



Ricerca di Sistema elettrico

Studi di base e realizzazione di prototipi di celle a flusso con materiali migliorati

Alfonso Pozio, Pier Paolo Prosinì

STUDI DI BASE E REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI DI CELLE A FLUSSO CON MATERIALI MIGLIORATI

Alfonso Pozio, Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e prova di prototipi di celle a flusso

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 MATERIALI E METODI DI CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA.....	6
2.2 PROVE ELETTROCHIMICHE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI.....	7
2.3 PROVE IN CELLA VRB.....	14
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

Sommario

In questo rapporto tecnico sono state affrontate alcune problematiche relative alla stabilità ed alle prestazioni elettrochimiche di materiali elettrodici per batterie redox al vanadio (VRB). In particolare, è stata effettuata una caratterizzazione chimico-fisica su diversi materiali a base di grafite allo scopo di valutare il materiale elettrodico più idoneo a lavorare nelle condizioni operative tipiche delle batterie VRB. Lo studio è stato effettuato considerando la cinetica della reazione di ossidazione/riduzione dello ione vanadio.

1 Introduzione

Nel rapporto redatto nel precedente anno di attività (Report RdS/2013/252) [1] tra le varie tipologie di batterie redox a flusso, quelle al vanadio (VRB) avevano evidenziato le potenzialità più interessanti come sistemi avanzati di accumulo dell'energia, per la relativa sicurezza e il basso rischio di contaminazione derivante da effetti di crossover tra i compartimenti elettrodi.

La ridotta attività elettrochimica e la scarsa reversibilità cinetica degli elettrodi di grafite o a base di carbone erano state identificate come i principali fattori che limitano l'utilizzo delle batterie al vanadio [2]. Inoltre, la letteratura sull'argomento si è rilevata abbastanza limitata, pertanto si è reso necessario effettuare uno studio preliminare per verificare i materiali più idonei all'utilizzo nelle VRB.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali e metodi di caratterizzazione chimico-fisica

I materiali testati nel corso della sperimentazione sono elencati nella Tab. 1. Si tratta di materiali a base di carbone di uso comune nelle celle a combustibile polimerico, dove vengono impiegati come supporti per la preparazione di elettrodi a diffusione gassosa. I materiali sono tutti caratterizzati da una elevata porosità ed una ottima conducibilità elettrica. Fanno eccezione il glassy carbon (una grafite vetrosa pura) che è stata inserita quale materiale di riferimento ed il carburo di silicio non utilizzato nelle celle a combustibile ma potenzialmente interessante.

Tabella 1. Materiali elettrodi e caratteristiche chimico fisiche.

Materiale	Produttore	Spessore/mm	Porosità/%	Conducibilità/Ω cm
Glassy Carbon	HTW	2.00	0	-
Carbon Paper (CP) – TGP-H090	Toray	0.28	74	1.11
Carbon Cloth - Etek	Fuel Cells-Etc	0.41	75	0.55
Carbon Paper (BC-31)*	SGL	0.26	82	1.55
SiC	FN	0.21	41	2.00

*contiene il 5% di Teflon

Micrografie della superficie degli elettrodi di carbone sono state ottenute mediante un microscopio ottico Ceti mod. Steddy. Le misure elettrochimiche sono state effettuate in una cella in Pyrex, con una lamina di platino come contro-elettrodo e un elettrodo a calomelano saturo come riferimento. L'elettrodo di lavoro (area 1 cm²) è stato inserito in un porta-campioni in Teflon che ne consentiva l'esposizione alla soluzione elettrolitica. Questa è costituita da una soluzione di H₂SO₄ 1 M con concentrazioni variabili di V⁴⁺ nell'intervallo 0.53÷1.58 mM. Voltammetrie cicliche e/o polarizzazioni galvanostatiche sono state eseguite mediante un potenziostato-galvanostato Solartron mod. 1287 ad una velocità di scansione di 20 mV s⁻¹ nell'intervallo di potenziale -0.31-2.00 V vs. NHE alla temperatura di 25 °C. La strumentazione utilizzata per le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica era costituita dalla stessa interfaccia elettrochimica Solartron mod. 1287 accoppiata ad un analizzatore di impedenza Solartron mod. 1260. Le misure di impedenza sono state eseguite a potenziale di circuito aperto (OCP) utilizzando un segnale sinusoidale di 10 mV, nel campo di frequenze compreso tra 10 kHz e 1 Hz.

La preparazione delle soluzioni di V⁴⁺ è stata effettuata per diluizioni successive partendo da una soluzione concentrata contenente pentossido di vanadio V₂O₅ (Aldrich). Il pentossido è stato disciolto in soluzione di acido solforico concentrato (5M) e successivamente ridotto a caldo a V⁴⁺ (presente come VO²⁺) per reazione quantitativa con acido ossalico secondo la reazione:



Le prove in cella completa utilizzano le tecniche e la metodologia già descritte nel rapporto (Report RdS/2013/252). Lo schema del sistema di prova è raffigurato in Figura 1. E' stata utilizzata una cella singola di area 5 cm² (Globotech) costituita da elettrodi di carbone tra i quali è interposta una membrana a scambio cationico di Nafion™ 115. La cella è inserita tra due piastre in grafite che fungono al tempo stesso da distributori della soluzione elettrolitica e collettori di corrente. Infine due piastre in rame portacorrente assicurano il blocco e la tenuta della cella e al tempo stesso garantiscono, attraverso opportuni attacchi, la distribuzione in ingresso ed in uscita delle soluzioni. Due pompe peristaltiche mod. KMS sono state utilizzate per far circolare le soluzioni elettrolitiche con flussi di 40÷50 mL min⁻¹.

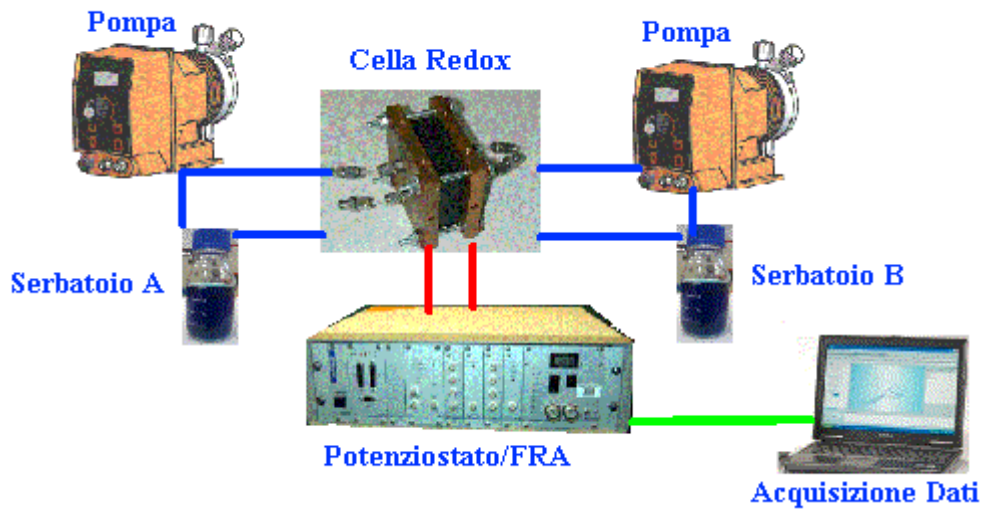


Figura 1. Schema del sistema di prova allestito per la misura delle celle redox.

Per le prove in cella è stata utilizzata una soluzione elettrolitica contenente VO^{2+} come specie elettroattiva e H_2SO_4 (5M) come elettrolita di supporto. La soluzione è stata posta inizialmente in entrambi i serbatoi. I volumi di anolita e catolita erano compresi tra 10 e 25 mL a secondo del test. Le prove elettrochimiche sono state effettuate utilizzando una densità di corrente di carica costante fino ad una tensione costante di cut off. Tale procedura è stata utilizzata per caricare la cella fino ad uno stato di carica (SOC) teorico del 100% in cui gli ioni VO^{2+} sarebbero dovuti essere completamente convertiti in ioni V^{3+} nell'anolita e in ioni $(\text{VO}_2)^+$ nel catolita. Le curve di polarizzazione e la misura della resistenza ad alta frequenza sono state ottenute utilizzando un potenziostato Autolab (Ecochemie). Tutti gli esperimenti sono stati effettuati a temperatura ambiente. Le misure di spettrofotometria UV-Vis sono state realizzate con uno spettrofotometro Beckmann DU500 nell'intervallo di lunghezze d'onda 350-900 nm, con una velocità di scansione di 1 nm s^{-1} .

2.2 Prove elettrochimiche e caratterizzazione dei materiali

La Figura 2 mostra le microfotografie dei materiali utilizzati nella sperimentazione. Si tratta di materiali costituiti da fibre di carbone con struttura fibrosa ordinata o disordinata che conferiscono elevata porosità ed alta superficie specifica. Come si può osservare dai dati riportati in Tab. 1, tutti i materiali sono caratterizzati da una elevata conducibilità elettrica. Le misure di impedenza effettuate sui diversi supporti in acido solforico 1 M non hanno mostrato differenze marcate, evidenziando un comportamento tipico dei materiali conduttori di prima specie, con una resistenza ohmica di circa $1.5\div 2.0 \text{ ohm}$.

