza nelle concentrazioni dei protoni ai due lati della membrana pari a 2 M.

In maniera del tutto analoga, ove si utilizzi il metodo (b), da una soluzione di $VOSO_4$ in ambedue i compartimenti di una VRFB si procede ossidando $VOSO_4$ (V(IV) a $(VO_2)_2SO_4$ (V(V)) al catodo e riducendo $VOSO_4$ a V^{3+} all'anodo. Una volta completata l'elettrolisi, si sostituisce la soluzione catodica con la soluzione di partenza ottenendo, anche in questo caso, una cella scarica con una differenza nelle concentrazioni dei protoni nei due compartimenti pari a 2 M.

Traducendo il tutto in termini di equazione di Nernst il potenziale di cella può essere scritto come :

$$E = E^+ - E^- = E^{\circ}_{cell} + RT/nF \ln \left[\frac{C_{V(V)} * C_{V(II)}}{C_{V(IV)} * C_{V(III)}} \right] + RT/nF \ln \left[\frac{C_{H^+}^{catodo}}{C_{H^+}^{anodo}} \right] \quad (5)$$

dove il terzo termine rappresenta il potenziale di membrana, l'attività delle varie specie è assunta eguale a 1 e l'acido solforico è considerato completamente dissociato. Poiché in una cella bilanciata scarica le concentrazioni di V(IV) e V(III) sono uguali è facile dimostrare che durante la carica o scarica le concentrazioni delle varie specie possono essere espresse come segue:

$$C_{V(V)} = C_{V(III)} = C_V * SOC \quad (6)$$

$$C_{V(IV)} = C_{V(II)} = C_V * (1-SOC) \quad (7)$$

$$C_{H^+}^k = C_{H^+}^{0,k} + C_V * SOC \quad (8)$$

Introducendo queste relazioni nelle Eqs. 4 e 5 si possono ottenere le curve a e b in Figura 1 che rappresentano l'andamento dell' OCV. I punti sulla curva b sono valori sperimentali ottenuti seguendo la procedura (b) per la preparazione degli elettroliti. Come si può osservare, se si escludono gli estremi, la curva sperimentale riproduce abbastanza fedelmente quella teorica.

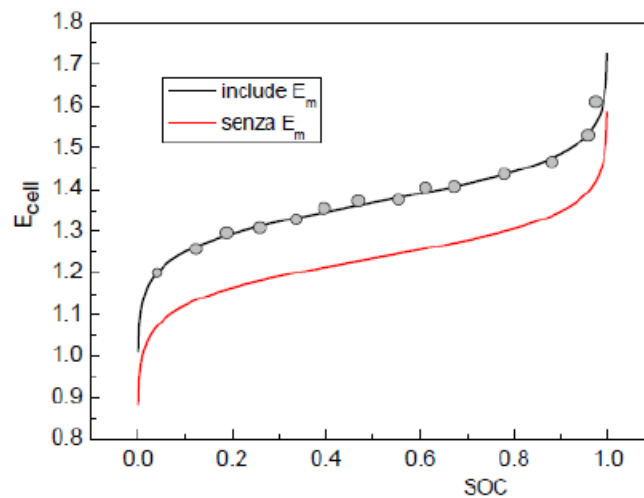


Figura 1. OCV calcolati secondo le Eq. 3 e 4. I punti sperimentali sono relativi ad una cella con elettrolita di partenza 1.5 M in V(IV) e 5 M H₂SO₄.

In linea teorica, durante il funzionamento della cella, da una semplice misura di OCV si potrebbe determinare lo stato di carica della batteria. In pratica, altri tipi di processi che si verificano durante il funzionamento della batteria alterano le condizioni iniziali impedendo in pratica la determinazione dello stato di carica da una semplice misura di OCV. I processi sono essenzialmente di due tipi: cross over degli ioni attraverso la membrana e trasferimento di acqua fra i compartimenti per effetto elettro-osmotico. Ambedue i processi alterano le concentrazioni delle varie specie, sbilanciando la cella e, come conseguenza, determinano una perdita di capacità.

Il crossover è il trasferimento attraverso la membrana di ioni vanadio e solfato/bisolfato. L'entità del trasferimento dipende dalla selettività della membrana. La velocità di diffusione è maggiore per gli ioni V(V) e V(IV) rispetto a quella di V(II) e V(III). Le diverse velocità di diffusione determinano un trasferimento netto di ioni vanadio da un compartimento all'altro durante il funzionamento che determina sbilanciamento della cella.

Il trasferimento di H₂O da una semicella all'altra è stato indicato come uno dei maggiori problemi per il funzionamento delle VRFB perché varia le concentrazioni delle varie specie sbilanciando la cella con conseguente perdita di capacità. L'aumento di concentrazione in una delle semicelle può anche indurre precipitazione di sali di vanadio ove il processo porti al superamento dei limiti di solubilità. L'ammontare netto del trasferimento di acqua da un compartimento all'altro è la somma dell'acqua trasferita dalle sfere di idratazione dei vari ioni e di quella trasferita tramite elettro-osmosi generata dalle differenze di forza ionica delle soluzioni ai due lati della membrana.

Cross-over e trasferimento di acqua dipendono dal tipo di membrana e dalla stato di carica. Nel caso di membrane cationiche durante il funzionamento si ha un trasferimento netto di acqua e solfato/bisolfato dal catodo all'anodo e di ioni V(II)/V(III) nella direzione opposta. Nel caso di membrane anioniche acqua e ioni vanadio sono trasferiti dal catodo all'anodo e ioni solfato/bisolfato nella direzione opposta.

Tutti i processi soprariportati non alterano le composizioni globali degli elettroliti ma determinano un degrado delle prestazioni della batteria. Le condizioni iniziali possono essere ripristinate mediante periodici rimescolamenti delle soluzioni anodiche e catodiche.

