

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI
PROCESSI INDUSTRIALI

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali

Studio del processo di carica-scarica di una Redox Flow
Battery al Vanadio attraverso tecniche elettrochimiche di
voltammetria ciclica

Relatore: Prof.ssa Monica Giomo

Correlatore: Prof. Vito Di Noto

Laureando: RAFFAELLO MAZZI

ANNO ACCADEMICO 2017 - 2018

Riassunto

L'argomento centrale di questo lavoro è l'analisi dei processi elettrochimici di carica e scarica su cui si basa la tecnologia delle batterie a flusso a solo vanadio: una tipologia di dispositivi elettrochimici molto promettente per le applicazioni come accumulatori di energia elettrica.

Tuttavia, le batterie al vanadio presentano alcune criticità non ancora risolte, dovute alle proprietà chimiche che caratterizzano tale elemento. La principale è la permeazione della membrana da parte delle specie di vanadio presenti nei due comparti della cella, che può portare a reazioni chimiche che diminuiscono drasticamente la quantità di corrente prodotta. Oggi questo problema viene affrontato da molti studiosi, mentre pochi sono gli autori che si sono interessati alla cinetica dei processi di carica e scarica, che essendo complessa può dare luogo a specie chimiche che possono influire positivamente o negativamente sulle prestazioni delle celle al vanadio, indipendentemente dalle reazioni dovute alla permeazione.

Partendo da queste premesse, sono state svolte delle prove di voltammetria ciclica e di spettroscopia elettrochimica d'impedenza sulle soluzioni elettrolitiche di una cella a vanadio di laboratorio a diversi stati di carica, al fine di individuare eventuali specie parassite o fenomeni anomali che possano influire sulle prestazioni della cella.

Dai risultati ottenuti è emerso che le celle si scaricano molto facilmente e non riescono a recuperare la carica ottenuta durante il ciclo precedente; inoltre è emersa la formazione di specie che ostacolano il processo. Questi risultati rappresentano un punto di partenza per nuove indagini più approfondite, volte a quantificare l'effetto di tali fenomeni indipendentemente dalle reazioni di permeazione, con il fine di ottimizzare le prestazioni delle celle elettrochimiche al vanadio.

Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1 L'accumulo di energia per via elettrochimica	3
1.1 Generalità	3
1.2 Celle elettrochimiche	4
1.3 Batterie a flusso	6
1.4 Batterie a flusso solo vanadio.....	8
1.5 La chimica delle batterie a flusso solo vanadio.....	9
1.6 Stato dell'arte	13
Capitolo 2 Materiali e metodi.....	15
2.1 L'apparato sperimentale	15
2.1.1 La batteria a flusso	15
2.1.2 Il sistema di campionamento.....	18
2.2 Preparazione degli esperimenti	21
2.3 La voltammetria ciclica	24
2.3.1 Generalità	24
2.3.2 Misura delle voltammetrie cicliche	26
2.4 Rilevazione dei parametri cinetici.....	27
2.4.1 Misure.....	27
2.4.2 Richiami di cinetica elettrochimica.....	29
2.5 La spettroscopia elettrochimica d'impedenza	32
Capitolo 3 Presentazione dei risultati.....	35
3.1 Prove preliminari.....	35
3.2 Misure con elettrodo di lavoro in oro, platino e carta carbone.....	36
3.3 Misure con il carbonio vetroso.....	38

3.3.1 Risultati delle voltammetrie cicliche.....	39
3.3.2 Calcolo dei parametri cinetici.....	44
3.3.3 Misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	51
Conclusioni.....	55
Nomenclatura	57
Bibliografia.....	59

Introduzione

Da parecchi anni i consumi mondiali di energia sono in costante aumento; una parte sempre maggiore di questi è coperta dall'energia elettrica, la cui richiesta su media e larga scala continua a crescere progressivamente.