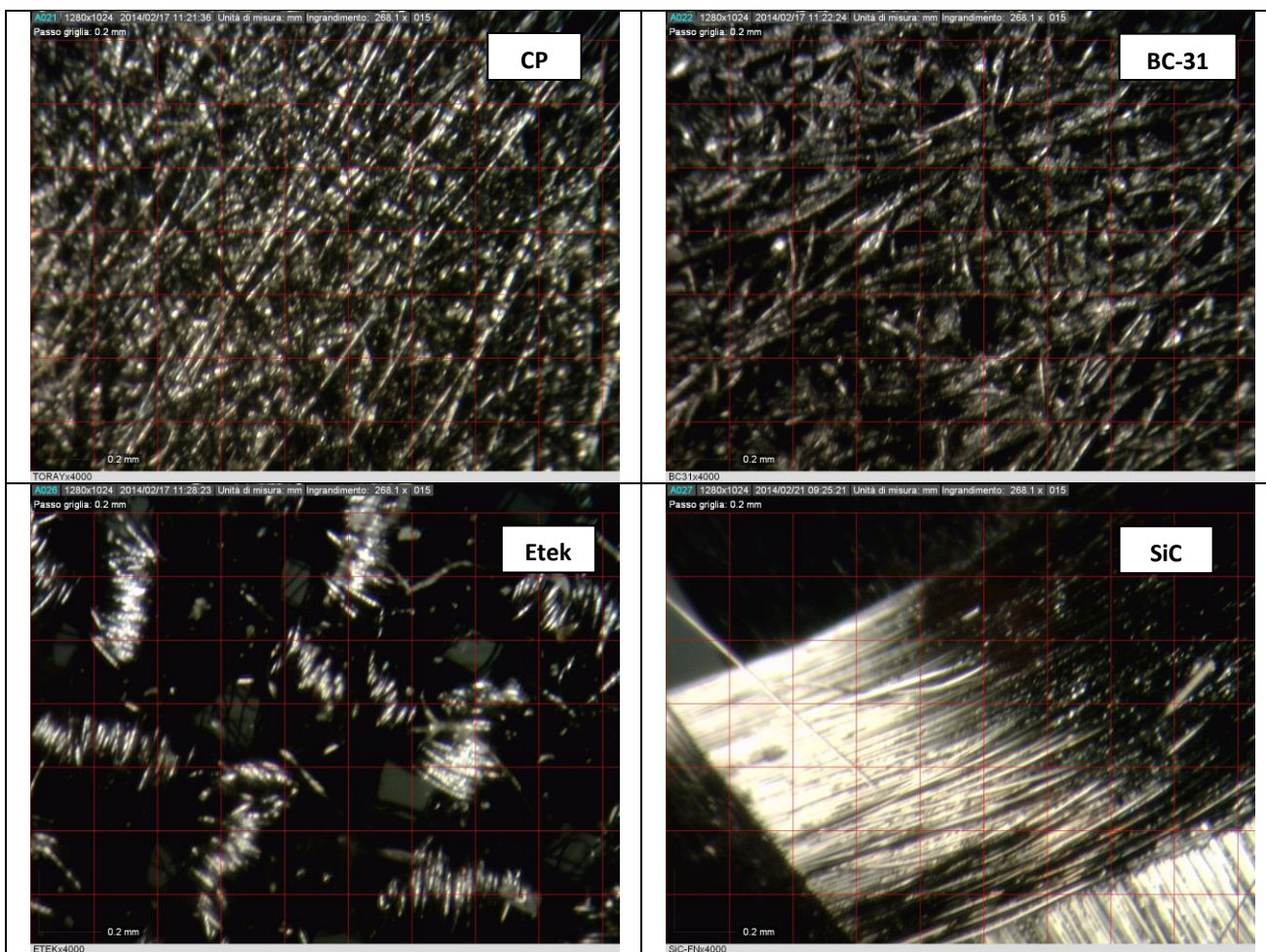
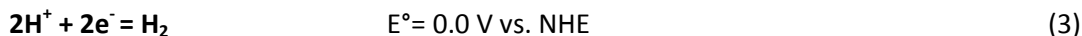


Figura 2. Fotografie dei materiali carboniosi utilizzati come elettrodi.

La Figura 3 evidenzia la curva tensione-corrente sul glassy carbon in acido solforico (1M) e in una soluzione contenente V^{4+} . In acido solforico puro la corrente anodica aumenta più rapidamente per potenziali superiori a 1.5 V dove avviene l'ossidazione dell'acqua secondo la reazione:



La corrente catodica invece aumenta per potenziali superiori a circa -0.1 V vs. NHE a cui corrisponde la riduzione dello ione H^+ secondo la reazione:



La densità di corrente per entrambe le reazioni è molto bassa a causa delle elevate sovratensioni elettrodeiche sia per la scarica dello ione idronio che per l'ossidazione dell'acqua. Occorre notare che le reazioni di formazione di idrogeno ed ossigeno rappresentano fenomeni indesiderati in quanto diminuiscono il rendimento della cella e pertanto dovrebbero essere evitate.

In presenza di V^{4+} si evidenzia un incremento della corrente anodica e catodica. La reazione di ossidazione del vanadio (IV) presente come ione VO^{2+} è la seguente:



I possibili processi di riduzione sono invece due:



In questo caso, il picco anodico osservabile a 0.8 V vs. NHE è dovuto alla presenza di tracce di qualche impurezza formatasi come residuo della reazione di preparazione del V^{4+} (1).

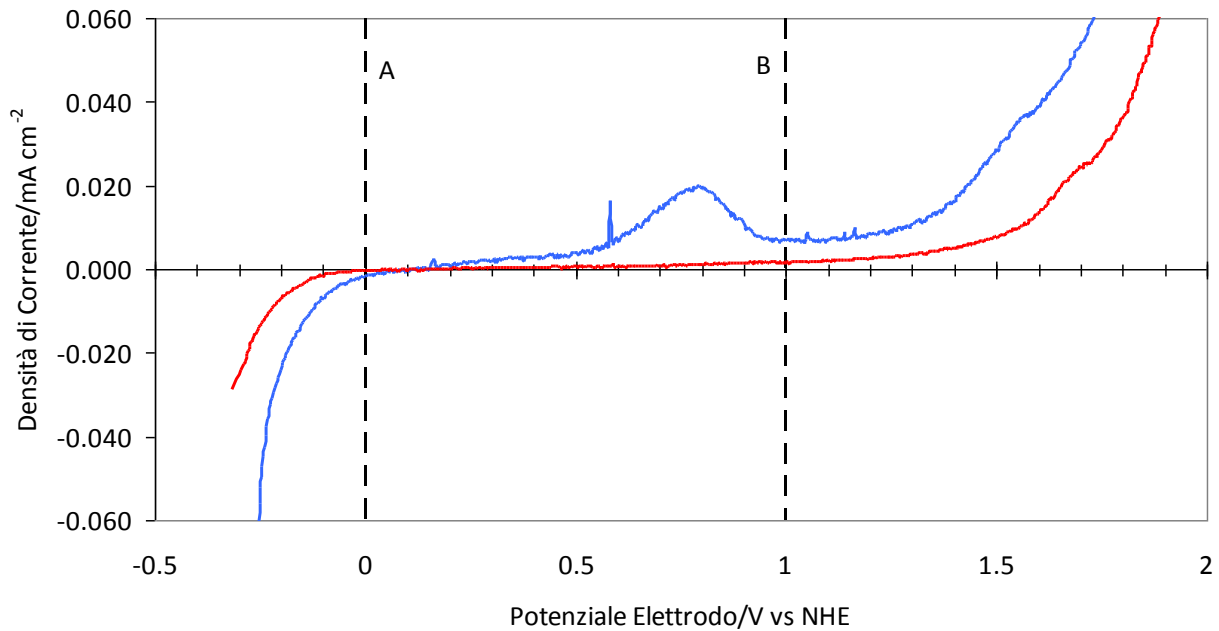


Figura 3. Potenziodinamica su glassy carbon in soluzione di H_2SO_4 1M (—) e H_2SO_4 1M + $\text{V}(\text{IV})$ 1 mM (—) a 25 °C.