Fenomeni irreversibili che necessitano di correzioni chimiche od elettrochimiche delle soluzioni elettrolitiche sono sviluppo di idrogeno all'anodo causato da overcharge ed ossidazione di V(II)/V(III) ad opera di ossigeno. Ove questi processi avvengano per cattiva gestione della cella, il semplice

rimescolamento non riporta alle condizioni iniziali. Queste possono essere ripristinate solamente ricorrendo a metodi chimici od elettrochimici.

Da quanto sopra descritto deriva l'opportunità di sviluppare modi e modelli da incorporare nel sistema di gestione della cella capaci di individuare eventuali anomalie, perdite di capacità, di dare indicazioni precise sullo stato di carica e sulla necessità di riprocessare l'elettrolita. La ricerca effettuata si è mossa in questa direzione attraverso lo sviluppo di un metodo semplice e rapido per la determinazione delle concentrazioni delle varie speci di vanadio e la correlazione fra OCV / spettri Visibile /SOC. I dettagli sono descritti nei paragrafi seguenti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Determinazione concentrazioni (stato di ossidazione) degli ioni vanadio mediante elettrolisi a potenziale controllato in strato sottile.

Le variazioni di concentrazione indotte dai vari fenomeni di crossover e di trasferimento di acqua per elettro-osmosi generano variazioni di concentrazione degli ioni vanadio negli elettroliti anodici e catodici. I metodi analitici classici (Assorbimento atomico, ICP etc.) non sono applicabili nel caso in questione perché sviluppati per soluzioni diluite. Nel caso delle batterie Vanadio/Vanadio le concentrazioni sono dell'ordine 1.5-2 M. Come conseguenza per applicare un metodo classico si dovrebbero fortemente diluire le soluzioni introducendo errori non trascurabili. Esperimenti fatti con ICP-MS hanno dato risultati non riproducibili e non affidabili. E' stato pertanto sviluppato un metodo elettrochimico che utilizza direttamente le soluzioni utilizzate nelle celle. Il metodo utilizza un elettrodo costituito da un tubo di PVC chiuso al fondo con un membrana di Nafion. A contatto con la membrana sono inseriti un feltro di grafite o un cilindretto di RVC (RVC è una spugna di carbone vetroso ad alta area superficiale con una porosità pari al 93% del volume) che riempiono completamente la cavità per un'altezza di circa due centimetri. Un filo di Pt, od una barretta di carbone vetroso serve da contatto elettrico. Una porzione della soluzione in studio (2-2.5 cm³ è introdotta nel tubo e completamente assorbita dalla grafite o dall'RVC. Il tubo è immerso in un bicchiere contenente H₂SO₄ insieme ad una laminetta di Pt come contro elettrodo ed ad un elettrodo di riferimento a calomelano. In queste condizioni l'elettrodo di lavoro funziona come un elettrodo a strato sottile perché tutta la soluzione assorbita è elettrolizzata.

Nella Figura 2a,b sono mostrati i voltammogrammi ciclici a bassa velocità di scansione (0.2 mV/s) ottenuti utilizzando una soluzione di V(IV) 1.5 M in H₂SO₄ 5 M

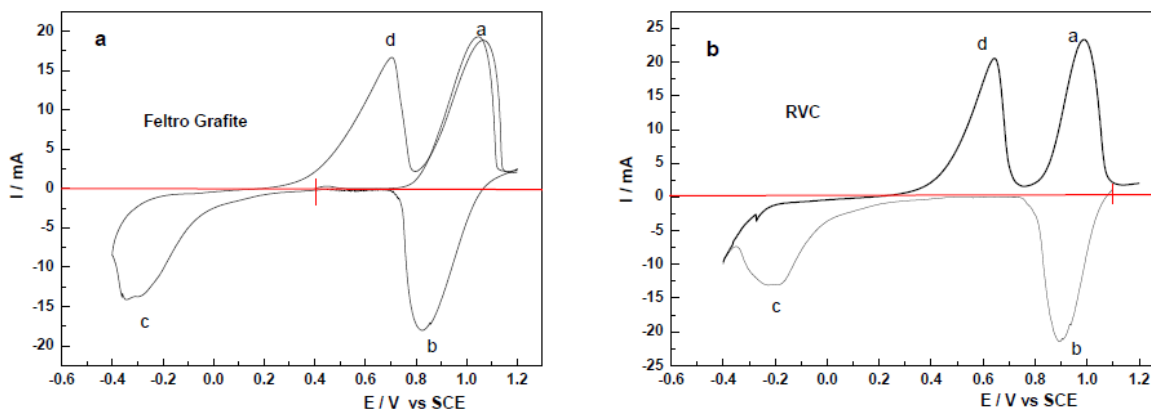


Figura 2. Voltammogrammi ciclici di soluzioni 1.5 M V(IV) in H₂SO₄ 5 M. (a) feltro di grafite, (b) RVC. Vedi testo per dettagli.

I picchi a/b sono attribuibili alla coppia redox molto reversibile V(V)/V(IV) e i picchi c/d alla coppia poco reversibile V(III)/V(II). La forma dei voltammogrammi è caratteristica di un sistema a strato sottile. Da notare che la coppia redox V(V)/V(IV) appare molto più reversibile nel caso dell'elettrodo RVC. Il sistema può essere utilizzato molto facilmente per la determinazione delle concentrazioni totali di vanadio negli elettroliti anodico e catodico utilizzando una coulometria a potenziale controllato. Quale che sia la soluzione di partenza un'esatta determinazione delle concentrazioni totali di vanadio può essere eseguita eseguendo una doppia elettrolisi a potenziale controllato. Nella prima elettrolisi tutto il vanadio, quale che sia la sua valenza formale, è ossidato a V(V) a un potenziale di 1.2 V. Nel secondo step il V(V) è ridotto a V(IV) a 0.4 V. Tramite la misura della carica necessaria per portare il V(V) a V(IV) applicando la legge di Faraday si ottiene la concentrazione totale di vanadio nella soluzione di partenza. Dal confronto delle cariche passate nel primo e secondo step, è inoltre possibile ricavare la valenza media del vanadio nella soluzione di partenza. A titolo di esempio la Figura 3 mostra le curve carica/tempo ottenute partendo da una soluzione di V(IV) 1.48 M. In questo caso le cariche nella prima e seconda elettrolisi sono uguali entro 1%.