A oggi le fonti di energia più diffuse sono i combustibili fossili che, come è noto, sono fonti esauribili e altamente inquinanti; per questo motivo la scienza e la tecnologia sono impegnate nel trovare delle soluzioni alternative, che permettano un utilizzo sempre più efficace delle fonti rinnovabili. Tali fonti di energia garantiscono un impatto ambientale molto più basso, ma presentano una marcata variabilità della produzione, che deve essere prevenuta da opportuni sistemi di bilanciamento. Una delle soluzioni più promettenti è rappresentata dalle batterie a flusso, tra le quali si distinguono le batterie al vanadio, oggetto di questo studio.

Questo tipo di batteria presenta molti vantaggi: potenza ed energia sono disaccoppiate, i cicli di vita ed i tempi di vita a riposo sono ben più lunghi di quelli caratteristici di altri sistemi di accumulo e l'utilizzo di un solo elemento per entrambi gli elettroliti permette di eliminare i problemi dovuti a contaminazioni tra le due semicelle. Tuttavia, questi dispositivi trovano ancora dei limiti di applicabilità: i tempi di carica sono molto lunghi, comportando un aumento consistente dei costi operativi; inoltre non è possibile, al momento, raggiungere il 100% di carica teorica. E' riconosciuto che il *cross-over* degli ioni attraverso la membrana gioca un ruolo importante in queste problematiche, ma ci si chiede se queste siano legate anche alla complessità della chimica del vanadio.

Lo scopo del presente lavoro è lo studio dei processi di carica e scarica che avvengono in una cella al vanadio, per verificare il ruolo di processi secondari sulle prestazioni della cella.

Questa tesi è suddivisa in tre capitoli. Il primo capitolo comincia con una trattazione generale dei principali sistemi di accumulo energetico, focalizzandosi poi sulla tecnologia delle batterie a flusso. In particolare, viene descritto il funzionamento di una batteria a flusso al vanadio, mettendo in luce le principali criticità che questo dispositivo presenta allo stato attuale e descrivendone nel dettaglio i processi chimici sui quali si basa tale tecnologia. Il capitolo si conclude con uno stato dell'arte sullo studio della cinetica dei processi di carica-scarica che hanno luogo nelle batterie al vanadio, menzionando i risultati più significativi ottenuti.

Il secondo capitolo di questo lavoro si apre descrivendo l'apparato sperimentale utilizzato per lo svolgimento degli esperimenti in laboratorio con le procedure utilizzate in preparazione alle misure. La terza e la quarta sezione del capitolo trattano le metodologie usate per eseguire lo studio, facendone prima una descrizione generale per analizzare come queste tecniche di misura sono state implementate nel caso specifico di questo lavoro.

Nel terzo capitolo sono presentati e interpretati i principali risultati ottenuti. Sono inoltre indicati possibili spunti per successive indagini volte ad approfondire ulteriormente il tema trattato da questa tesi di laurea.

Capitolo 1

L'accumulo di energia per via elettrochimica

Questo capitolo si apre con una descrizione generale dei sistemi di accumulo d'energia elettrica per via elettrochimica; poi prosegue focalizzandosi sulle batterie a flusso, fornendo una sommaria descrizione delle principali tipologie esistenti di tali dispositivi. In seguito sono descritte nel dettaglio le batterie a flusso al oggetto del presente lavoro di tesi, ponendo l'accento sugli aspetti chimici del processo.

Il capitolo si chiude con l'analisi dello stato dell'arte sulla cinetica dei processi che avvengono in questi dispositivi elettrochimici.

1.1 Generalità

I consumi energetici su scala mondiale sono in continua crescita e una loro porzione, anch'essa in costante aumento, corrisponde all'energia elettrica. Basti pensare come in Italia, dal 1987 al 2017, la richiesta sia aumentata del 53%, mentre una quantità di energia sempre maggiore è ottenuta attraverso le cosiddette fonti rinnovabili (www.terna.it).