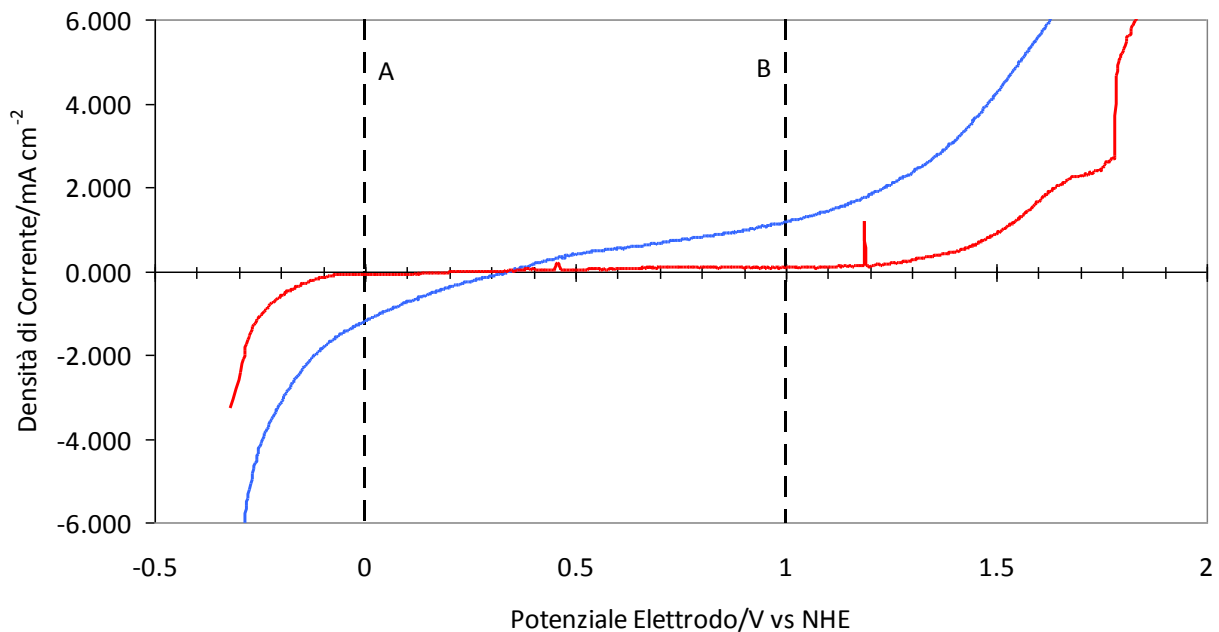


Figura 4. Potenziodinamica su CP in soluzione di H_2SO_4 1M (—) e H_2SO_4 1M + $\text{V}(\text{IV})$ 1 mM (—) a 25 °C.

La Figura 4 evidenzia la curva tensione-corrente sul carbon paper in acido solforico (1M) e in una soluzione contenente V^{4+} . Anche in questo caso, in acido solforico puro, le reazioni di ossidazione dell'acqua (2) e di scarica dello ione idronio (3) iniziano agli stessi potenziali. Le densità di corrente sono circa 100 volte superiori rispetto al carbone vetroso ad indicare una maggiore area attiva dovuta alla porosità e ad una migliore attività elettrocatalitica. Le prestazioni del materiale in presenza di vanadio sono state valutate prendendo come riferimento l'aumento della densità di corrente rispetto a quella relativa all'acido solforico puro al potenziale di 0.0 V (A) per la riduzione dello ione V^{4+} e a quello di 1.0 V (B) per la sua ossidazione. La Figura 5 evidenzia la curva tensione-corrente sul carbone SGL-BC-31 in acido solforico (1M) e in una soluzione contenente V^{4+} . In questo caso l'attività elettrocatalitica nei confronti dello ione V^{4+} appare pressoché inesistente in quanto ai potenziali di riferimento A) e B) non si osserva un incremento delle correnti relative alle reazioni redox. A differenza del carbon paper l'ossidazione dell'acqua per potenziali superiori ad 1.5 V avviene in misura molto ridotta.

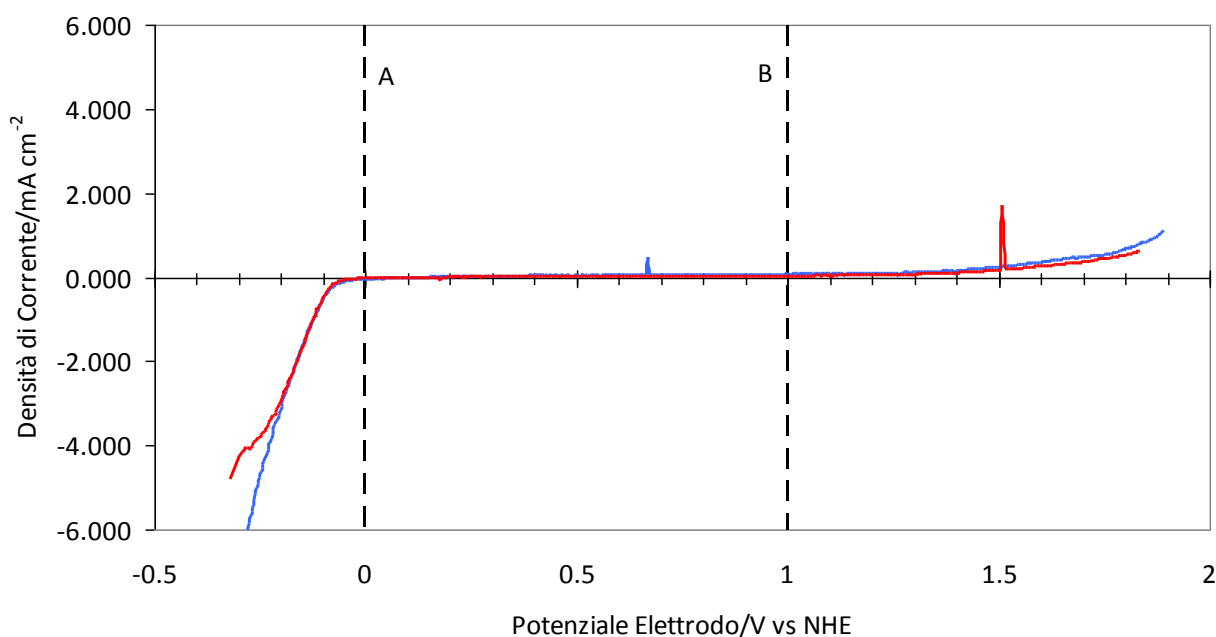


Figura 5. Potenziodinamica su SGL-BC-31 in soluzione di H_2SO_4 1M (—) e H_2SO_4 1M + $V(IV)$ 1 mM (—) a 25 °C.

La Figura 6 mostra la curva tensione-corrente sul carbon cloth Etek in acido solforico (1M) e in una soluzione contenente V^{4+} . In questo caso l'attività elettrocatalitica nei confronti dello ione V^{4+} appare presente ma modesta, mentre l'ossidazione dell'acqua è simile a quella riscontrata sul carbon paper.

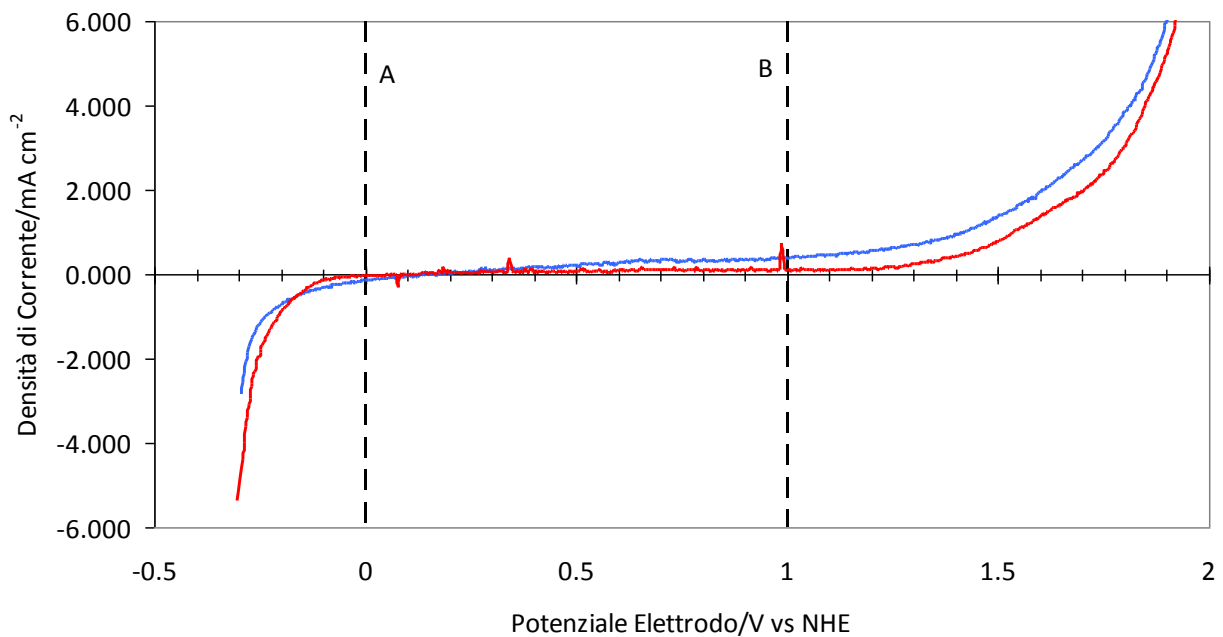


Figura 6. Potenziodinamica su tessuto Etek in soluzione di H_2SO_4 1M (—) e H_2SO_4 1M + V(IV) 1 mM (—) a 25 °C.

La Figura 7 mostra la curva tensione-corrente sul SiC in acido solforico (1M) e in una soluzione contenente V^{4+} .