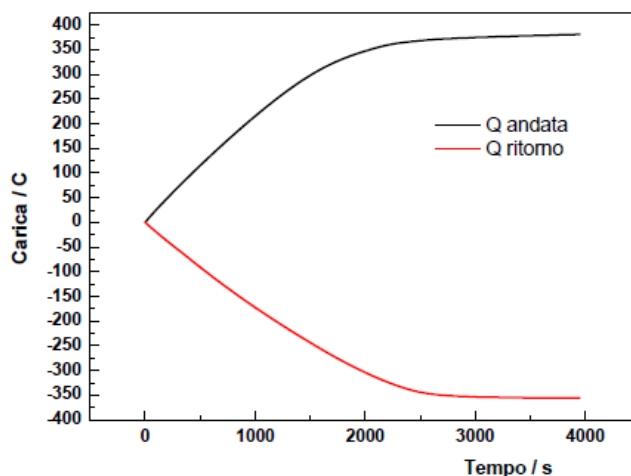


Figura 3. Crono-coulogramma di 2.5 cm³ di una soluzione di V(IV) 1.4 M in H₂SO₄ su un elettrodo di RVC .

2.2 Correlazione tra OCV e Spettri UV-Vis.

E' noto che gli ioni vanadio hanno colori molto diversi che vanno dal giallo del V(V), al blu del V(IV), al verde del V(III) ed al violetto del V(II). Sono quindi naturali i tentativi di utilizzare la spettroscopia UV-Vis per lo studio di sistemi che coinvolgono ioni vanadio e in letteratura sono presenti vari studi applicati alla VRFB. Dal punto di vista chimico e a causa delle elevate concentrazioni sia degli ioni vanadio sia dell'acido solforico, il numero di specie diverse e gli equilibri fra di loro variano al variare delle condizioni operative e dello SOC della cella. Questo genera deviazioni dalla linearità nei diagrammi Assorbanza vs concentrazione. Come conseguenza è difficile scegliere una lunghezza d'onda specifica che abbia un andamento lineare con la concentrazione di una certa specie. Questo è evidente dagli spettri mostrati in Figura 4, che mostra gli spettri dei vari ioni a concentrazione pari a 1.5 M fatta eccezione per lo spettro del V(V) registrato a concentrazioni 50 volte più bassa.

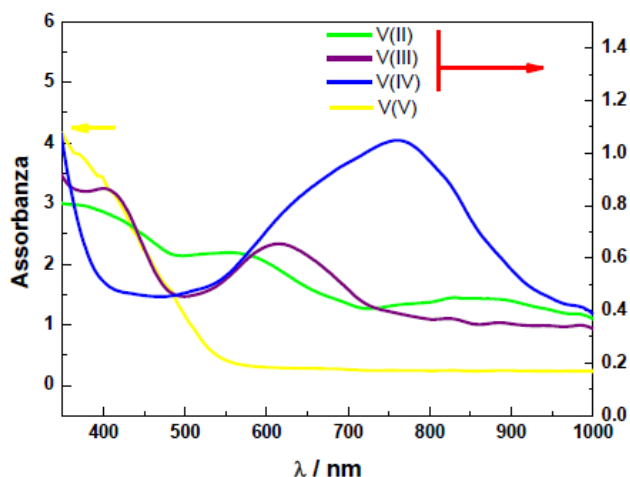


Figura 4. Spettri dei componenti puri (vedere testo per dettagli).

Soluzioni contenenti le specie singole sono state ottenute per via elettrochimica da una soluzione di V(IV) in H_2SO_4 5 M e gli spettri sono stati registrati utilizzando un cuvetta con un cammino ottico pari a 0.2 mm contro aria. Come si può vedere gli spettri di V(II) e V(III) presentano bande di assorbimento sovrapposte. Il V(V) presenta assorbimenti molto più elevati che rendono praticamente impossibile studiare la transizione V(IV)/V(V) (vedi oltre).

Per verificare la fattibilità di correlare l’OCV con SOC tramite spettroscopia UV-Vis è stato utilizzato il sistema mostrato in Figura 5.



Figura 5. Apparato sperimentale.

Una cella a combustibile è stata modificata in modo opportuno per permettere l’inclusione di due elettrodi di feltro di grafite al posto del MEA. In pratica sono stati rimossi i flow field nelle piastre di Poco graphite per ottenere due cavità con profondità pari a 4 mm. Nelle cavità sono stati alloggiati i due feltri di grafite aventi uno spessore pari a 6 mm e un’area geometrica pari a 5 cm^2 . Opportune guarnizioni permettono l’inclusione di una membrana di Nafion 115 fra i due elettrodi assicurando la separazione delle due semicelle e la tenuta idraulica del sistema dopo serraggio con viti passanti opportunamente isolate. Il serraggio comprime gli elettrodi di grafite migliorando il contatto elettrico tra gli stessi e le piastre di grafite che funzionano da collettori di corrente e, attraverso opportuni canali, convogliano le soluzioni su feltri.