Le fonti rinnovabili di energia (luce solare, vento, ecc.) presentano notevoli vantaggi rispetto a quelle tradizionali (carbone, petrolio) poiché sono inesauribili e, nel processo di produzione dell'energia, hanno un limitato impatto sull'ambiente.

Tuttavia, gli impianti che ricavano energia dalle fonti rinnovabili presentano variazioni rilevanti di produttività; quest'importante criticità è dovuta all'irregolarità e all'imprevedibilità che caratterizzano le fonti rinnovabili, e derivano dall'effetto di molte variabili, tra cui le condizioni meteorologiche.

Alla luce di quanto discusso fino ad ora, emerge una situazione in cui la domanda di energia elettrica è in continua crescita, ed è prodotta in misura sempre più consistente attraverso processi che utilizzano fonti incostanti; ne consegue la necessità di sviluppare delle tecnologie per immagazzinare l'energia elettrica, definite con il nome inglese di *Electrical Energy Storage* (EES).

Nonostante questo, lo stoccaggio di energia elettrica è un'operazione difficile, e, per funzionare a dovere, i dispositivi elettrici hanno bisogno di un'alimentazione con portata e frequenza stabili; quindi si dovrebbe produrre istante per istante solo l'energia richiesta dalle utenze (dispacciamento). Nella pratica quest'operazione non è possibile, perciò una rete

elettrica possiede sempre un sistema adatto a bilanciare eccessi e mancanze di produzione che vengono a crearsi inevitabilmente; a questo proposito, le tecnologie più diffuse sono il controllo della coppia istante per istante su turbine e i volani, ma entrambe hanno il difetto di avere lunghi tempi di risposta.

Un altro compito svolto dagli EES è l'accumulo di energia nei periodi *off-peak*, cioè i momenti in cui vi è una richiesta minore. Tale mansione comporta due vantaggi: il primo è la possibilità di immagazzinare energia a basso costo per rivenderla in seguito a prezzo superiore; il secondo vantaggio è il livellamento dell'uso della rete, aumentandone lo sfruttamento nei periodi di sottoutilizzo e diminuendolo in quelli di picco.

I dispositivi di stoccaggio dell'energia si suddividono in due gruppi: quelli che immagazzinano energia direttamente come carica elettrica (condensatori, supercondensatori), i quali garantiscono un numero elevato di cicli di carica-scarica con valori alti di efficienza, ma presentano bassa capacità. Vi sono poi i dispositivi che ricavano elettricità dalla conversione di energia di altro tipo; in questa categoria rientrano più varietà di accumulatori: meccanici (bacini idraulici, volani), chimici (idrogeno), elettrochimici (batterie) (Yang *et al.*, 2011).

Per le questioni trattate in questa tesi, gli accumulatori elettrochimici sono i dispositivi di maggior interesse.

1.2 Celle elettrochimiche

Tra i sistemi di accumulo energetico, un posto di primaria importanza è occupato dalle celle elettrochimiche.

Una cella elettrochimica è un dispositivo che opera una trasformazione tra energia elettrica e la variazione di energia libera che accompagna una reazione spontanea di ossidoriduzione. Affinché tale conversione possa avvenire, è necessario che gli elettroni ceduti dalla specie che si ossida siano trasferiti a quella che si riduce non in modo diretto, ma attraverso un conduttore metallico che li trasporti da una specie all'altra, tenute accuratamente separate.

Una cella elettrochimica in grado di realizzare solo la conversione dell'energia chimica in energia elettrica si definisce cella galvanica, cella primaria o pila. Un dispositivo in grado di effettuare entrambe le conversioni è chiamato cella elettrolitica, cella secondaria o accumulatore.

Normalmente, gli impianti che devono produrre grandi quantitativi di elettricità sono costituiti da più celle assemblate assieme, generalmente disposte in serie, più raramente in parallelo. Questi sistemi prendono il nome di batterie, anche se con questo termine spesso si designano anche le singole celle.