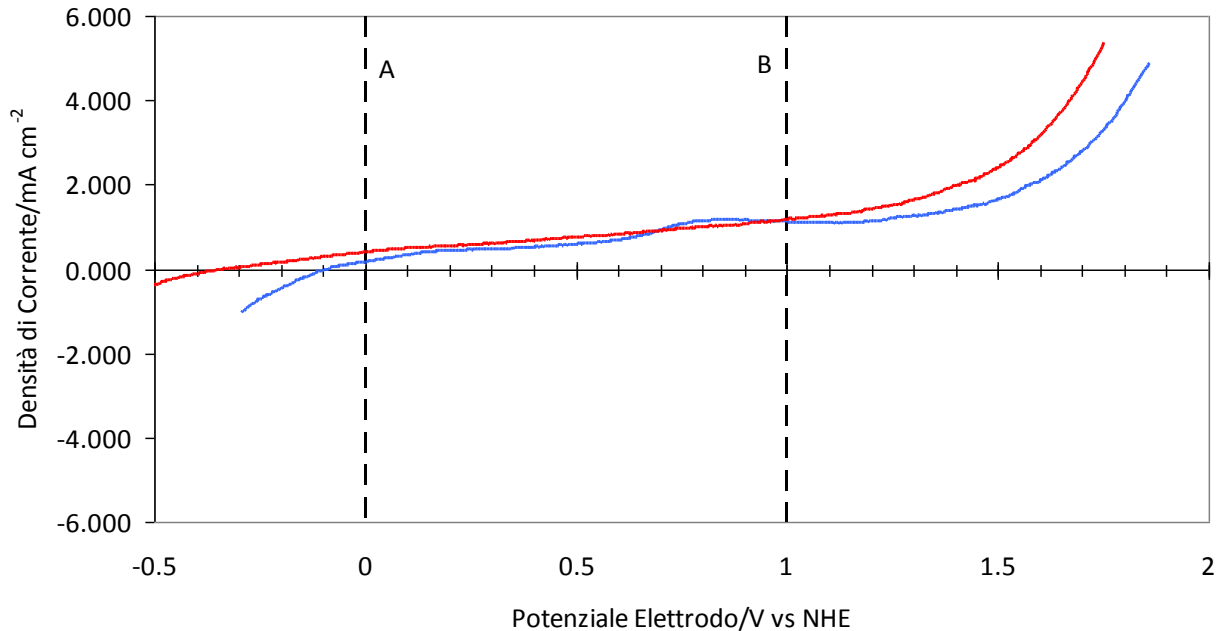


Figura 7. Potenziodinamica su tessuto SiC in soluzione di H_2SO_4 1M (—) e H_2SO_4 1M + V(IV) 1 mM (—) a 25 °C.

Il materiale, in questo caso, non mostra una buona attività elettrocatalitica per lo ione vanadio. La riduzione al potenziale A) è pressoché inesistente e l'ossidazione al potenziale B) è modesta. In aggiunta si evidenzia una corrente di ossidazione già a partire da potenziali molto bassi che rende inadatto il materiale come elettrocatalizzatore.

I risultati ottenuti sono riassunti nel diagramma di Figura 8, in cui si evidenzia come materiali simili si comportano in modo estremamente diverso in rapporto al processo di ossidoriduzione dello ione V^{4+} .

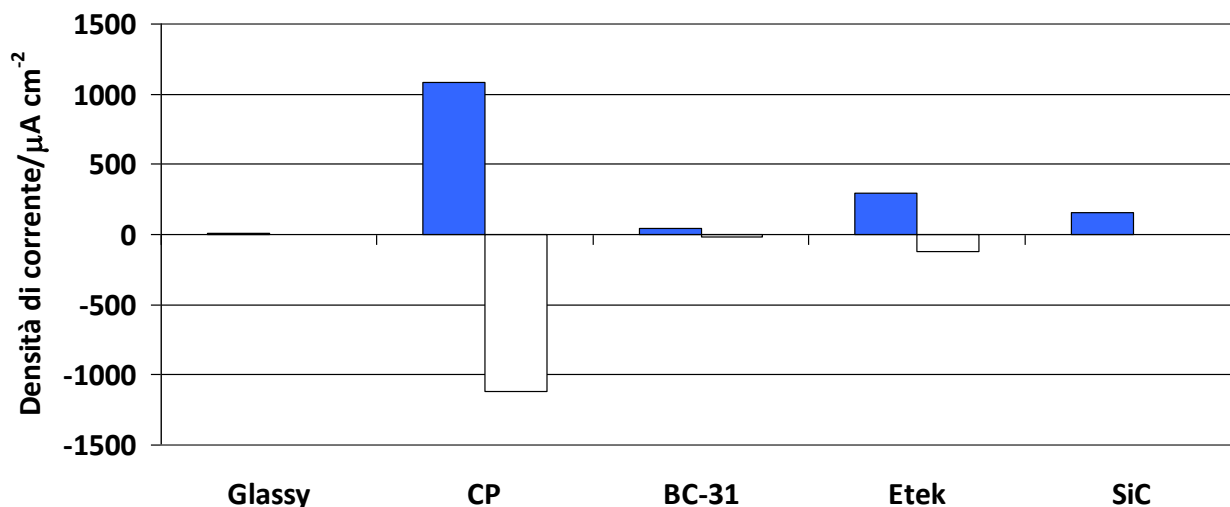


Figura 8. Densità di corrente di ossidazione a 1.0 V vs. NHE (barre piene) e di riduzione a 0.0 V vs. NHE (barre vuote) del V⁴⁺ su materiali a base di carbone.

Anche in rapporto all'evoluzione di idrogeno ed ossigeno, evidenziata dalle curve in acido solforico puro, si osserva un comportamento diverso. Considerando come potenziali di riferimento i valori di 1.6 V vs. NHE per l'evoluzione di ossigeno e di -0.1 V per la produzione di idrogeno è possibile calcolare, attraverso la legge di Faraday, la quantità di gas prodotti nell'unità di tempo. In tal modo si evidenzia che l'evoluzione dell'ossigeno è la reazione parassita maggiormente attiva sui carboni in oggetto.

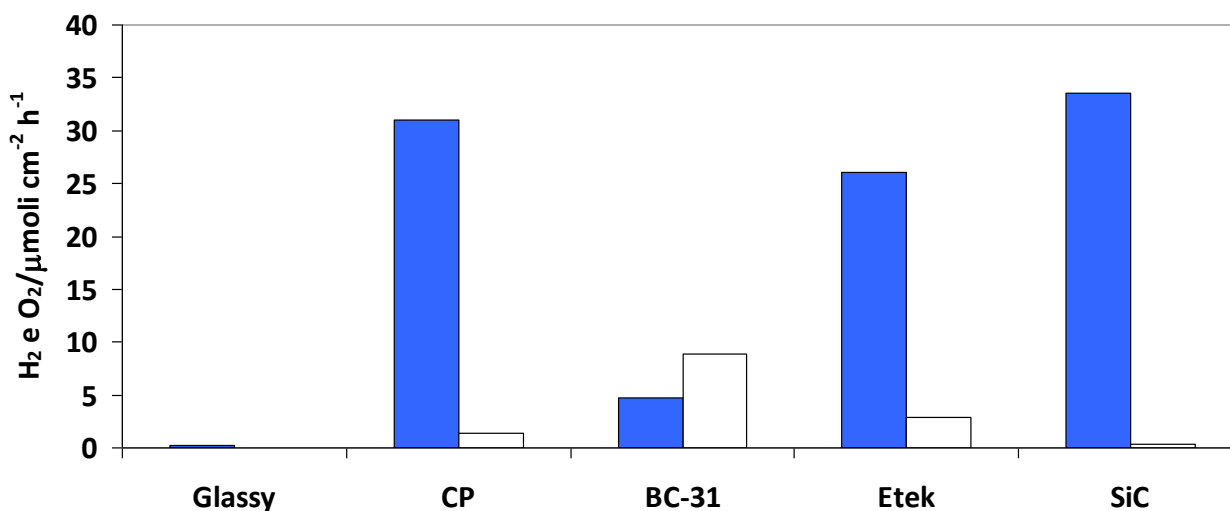


Figura 9. Produzione di ossigeno ad 1.6 V vs. NHE (barre piene) e di idrogeno a -0.1 V vs. NHE (barre vuote) in H₂SO₄ 1 M su materiali a base di carbone.

Nel rapporto precedente (Report RdS/2013/252) era stato sottolineato come il trattamento termico sia il metodo più semplice ed efficace per attivare gli elettrodi a base di carbone. L'aumento dell'attività era stato attribuito ad un aumento dell'idrofilia della superficie dovuta alla formazione di gruppi funzionali del tipo C-O-H e C=O. A tale scopo, i campioni CP e BC-31 sono stati sottoposti ad un trattamento termico a 400°C per 30 h in aria. La Figura 10 mostra la curva tensione corrente per il CP, prima e dopo il trattamento termico. Contrariamente a quanto affermato in letteratura, per questo carbone il trattamento termico si è rilevato controproducente ai fini dell'attività catalitica in quanto si evidenzia una diminuzione della stessa sia per l'ossidazione (-80%) che per la riduzione (-85%) dello ione V⁴⁺.