Due pompe peristaltiche a flusso regolabile permettono la circolazione delle soluzioni contenute nei matracci. Una cuvetta a flusso con cammino ottico pari a 0.2 mm, inserita nel porta campioni di uno spettrofotometro Cary 50, è collegata in serie all'uscita di una delle due semicelle e il relativo contenitore per la registrazione degli spettri. Il sistema è mantenuto in atmosfera di azoto per evitare problemi legati alla possibile ossidazione di V(II) e V(III) ad opera dell'ossigeno. In un tipico esperimento una certa quantità di carica è fatta passare nella cella. Il passaggio di corrente è poi interrotto per permettere di registrare sia l'OCV sia lo spettro in condizioni di equilibrio. La sequenza è ripetuta il numero di volte necessario per caricare/scaricare completamente la cella.

La Figura 6 mostra gli spettri di un tipico esperimento, dove lo spettrofotometro era in serie all'anodo. Le frecce indicano come varia l'assorbanza col progredire dell'esperimento.

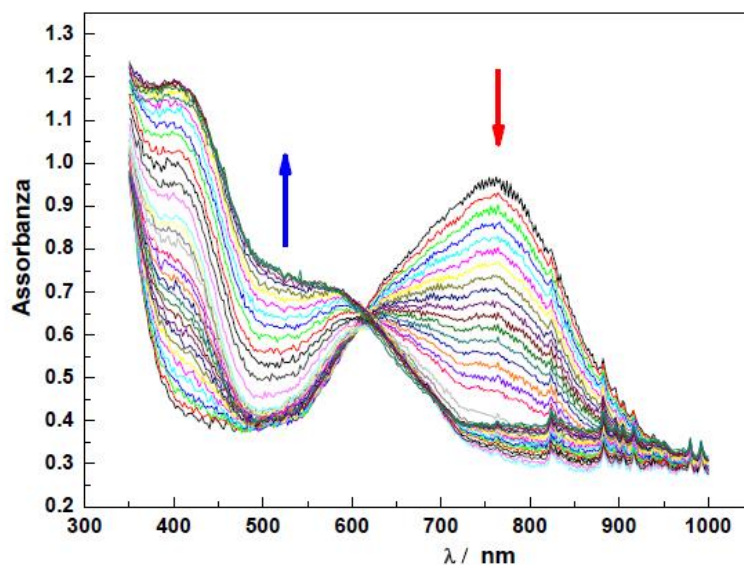


Figura 6. Serie di spettri registrati durante la riduzione di V(IV) a V(II).

I contenitori sono stati riempiti con 200 e 100 cm³ di una soluzione di V(IV) 1.5 M in H₂SO₄ 5M. Viste le stechiometrie delle reazioni elettrochimiche il passaggio di due elettroni equivalenti porta il vanadio a V(V) al catodo e a V(II) all'anodo e quindi ad una cella completamente carica. Questo è evidente dall'andamento dell'OCV mostrato in Figura 7. Durante il primo salto di potenziale all'anodo il vanadio passa da V(IV) a V(III), mentre al catodo, visto il volume doppio, il vanadio passa da V(IV) a vanadio con valenza formale +4.5. Durante il secondo salto di potenziale si ha completa carica. Ove fossero rimossi 100 cm³ di soluzione dal catodo il sistema sarebbe rappresentativo di una cella completamente carica secondo la procedura (b) descritta in precedenza. Questo significa che i potenziali di OCV in Figura 7 non sono esattamente quelli che si otterrebbero in una cella reale. Per illustrare i risultati è stata scelta questa configurazione al fine di evitare interferenze del catodo sulle misure elettrochimiche/spettroscopiche.

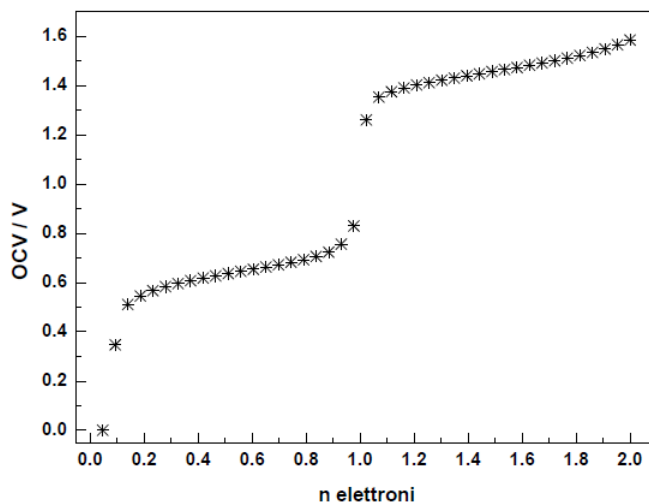


Figura 7. OCV misurati durante l'esperimento spettro elettrochimico.

Le variazioni delle assorbanze a tre lunghezze d'onda diverse, 850, 760 e 502 nm, sono mostrate in Figura 8,9,10 in funzione del potenziale di OCV misurato e del numero di elettroni scambiati in due e tre dimensioni.