Dal punto di vista operativo, le celle primarie, una volta utilizzate, non possono essere ricaricate e dunque devono essere smaltite; invece, le celle secondarie sono ricaricabili e

utilizzabili nuovamente, comportando vantaggi sia economici che dal punto di vista ambientale.

Il massimo di energia disponibile è determinato dalla quantità di specie elettroattive immagazzinata all'interno del dispositivo stesso. Le celle cessano di fornire energia elettrica una volta che hanno completamente consumato i reagenti chimici. Gli accumulatori differiscono dalle pile in quanto, una volta che le specie attive sono state consumate, queste possono essere ripristinate *in situ* fornendo energia elettrica dall'esterno, cioè convertendo energia elettrica in energia chimica.

Il processo di conversione si attua separando fisicamente i due ambienti dove avvengono le due semi reazioni, creando solo un collegamento elettrico. Tali semi reazioni sono l'ossidazione (1.1) e la riduzione (1.2):



I componenti principali di una cella elettrochimica sono gli elettrodi e la soluzione elettrolitica. Gli elettrodi sono costituiti da un conduttore primario inerte, sulle cui superfici avvengono le due semireazioni che danno luogo al fenomeno ossido-riduttivo: l'elettrodo su cui avviene la semireazione di ossidazione (1.1) è considerato l'elettrodo negativo e si definisce anodo; l'elettrodo dove avviene la riduzione (1.2) si considera l'elettrodo positivo ed è chiamato catodo. La soluzione elettrolitica è un conduttore ionico che permette la migrazione degli ioni verso gli elettrodi, permettendo il bilanciamento della carica elettrica nel sistema e la chiusura del circuito.

Essendo questo lavoro orientato ad una trattazione sulle celle secondarie, da adesso l'attenzione sarà focalizzata su questo tipo di dispositivi elettrochimici.

Nel corso degli anni sono state sviluppate molte tipologie di accumulatori, che sfruttano diversi reagenti e materiali elettrodici, e presentano diverse soluzioni costruttive e operative; ne deriva una varietà di dispositivi molto diversi, sia dal punto di vista del funzionamento, che da quello dei costi. I primi accumulatori furono sviluppati da Gaston Planté nel 1839, ed erano costituiti di due elettrodi a base di piombo immersi in acido solforico come elettrolita.

Tuttora tali dispositivi, noti come "accumulatori piombo-acido", rivestono grande interesse a livello industriale ed economico giacché rappresentano le uniche sorgenti elettriche ricaricabili di una certa potenza (Budde-Meiwes *et al.*, 2013).

Tuttavia, questi accumulatori presentano una vita utile breve, per quanto riguarda i cicli di carica e scarica; inoltre hanno costi di mantenimento elevati.

Un'altra tipologia diffusa di celle secondarie sono quelle a base di nichel: in questi dispositivi il catodo è l'idrossido di nichel, che viene accoppiato con vari metalli (cadmio, zinco) o con

idrogeno, i quali costituiscono l'anodo. Tali tecnologie però presentano numerose problematiche: i metalli usati come anodo possono essere tossici e inquinanti, oltre che costosi; inoltre questi dispositivi sono soggetti a sovraccarica e presentano bassa efficienza.

Un'altra categoria molto vasta di batterie ricaricabili è quella che racchiude le tecnologie che fanno uso del litio come materiale anodico; il principale vincolo tecnico di questi dispositivi è l'impossibilità di usare elettroliti acquosi, essendo il litio molto reattivo nei confronti dell'acqua; occorre quindi utilizzare solventi organici, i quali spesso possono essere pericolosi, per via di volatilità e infiammabilità elevate. Comunque le tecnologie basate sulla chimica del litio risultano molto promettenti e sono attentamente studiate (Budde-Meiwes *et al.*, 2013).