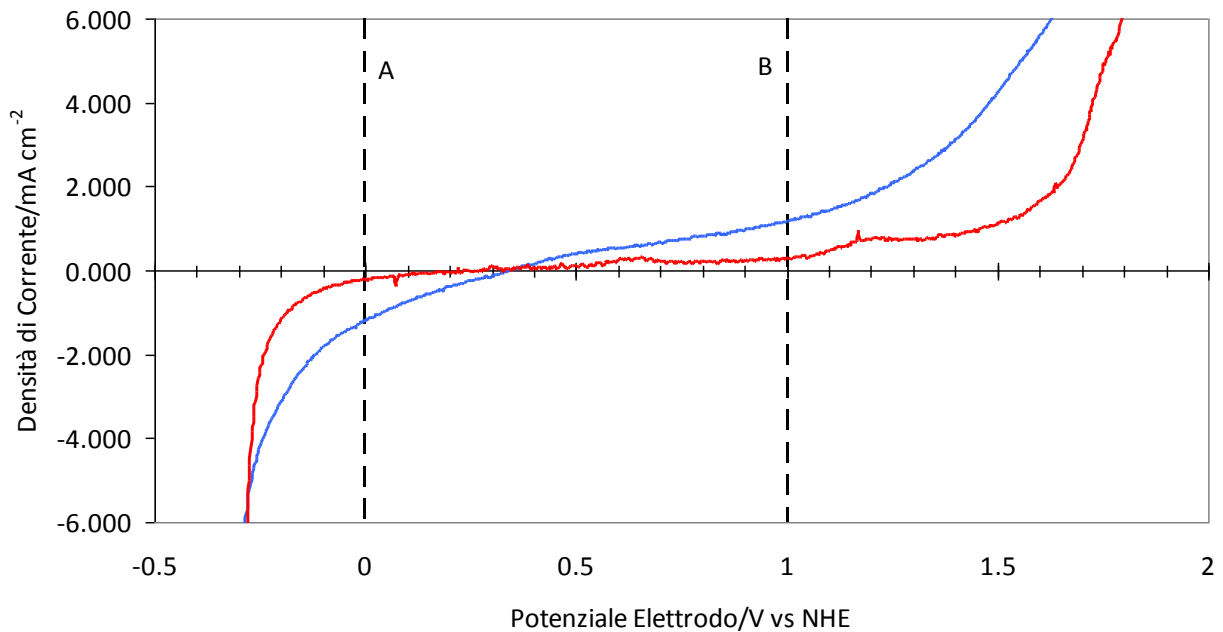


Figura 10. Potenziodinamica su CP tal quale (—) e dopo trattamento termico a 400°C in aria CP-TT (—). La prova potenziodinamica è stata condotta in H_2SO_4 1M + V(IV) 1 mM a 25 °C.

Al contrario, lo stesso trattamento sul BC-31 mostra un notevole incremento dell'attività catalitica per l'ossidazione (+2000%) e la riduzione (+4200) dello ione V^{4+} (Figura 11).

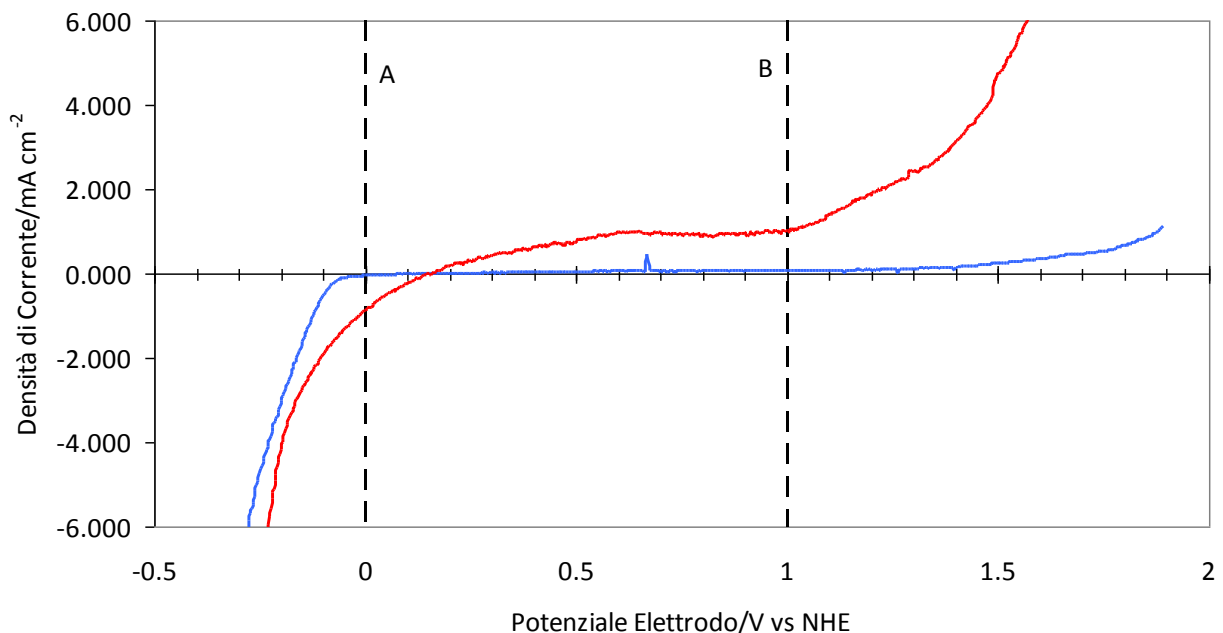


Figura 11. Potenziodinamica su CP BC-31 tal quale (—) e dopo trattamento termico a 400°C in aria BC-31-TT (—). La prova potenziodinamica è stata condotta in H_2SO_4 1M + V(IV) 1 mM a 25 °C.

Purtroppo, il trattamento termico ha mostrato un effetto marcato anche sulla cinetica di evoluzione di idrogeno e ossigeno. La Figura 12 mostra le quantità di gas prodotti nell'unità di tempo sui campioni prima e dopo il riscaldamento a 400°C evidenziando che all'incremento/decremento dell'attività catalitica per il V^{4+} corrisponde un corrispondente incremento/decremento per l'evoluzione dei gas.

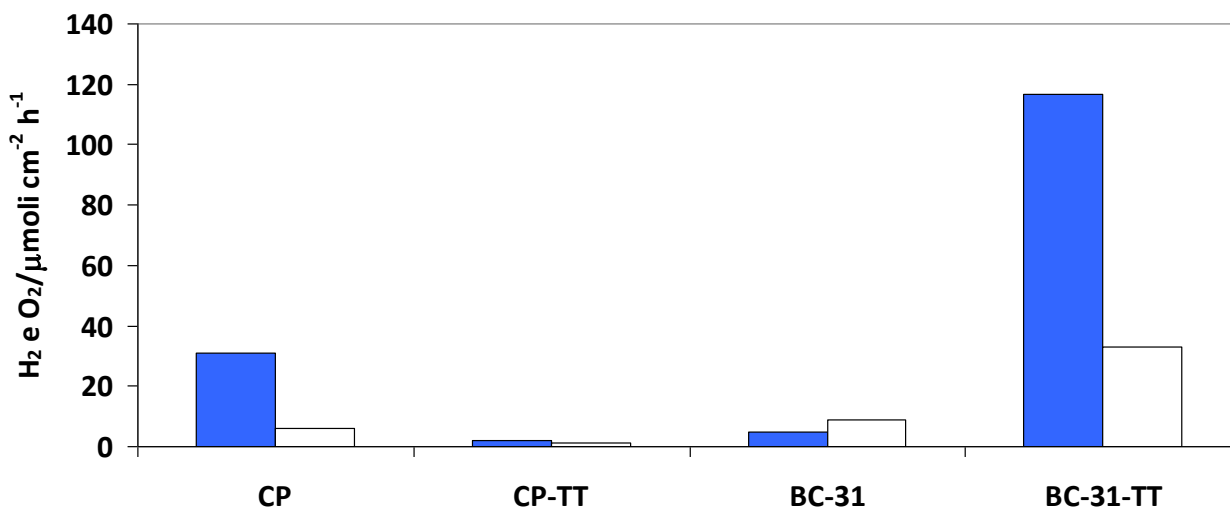


Figura 12. Produzione di ossigeno ad 1.6 V vs. NHE (barre piene) e di idrogeno a -0.1 V vs. NHE (barre vuote) in H₂SO₄ 1 M su CP e BC-31 tal quali e CP-TT e BC-31-TT trattati termicamente a 400°C per 30 h in aria.

Le misure effettuate hanno evidenziato che il materiale elettrodo più idoneo tra quelli analizzati è il carbon paper tal quale. Il trattamento termico non produce effetti positivi univoci sui materiali carboniosi e pertanto il suo utilizzo va valutato caso per caso. Per di più, l'incremento dell'attività catalitica per la riduzione/ossidazione dello ione V⁴⁺ in seguito al trattamento termico va di pari passo con l'aumento dell'attività catalitica nei confronti della reazione di ossidazione dell'acqua e di scarica dello ione idronio, che rappresentano reazioni indesiderate.