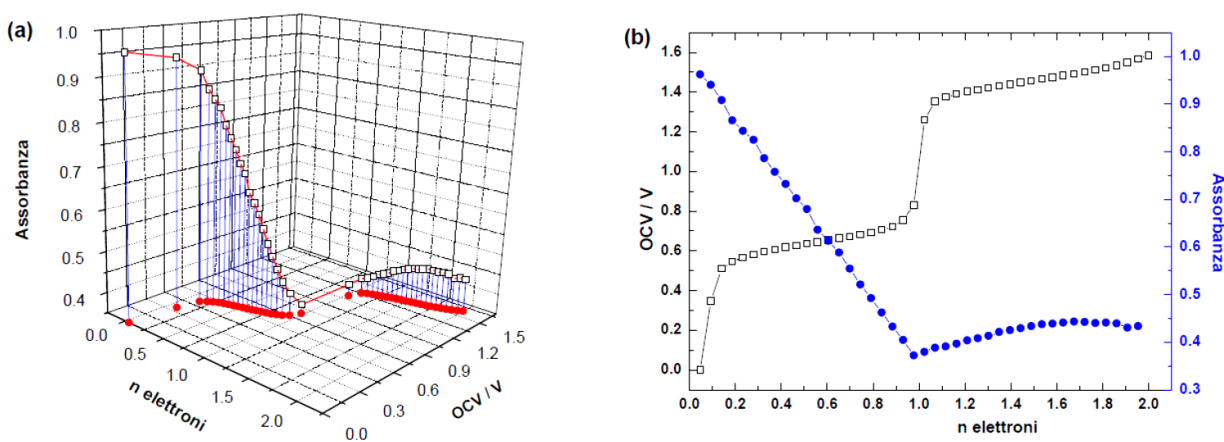


Figura 8. Andamento dell'assorbanza a 760 nm in funzione dell' OCV e del numero di elettroni in tre (a) e due (b) dimensioni.

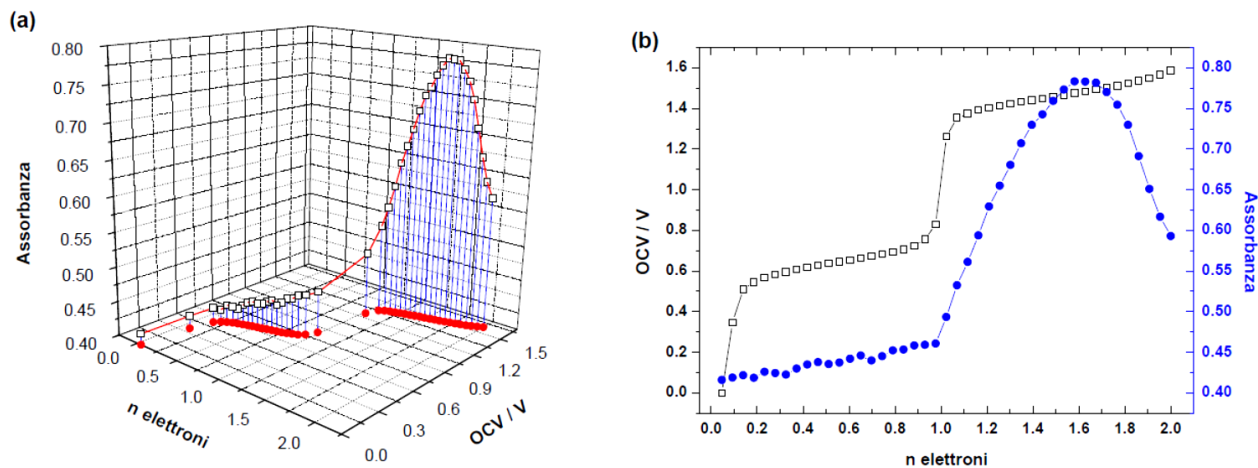


Figura 9. Andamento dell'assorbanza a 502 nm in funzione dell' OCV e del numero di elettroni in tre (a) e due (b) dimensioni.

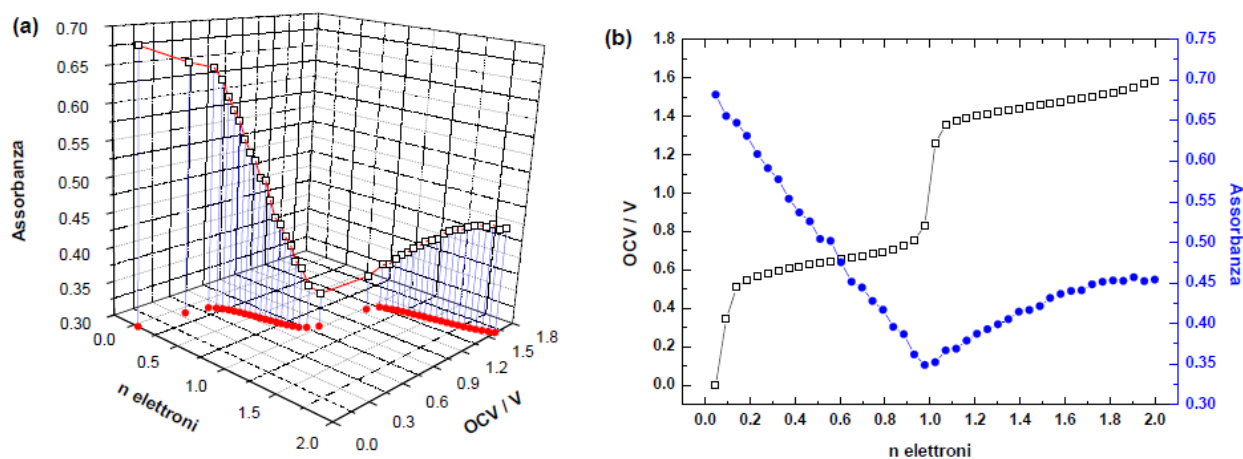


Figura 10. Andamento dell'assorbanza a 850 nm in funzione dell' OCV e del numero di elettroni in tre (a) e due (b) dimensioni.

Grafici simili si possono ottenere ad altre lunghezze d'onda. Come si vede, e come era prevedibile dagli spettri delle specie singole, l'andamento dell'assorbanza non è mai lineare con il potenziale fatta eccezione per l'assorbanza a 760 nm durante il passaggio del primo elettrone. Detta assorbanza corrisponde transizione V(IV)/V(III) che non interessa direttamente la cella dove le coppie operative sono V(V)/V(IV) e V(III)/V(II). Fra le varie lunghezze d'onda esaminate, la maggior variazione di assorbanza per la coppia V(III)/V(II) ($n > 1$) sono quelle a 850 e 502 nm. Come deducibile dalla Figura 4a850 nm si ha un picco a bassa assorbanza per la specie V(II) sovrapposto ad una zona quasi piatta della specie V(III) mentre ambedue le specie contribuiscono all'assorbanza a 502 nm. In conclusione pare sia possibile correlare OCV, Assorbanza e SOC tramite una accurata scelta delle lunghezze d'onda. Una correlazione più esatta e puntuale sarebbe possibile, essendo noti gli spettri delle specie pure, applicando metodi di Pattern Recognition all'intero spettro (3).