2.3 Prove in cella VRB

Nel rapporto precedente (Report Rds/2013/252) il materiale elettrodo utilizzato nei test in cella era stato il carbon paper BC-31 che si è dimostrato essere il peggiore tra quelli analizzati in questo rapporto. Pertanto si è provveduto ad una nuova campagna di misure utilizzando come materiale elettrodo il CP-Toray. La figura 13 riporta lo spettro di impedenza ottenuto su una VRB in flusso di H₂SO₄ 1 M (50 ml min⁻¹). La resistenza della cella è stata calcolata pari a R= 1.15 ohm cm².

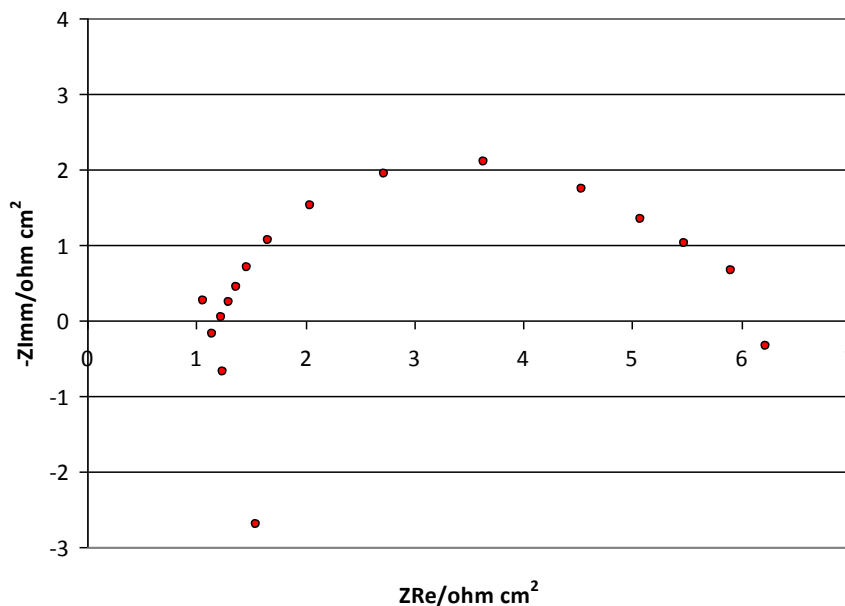


Figura 13. Spettro di impedenza di una cella VRB in flusso di acido solforico.

La cella è stata successivamente posta in flusso su entrambi i comparti con 25 ml di una soluzione di V^{4+} 1 M ed H_2SO_4 5 M. La Figura 14 mostra i profili di potenziale di ossidoriduzione registrati quando alla cella sono state impostate correnti di carica e di scarica pari a 100 mA e -50 mA, rispettivamente. La tensione di fine carica è stata limitata a 1.8 V, mentre quella di fine scarica a 0.0 V. Applicando il flusso di corrente si registra un repentino balzo nel valore di tensione che si porta ad un valore di circa 1.5 V. Quindi la tensione aumenta con il progredire della reazione fino ad arrivare al valore di tensione impostato come fine carica. La tensione media di carica risulta pari a 1.55 ± 0.05 V.

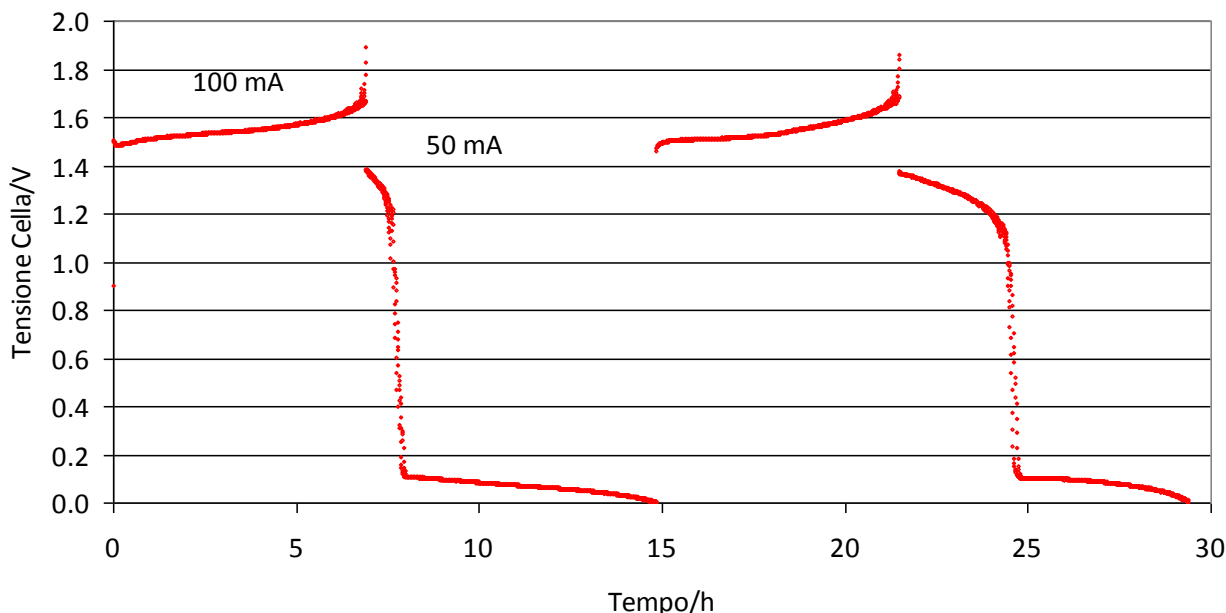


Figura 14. Cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a 100 mA in carica e 50 mA in scarica sulle soluzioni contenenti 1 M di V^{4+} in H_2SO_4 5 M.

A questo punto si inverte il senso della corrente e si porta il suo valore a 50 mA. Conseguentemente la tensione di cella diminuisce bruscamente per portarsi intorno ai 1.4 V. Quindi scende rapidamente fino ad arrivare a 0.1 V. Raggiunto questo valore si assiste ad una stabilizzazione della tensione di cella che, con il procedere della reazione, continua a diminuire ma in modo molto lento, fino ad arrivare al valore di tensione impostato come fine scarica. La quantità di carica contenuta teoricamente nel volume di soluzione utilizzato è pari a 2583 C. La Tabella 2 mostra la durata dei processi e la relativa quantità di carica o scarica, dal cui rapporto è possibile ottenere l'efficienza faradica del processo.

Tabella 2. Parametri di carica/scarica.

Corrente/mA	Tempo/h	Q_{ch} o Q_{dis} /C	$Q/2583/\%$	$Q_{dis}/Q_{ch}/\%$
100	6.90	2483	96	-
-50 (fino a 0.1 V)	1.19	215	8	8.7
-50 (da 0.1 a 0 V)	6.75	1214	47	48.9
100	6.63	2388	93	-
-50 (fino a 0.1 V)	3.81	686	27	28.7
-50 (da 0.1 a 0 V)	4.08	733	28	30.7

Durante la carica, sul lato in cui avviene la riduzione da V^{4+} a V^{3+} (reaz. 5), si osserva la formazione di gas (idrogeno) in maniera intermittente. Al termine del secondo ciclo di scarica è stata effettuata una nuova misura di impedenza della cella, da cui è risultato che il valore della resistenza di cella era pressoché invariato.

La cella è stata lavata accuratamente operando in flusso di H_2SO_4 1 M per eliminare tutto il vanadio presente e successivamente polarizzata potenziostaticamente nell'intervallo 1.0÷1.8 V con impulsi di durata pari a 120 s. La Figura 15 mostra i valori di corrente misurati ai vari potenziali insieme con la quantità di gas prodotta, calcolata considerando un rendimento faradico del 100%. Appare evidente che la formazione di gas aumenta al crescere del potenziale di cella che pertanto, al fine di massimizzare l'efficienza, deve essere necessariamente tenuto basso. Per verificare la capacità della VRB su un intervallo di potenziale minore, sono stati effettuati sulla stessa cella, 3 nuovi cicli consecutivi di carica/scarica galvanostatica a 50 mA tra 1.8 e 1.0 V (Figura 15). La quantità di soluzione di V^{4+} (1.07 M) su ciascuno dei due comparti della VRB è pari a 10 ml (13.587 gr) mentre il flusso è regolato a 40 ml min^{-1} .