Lo stesso tipo di esperimento è stato ripetuto con la cuvetta in serie al catodo, ma, come evidente dalla Figura 11, con il progredire dell'elettrolisi (trasformazione di V(IV) a V(V)) si sviluppa una banda di assorbimento che si sposta progressivamente verso il visibile.

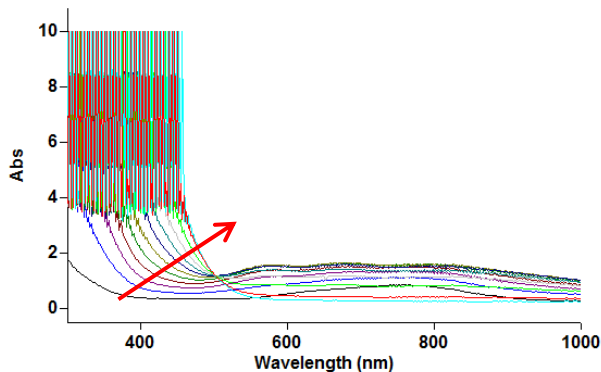


Figura 11. Evoluzione degli spettri durante l'ossidazione di V(IV) a V(V) rilevata in serie al catodo. La freccia indica la progressione dell'elettrolisi.

Già in corrispondenza del quarto spettro (riga blu, circa 0.3 elettroni trasferiti) l'assorbimento diviene talmente elevato da mandare il detector in saturazione. Ogni diagramma a lunghezze inferiori ai 500 nm presenta un andamento a campana che rende impossibile ogni tipo di correlazione. La ragione di questo comportamento è probabilmente da ricercare nella formazione di specie diverse con spettri sovrapponibili al variare delle concentrazioni relative di V(IV), V(V) rispetto alla concentrazione di ioni solfato e bisolfato ed acqua. Questo rende molto problematico ogni utilizzazione della spettroscopia UV-Vis per seguire il catodo. Dal punto di vista operativo tuttavia, avendo a che fare con un sistema chiuso, gli sbilanciamenti prodotti dal crossover degli ioni e dal trasferimento di acqua per elettro-osmosi sono complementari. Questo significa che dovrebbe essere sufficiente osservare le variazioni in una sola semicella per decidere, ad esempio quando il sistema deve essere rigenerato rimescolando le soluzioni.

2.3 Test su stack di 10 celle con potenziale nominale 12.5 V.

Contemporaneamente alle ricerche di base sull'elettrochimica delle VRFB sono state eseguite prove su uno stack con potenziale nominale pari a 12.5 V. Lo stack è stato fornito dalla Ditta AEA-Loccioni che sta sviluppando in proprio una cella VRFB. La batteria ha elettrodi con area geometrica di circa 600 cm² con struttura bipolare e utilizza membrane cationiche tipo Nafion. La concentrazione del vanadio negli elettroliti è 1.6 M in H₂SO₄ 5 M. Gli elettroliti sono fatti circolare da pompe auto innescanti a portata fissa con flussi dell'ordine di 200 cm³/minuto. Una tipica curva di carica e scarica a 20 A (circa 33 mA/cm²) è mostrata in Figura 12. La carica è eseguita con modalità CC-CV. Il potenziale di cut-off superiore, pari a 16 V, è mantenuto sino a quando la corrente decade a 2A. La scarica è fermata al potenziale di 9 V. Fra i vari cicli di carica e scarica il sistema è lasciato a OCV per 5 minuti. La curva è molto simile a curve analoghe riportate in letteratura. Per integrazione delle curve di potenza I*E di carica e scarica è possibile calcolare l'efficienza energetica elettrochimica che è pari all'82%.

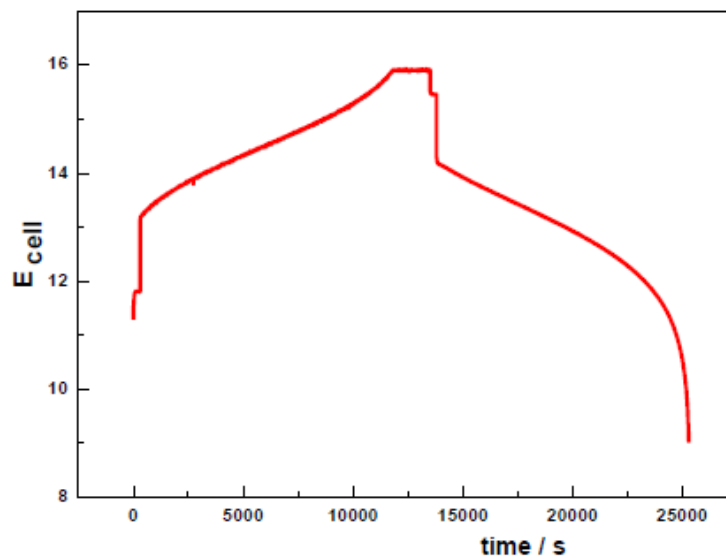


Figura 12.. Tipica curva di carica e scarica a 20 A.

La Figura 13 mostra una serie di curve di scarica a valori diversi di corrente. La corrente massima corrisponde a circa 150 mA/cm^2 . Come si può vedere la perdita di capacità a valori molto elevati di corrente di scarica è dell'ordine di circa soli 120 Ah.

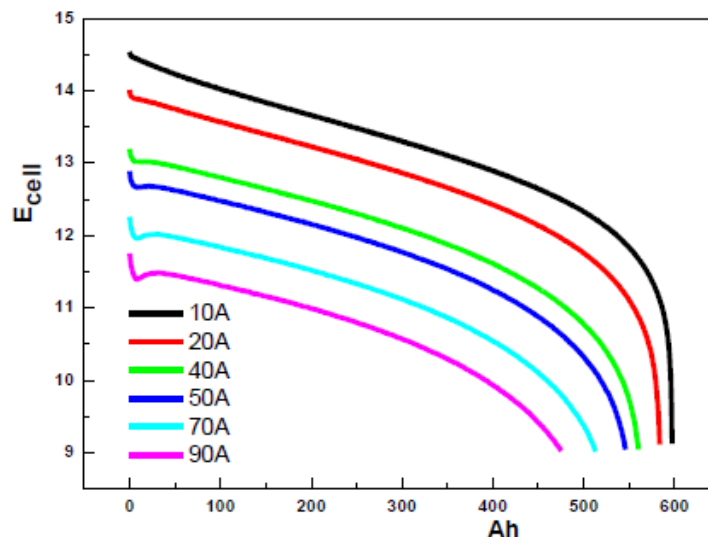


Figura 13. Curve di scarica a diversi valori di corrente.

La Figura 14 mostra il diagramma Energia specifica vs. Potenza specifica (plot di Ragone) calcolato sulla base delle curve in Figura 13, da cui si può dedurre un buon funzionamento del sistema.

Come descritto nei paragrafi precedenti con l'aumentare del numero dei cicli di carica e scarica i livelli degli elettroliti nei contenitori, inizialmente uguali, si squilibrano e contemporaneamente la capacità in scarica diminuisce. Dopo circa 30 cicli effettuati alle stesse condizioni (20 A carica e scarica), la diminuzione di

capacità è dell'ordine del 10% rendendo necessaria la rigenerazione mediante rimescolamento delle soluzioni e la ricarica del sistema.

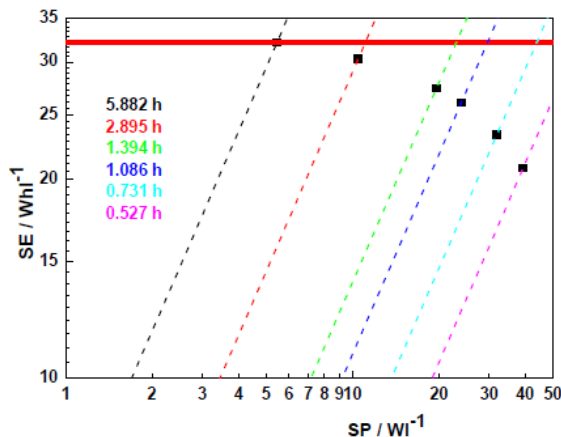


Figura 14. Ragone plot.

Gli esperimenti effettuati dimostrano che la batteria è funzionale e che il sistema possa essere effettivamente realizzato. L'efficienza energetica dipende essenzialmente da una buona ingegnerizzazione del sistema. Come chiaro dalla letteratura i miglioramenti possibili richiedono lo sviluppo di membrane ed elettrodi più efficienti e un'ottimizzazione dell'elettrolita volta ad aumentare la concentrazione del vanadio (i.e. aumento dell'energia specifica).

3 Conclusioni

La ricerca ha permesso lo sviluppo di un metodo elettrochimico per la determinazione delle concentrazioni totali e dello stato di ossidazione formale del vanadio negli elettroliti anodici e catodici. E' stato inoltre sviluppato un metodo spettro-elettrochimico UV-Visibile per la correlazione tra SOC e OCV. Il sistema, a causa delle elevati concentrazioni e della presenza concomitante di diverse specie con concentrazioni variabili durante il funzionamento e con spettri sovrapponibili, è molto complesso. Nell'analisi dei dati spettroscopici ottenuti in-situ sono state prese in considerazione solamente lunghezze le assorbanze a singole lunghezze d'onda ottenendo risultati accettabili. Un modello più preciso potrebbe essere realizzato utilizzando l'intero spettro e metodi di Pattern Recognition.

Le prove eseguite su una batteria sperimentale a dieci elementi hanno permesso di verificare la fattibilità del sistema e di identificare i punti critici da ottimizzare per migliorarne il funzionamento.

4 Riferimenti bibliografici

I riferimenti bibliografici devono essere richiamati nel testo con numeri progressivi tra parentesi quadre e riportati a fine testo con il seguente formato:

1. L. H Taller, Electrically rechargeable redox flow cell, in Proceeding of the 9th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Francisco, California 1974.
2. A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Manictas, M. Skyllas-Kazacos, "Review of Material Research and development for Vanadium redox flow battery applications", Electrochim. Acta 101(2013)27-40.

3. A. Herrero, S. Zamponi, R. Marassi, P. Conti, M.C. Ortiz, L.A. Sarabia, " Determination of the capability of detection of a hyphenated method: Application to spectro electrochemistry" Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 61(2002)63-74.

5 Abbreviazioni ed acronimi

VRFB Vanadium Redox Flow Battery (Batteria Redox a flusso)

OCV Open Circuit Potential (Potenziale a Circuito Aperto)

SOC State of Charge (Stato di carica).