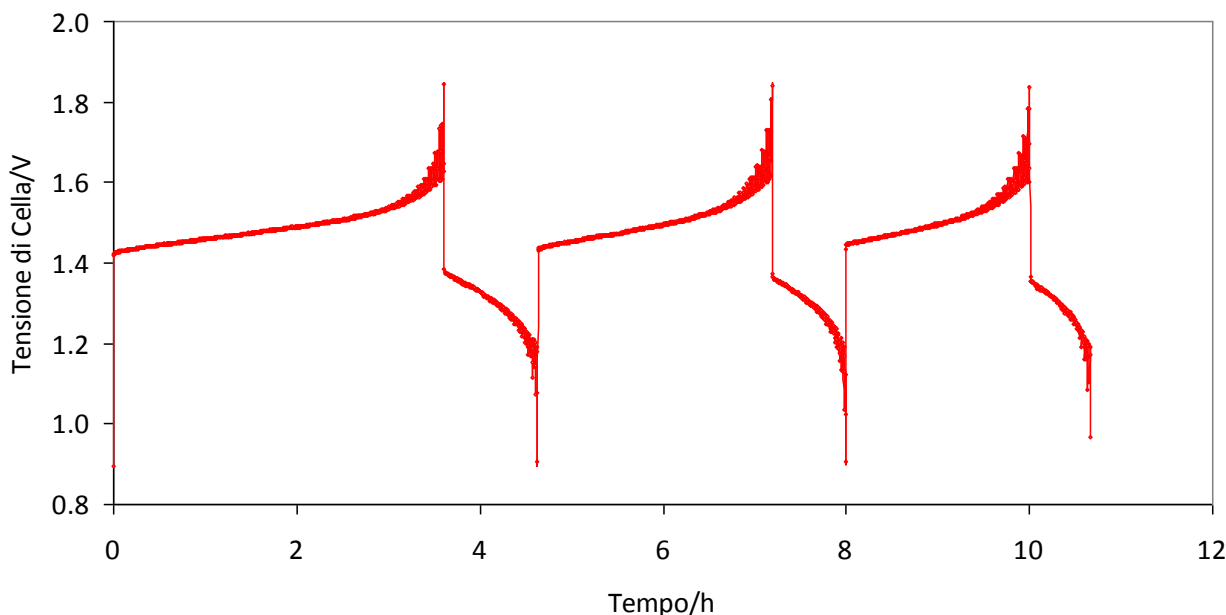


Figura 15. Cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a 50 mA sulle soluzioni contenenti 1 M di V^{4+} in H_2SO_4 5 M.

La quantità di carica teoricamente presente nel volume di soluzione utilizzato è di 1033 C. I dati in Tab. 3 evidenziano che ad ogni ciclo la percentuale di carica rispetto a quella teorica diminuisce. D'altra parte ad ogni ciclo l'efficienza faradica del processo aumenta leggermente.

Tabella 3. Parametri di carica/scarica.

Ciclo	Q_{ch}/C	Q_{dis}/C	$Q_{dis}/Q_{ch}/\%$
1	649.5	-183.5	28.3
2	461.0	-145.0	31.5
3	361.5	-119.5	33.1

Altri tentativi di carica/scarica sulla stessa cella hanno evidenziato una notevole perdita delle prestazioni. A questo punto la cella è stata aperta per controllare lo stato degli elettrodi che hanno evidenziato una parziale degradazione.

E' stata assemblata una nuova cella utilizzando lo stesso carbon paper della precedente e una nuova membrana di nafion™ 115. La quantità di soluzione di V^{4+} (1 M) su ciascuno dei due comparti della VRB è pari a 11 ml corrispondente ad una quantità di carica di 1138 C mentre il flusso è regolato a 50 ml min^{-1} .

In questo caso, sono stati effettuati 10 cicli consecutivi di carica/scarica. Per cercare di aumentare l'efficienza, si è deciso di operare in carica con una doppia modalità, prima imponendo una corrente di carica di 100 mA fino al potenziale di 1.8 V e successivamente mantenendo il potenziale di cella ad 1.8 V

fino ad un cut off di 40 mA (modalità top-off). La scarica è stata invece effettuata ad una corrente costante di -40 mA con un cut off di 1 V.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4 che riporta per ogni ciclo: il tempo di carica, il tempo di scarica, la quantità di carica registrata ed il rapporto percentuale di scarica/carica.

Tabella 3. Parametri di carica/scarica.

Ciclo	Tempo/h	Q_{ch} o Q_{dis}/C	$Q_{dis}/Q_{ch}/\%$
1 carica	3.40	1191	-
1 scarica	0.54	-77.2	6.5
2 carica	0.77	248.4	
2 scarica	0.38	-55.2	22.2
3 carica	0.56	176.0	-
3 scarica	0.29	-42.0	23.9
4 carica	0.43	130.2	
4 scarica	0.23	-32.8	25.2
5 carica	0.37	106	
5 scarica	0.19	-26.8	25.3
6 carica	0.31	88.4	
6 scarica	0.16	-23.6	26.7
7 carica	0.29	80.2	
7 scarica	0.15	-21.2	26.4
8 carica	0.28	77.2	
8 scarica	0.14	-19.6	25.4
9 carica	0.26	70.1	
9 scarica	0.13	-18.0	25.4
10 carica	0.24	65.1	
10 scarica	0.12	17.20	26.4

Nel caso di molti cicli consecutivi la quantità di corrente caricata o scaricata si riduce ad ogni ciclo, mentre il rapporto tende ad un valore costante pari al 26%. Dopo aver effettuato 100 cicli consecutivi si misura l'impedenza e si continua a misurarla lavando la cella con un flusso di acido solforico 1 M. La figura 16 riporta la resistenza della membrana polimerica in funzione del numero di lavaggi con acido solforico.

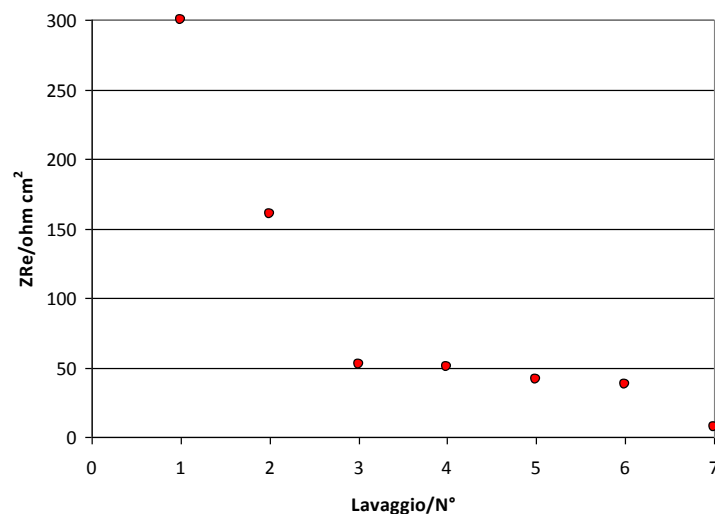


Figura 16. Misure di resistenza effettuate tramite spettroscopia di impedenza della cella VRB dopo lavaggi con acido solforico.

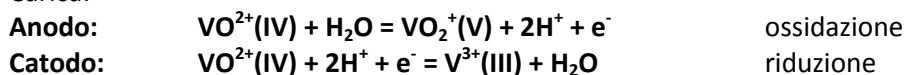
La resistenza della cella durante i cicli di scarica/carica aumenta progressivamente causando una caduta ohmica che riduce progressivamente il rendimento faradico. Possiamo immaginare che questo effetto sia dovuto alla formazione di cationi V^{3+} ed al loro successivo ancoraggio nei siti solfonici della membrana polimerica. Tale processo riduce progressivamente la conducibilità degli ioni H^+ . Durante il lavaggio, i cationi V^{3+} vengono progressivamente rimossi e la membrana polimerica riacquista progressivamente le sue proprietà iono-conduttrici.

Dopo aver effettuato il lavaggio della cella sono stati eseguiti altri 50 cicli di carica/scarica mantenendo la corrente a 40/-40 mA. Si osserva lo stesso andamento descritto in precedenza, con una progressiva diminuzione della quantità di carica/scarica per ciclo. Tuttavia, se le pompe vengono lasciate in flusso al termine dei processi di ciclazione, la resistenza della cella tende a riportarsi al valore iniziale di circa 1 ohm cm^2 . La spiegazione di tale fenomeno è da imputarsi al fatto che il V^{3+} imprigionato nella membrana durante la ciclazione tende a scambiare con gli ioni H^+ presenti nella soluzione elettrolitica in elevata concentrazione (la soluzione elettrolitica contiene H_2SO_4 5M).

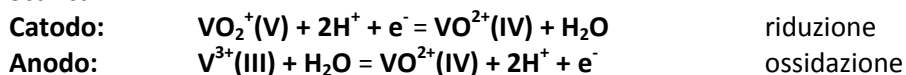
Al termine della ciclazione, allo scopo di stabilire le concentrazioni finali di V(IV) è stata effettuata un'analisi spettrofotometrica su campioni provenienti dai due serbatoi caricati inizialmente con volumi uguali di V(IV) (1.07 M). La concentrazione finale del V(IV) risultava pari a 0.32 M sul comparto A e 0.01 sull'altro (comparto B). Ulteriori analisi hanno evidenziato la formazione di V(III) nel comparto B ma non di V(II).

Possiamo razionalizzare questi risultati considerando che, operando con volumi uguali di una soluzione iniziale di V^{4+} la cella è limitata ovviamente dalle seguenti reazioni:

Carica:



Scarica:



Ovvero, per procedere fino alla riduzione a V(II) è necessario lavorare con un volume di soluzione iniziale di $VO_2^+(IV)$ doppia su uno dei due comparti in modo tale da garantire tra gli stessi un equilibrio di carica.