ICP Inductively Couple Plasma

ICP-MS Inductively Couple Plasma- Mass Spectroscopy

RVC Reticulated Vitreous Carbon (Carbone vetroso reticolato)

MEA Membrane Electrode Assembly

CC-CV Constant Current – Constant Potential

Allegato- Curriculum Università di Camerino (UNICAM)

Personale

Il gruppo di ricerca dell'Università di Camerino (UNICAM) è costituito da tre strutturati

R. Marassi (Professore Ordinario fino al 2009, poi Professore Emerito)

F. Nobili (Ricercatore Confermato)

R. Tossici (Ricercatore Confermato)

3 Studenti di Dottorato.

Esperienze del Gruppo di Ricerca

Elettrochimica, elettro-analitica, spettro-elettrochimica applicate a batterie Litio-ione e celle a combustibile.

Strumentazioni di laboratorio

Dry-box. Due multicanali tipo VMP. Forni ad atmosfera controllata, vari potenziostati-galvanostati singoli. Camere ambientali, Stazioni prova celle a combustibile. Spettrofotometri.

Pubblicazioni ultimi cinque anni

- 1) I. Meschini, F. Nobili, M. Mancini, R. Marassi, R. Tossici, A. Savoini, M.L.Focarete, F. Croce, "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium batteries", *J. Power Sources* 226 (2013) 241-248.
- 2) M. Marinaro, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, "Microwave-assisted synthesis of carbon (Super-P) supported copper nanoparticles as conductive agent for Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Lithium-ion batteries", *El. Acta* 89 (2013) 555-560.
- 3) M. Marinaro, M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, L. Damen, R. Marassi, "A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 222 (2013) 66-71.
- 4) A. Moretti, G.-T. Kim, D.Bresser, K.Renger, E.Paillard, R.Marassi, M. Winter, S.Passerini, "Investigation of different binding agents for nanocrystalline anatase TiO₂ anodes and its application in a novel, green lithium-ion battery", *J. Power Sources* 221 (2013) 419-426.
- 5) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, "Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO₂ and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder", *El. Acta* 85 (2012) 566-571.
- 6) L. Tabassan, G. Giuli, A. Moretti, F. Nobili, R. Marassi, M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural study of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *J. Power Sources* 213 (2012) 287-295.
- 7) M. Minicucci, R. Gunnella, L. Olivi, A. Di Cicco, "Structural Studies of LiFePO₄-LiNiPO₄ solid solutions", *Journal Power Sources* 313(2012)287-295.
- 8) G. Greco, A. Witkowska, M. Minicucci, L. Olivi, E. Principi, S. Dsoke, A. Moretti, R. Marassi, A. DiCicco, "Local ordering changes in Pt-Co nanocatalyst induced by fuel cell working conditions", *J. Phys. Chem. C*, 116(2012)12791-12802.

- 9) F. Nobili, M. Mancini, P. Stallworth, F. Croce, F. Greenbaum, R. Marassi, "Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior", *J. Power Sources* 198(2012)243-250
- 10) F. Nobili, F. Croce, R. Tossici, I. Meschini, P. Reale, R. Marassi, "Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Lithium batteries", *J. Power Sources* 197(2012)276-284.
- 11) S. Dsoke, A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, P. Mignini, P. J. Kulesza, R. Marassi, "Rotating disk electrode study of Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ as mesoporous support for Pt nanoparticles for PEM fuel cell electrodes", *J. Power Sources* 196(2011)10591-10600.
- 12) M. Marinaro, M. Pfanzett, P. Kubiak, R. Marassi, M. Wohlfahrt-Meherens, "Low temperature behavior of TiO₂ rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 196(2011)9825-9829.
- 13) M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "High performance, environmental friendly and low cost anodes for lithium-ion battery based on TiO₂ anatase and water soluble binder carboxymethyl cellulose", *J. Power Sources* 196(2011)9665-9871.
- 14) S. Dsoke, A. Moretti, A. Giuli, R. Marassi, "Rotating disk electrode studies of Pt-Co-Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ Composite electrodes towards oxygen reduction reaction, *International journal of Hydrogen Energy*" 36(2011)8098-8102.
- 15) A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Nanostructured catalytic electrodes for low-temperature fuel cells: activation of reactive sites through modifications with ultra-thin films of metal oxo species", *ECS Transactions* 28(2010)89-100.
- 16) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. Barczuk, R. Marassi, J.P. Kulesza, *J. Electroanalytical Chemistry* 649(2010)238-247.
- 17) F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, R. Marassi, "Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Lithium-ion batteries", *J. Power Sources* 195(2010)7090-7097
- 18) A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, R. Marassi, P.J. Kulesza, "Development of multifunctional catalyst for electrooxidation of ethanol", *ECS Transactions* 25(2010)147-154.
- 19) M. Mancini, P. Kubiak, M. Wohlfahrt-Meherens, R. Marassi, "Mesoporous anatase TiO₂ electrodes modified by metal deposition: electrochemical characterization and high rate performances", *J. Electrochem. Soc.*, 157(2010)A164-170.
- 20) E. Principi, A. Witkowska, S. Dsoke, R. Marassi, A. DiCicco, "An XAS experimental approach to study low Pt content electrocatalyst operating in PEM fuel cells", *Phys. Chem. Chem- Phys.* 11(2009)9987-9995.
- 21) F. Nobili, S. Dsoke, M. Mancini, R. Marassi, "Interfacial properties of copper-graphite electrodes: coating thickness dependence", *Fuel Cells* 8(2009)264-268.
- 22) M. Mancini, F. Nobili, S. Dsoke, F. D'Amico, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, "Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper", *J. Power Sources* 190(2009)141-148.
- 23) M. Mancini, P. Kubiak, P. Geserich, R. Marassi, N. Huesing, M. Wohlfahrt-Meherens, "Mesoporous anatase TiO₂ composite electrodes. Electrochemical characterization and high rate performances", *J. Power Sources* 189(2009)585-589.
- 24) V. Rossi Albertini, B. Paci, F. Nobili, R. Marassi, M. DiMichiel, "Time-space resolved studies of the Nafion membrane hydration profile in a running fuel cell", *Advanced Materials* 21(2009)578-583.