Per verificare questa assunzione è stata assemblata una nuova cella su cui sono stati effettuati nuovi cicli consecutivi di carica/scarica ponendo 11 ml di soluzione V^{4+} (1 M) in acido solforico 5 M in un comparto e una quantità doppia (22 ml) della stessa soluzione nell'altro e regolando il flusso a 50 ml min^{-1} . La quantità di carica corrispondente alla reazione V^{4+}/V^{5+} sul lato contenente 22 ml di soluzione (1 M) è pari a 2262 C. La corrente di carica/scarica è stata impostata a $\pm 100 \text{ mA}$ con un cut off in carica di 1.8 V ed in scarica di 1 V. La Figura 17 mostra 10 cicli consecutivi di carica/scarica, mentre la Tabella 4 riporta i parametri corrispondenti. Si può osservare che la quantità di carica al primo ciclo non corrisponde al valore teorico necessario per ossidare tutto il V(IV) a V(V), ma solo per una quantità pari al 50%. I cicli successivi evidenziano, come nei casi precedenti, il passaggio di una quantità di carica sempre più limitata.

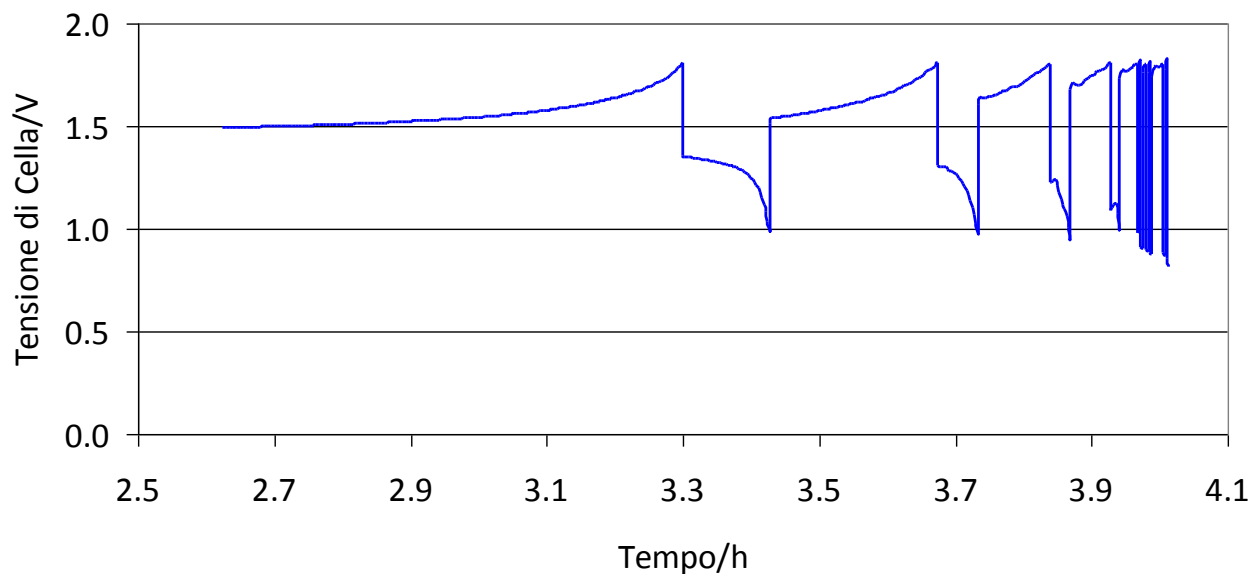


Figura 17. Cicli di carica e scarica galvanostatici condotti a 100 mA sulle soluzioni contenenti 1 M di V^{4+} in H_2SO_4 5 M.

Anche in questo caso, la quantità di carica si riduce ad ogni ciclo e già al 6° ciclo la cella smette di funzionare.

Tabella 4. Parametri di carica/scarica.

Ciclo	Q_{ch}/C	Q_{dis}/C	$Q_{dis}/Q_{ch}/\%$
1	1188	46	3.9
2	89	21	23.6
3	38	11	28.9
4	21	5	23.8
5	9	1	11.1
6	-	-	-
7	-	-	-
8	-	-	-
9	-	-	-
10	-	-	-

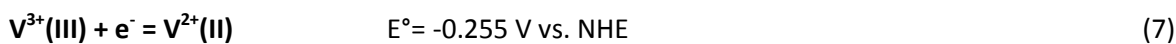
La ciclazione è stata ripetuta usando una corrente di carica di 100 mA con un cut off di 1.8 V ed una corrente di scarica di -2 mA e cut off di 1 V (Tabella 5).

Tabella 5. Parametri di carica/scarica.

Ciclo	Q_{ch}/C	Q_{dis}/C	$Q_{dis}/Q_{ch}/\%$
1	103	21.4	20.8
2	52	14.8	28.5
3	38	11.4	30.0
4	31	9.6	31.0
5	27	8.4	31.1
6	23	7.2	31.3

Al termine della ciclazione, è stata effettuata una nuova analisi UV-Vis allo scopo di stabilire le concentrazioni del V(IV) nei serbatoi. Il lato in cui era presente un volume doppio di soluzione (A) mostrava una concentrazione finale di V(IV) pari a 0.46 M mentre il lato con volume singolo di soluzione (B) forniva un valore di 0.04 M. Anche in questo caso, ulteriori analisi hanno evidenziato formazione di V(III) nel comparto B ma non di V(II).

In sostanza, anche utilizzando un volume doppio non sembra che la VRB sia in grado di ridurre il V(IV) a V(II) come ci saremmo aspettati. La reazione di riduzione del V(III) a V(II) è la seguente:



che avviene a potenziali abbastanza negativi ai quali diventa competitiva la reazione di evoluzione di idrogeno (3). In sostanza, la VRB ossida facilmente il V(IV) a V(V) secondo l'eq. 4 e riduce lo stesso ione a V(III) secondo l'eq. 5 ma non riesce a ridurre ulteriormente il V(III) a V(II).

A questo punto la cella è stata aperta per visionare lo stato dei componenti. Si osserva, come nel caso precedente, erosione degli elettrodi in carbon paper in particolare nei punti di ingresso e uscita delle soluzioni provenienti dai serbatoi (Figura 18). E' da segnalare inoltre la presenza di effetti di degradazione anche sulla membrana polimerica, ma la loro entità non è stata analizzata in dettaglio.

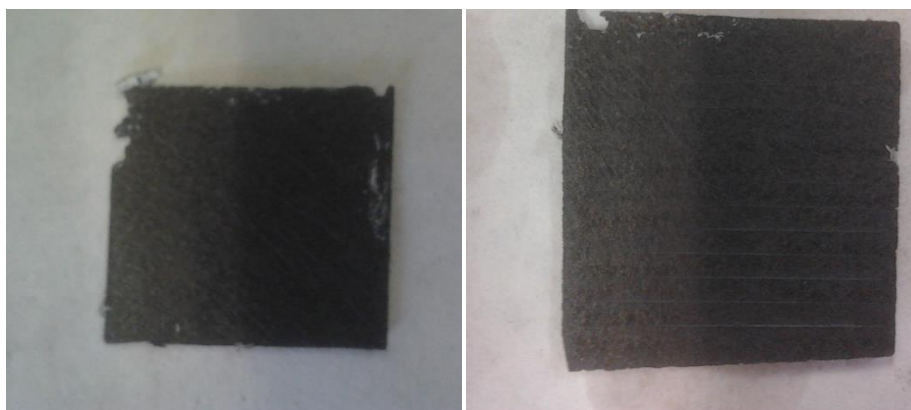


Figura 18. Elettrodi di carbon paper CP dopo prolungati cicli di carica/scarica.

3 Conclusioni

Il lavoro effettuato nel corso del primo anno utilizzando come materiale elettrodico il BC31 della SGL aveva evidenziato prestazioni molto scadenti della cella VRB. Le prove effettuate nel corso del secondo anno hanno evidenziato che il materiale elettrodico utilizzato (BC31 – SGL) è assolutamente non idoneo per l'impiego in celle VRB in quanto le cinetiche di ossidazione e riduzione del vanadio su questo tipo di carbone sono pessime. Uno screening effettuato su diversi materiali a base di grafite ha evidenziato che benché tutti i materiali utilizzati siano da un punto di vista elettrico simili tra loro con elevata conducibilità e porosità tuttavia, le loro prestazioni in rapporto alla reazione caratteristica di una cella Redox al vanadio sono molto diverse.

Le misure in cella hanno evidenziato una serie di problemi che influenzano le prestazioni della VRB:

- ❖ La capacità specifica diminuisce ad ogni ciclo
- ❖ Lo ione V(III) viene assorbito dalla membrana aumentando la resistenza e quindi la caduta ohmica della cella
- ❖ La riduzione del V(III) a V(II) è ostacolata dall'evoluzione di idrogeno

- ❖ Il carbon paper della Toray è il materiale elettrodico che ha fornito le prestazioni migliori tuttavia nelle condizioni aggressive della VRB è stata evidenziata una degradazione evidente
- ❖ La membrana polimerica subisce anche essa una degradazione che è necessario valutare

4 Riferimenti bibliografici

1. C. Paoletti, A. Pozio, P. P. Prosini, Studio preliminare su sistemi redox a flusso, Report RdS/2013/252.
2. E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, Investigation of the V(V) /V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery, J. Power Sources 16 (1985), pp. 85-95.