Tra i dispositivi "ricaricabili" meritano di essere menzionate anche le celle a combustibile, nonostante non si possano considerare come celle secondarie. Infatti, si tratta di celle primarie nelle quali l'agente riducente (generalmente combustibile gassoso) e quello ossidante (aria o ossigeno) sono immessi in continuo, rispettivamente nel comparto anodico e in quello catodico. In teoria tale dispositivo è in grado di produrre energia elettrica a tempo indeterminato, cioè fino a quando combustibile e comburente vengono forniti. In verità, la loro durata viene limitata dall'effetto di vari fenomeni degradanti. Esistono vari tipi di celle a combustibile: la più conosciuta è quella a idrogeno, usata per l'alimentazione dei veicoli elettrici, anche se presenta ancora varie problematiche di contorno, come lo stoccaggio dell'idrogeno. Esistono comunque molte altre celle a combustibile: celle a base di metanolo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*, che potrebbero aggirare il problema dello stoccaggio dell'idrogeno), celle ad elettrolita polimerico (SPEFC, *Solid Polymeric Electrolyte Fuel Cells*), celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*), celle a combustibile a ossido solido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*).

Tra le batterie secondarie s'inserisce anche la cosiddetta batteria a flusso (*redox flow battery*), una tecnologia molto promettente ed attualmente molto esaminata, considerata anche in questo lavoro di tesi.

1.3 Batterie a flusso

La quantità di energia che un accumulatore può fornire è connessa con la quantità di specie reagenti a disposizione per la reazione e, nella maggior parte delle batterie secondarie, è legata dalla quantità di elettrolita che può essere ospitato dalla cella. Le batterie a flusso sono dei dispositivi elettrochimici in cui gli elettroliti, stoccati in serbatoi di grandi dimensioni, sono pompati in continuo da questi alla cella, in cui avvengono le reazioni redox, per poi essere ricondotti ai rispettivi serbatoi di stoccaggio.

Tale settaggio presenta il grande vantaggio di disaccoppiare la capacità e la potenza. Infatti, la prima dipende dalle dimensioni dei serbatoi (che possono essere dimensionati in base alle

necessità), mentre la seconda dipende dal numero di celle collegate. Il disaccoppiamento tra queste due grandezze conferisce grande flessibilità al sistema, rendendolo in grado di assecondare diverse richieste in termini di potenza e di durata. Alla luce di ciò, si può sostenere che tali sistemi, se integrati negli impianti di produzione energetica, possono essere in grado di assicurare efficienza e stabilità alla rete di distribuzione dell'energia elettrica.

Le batterie a flusso sono dei veri e propri impianti chimici, dotati di accessori come pompe, valvole, ecc. Ciò comporta un ingombro e una complessità maggiori rispetto alle comuni batterie, rendendole più svantaggiose dal punto di vista impiantistico. Questo fatto rende difficoltoso lo sviluppo di tale tecnologia sia dal punto di vista progettuale che da quello di gestione, e per questo motivo, allo stato attuale, sul mercato esistono pochi tipi di batterie a flusso. Tuttavia, questi dispositivi si dimostrano una promettente tecnologia d'accumulo all'interno della rete elettrica. Questo perché, grazie alla cinetica veloce delle reazioni di ossido-riduzione, hanno tempi di risposta rapidi (ordine dei secondi), permettendo così una pronta regolazione della tensione, sottraendo o inserendo potenza nella rete molto velocemente. L'elevata capacità che queste tecnologie possono offrire, inoltre, può risultare utile a compensare eventuali cali di tensione. Comunque, bisogna ricordare che le batterie a flusso, spesso, fanno uso di sostanze pericolose, ad esempio vanadio o cromo, ma un'ideale progettazione può impedire le conseguenze di possibili perdite.

In figura 1.1 è riportato uno schema di batteria a flusso: il catolita e l'anolita, stoccati rispettivamente nei serbatoi S1 e S2, vengono riciclati mediante le pompe P1 e P2, rispettivamente passando dal comparto catodico (C) e da quello anodico (A) della cella. I due comparti sono separati da una membrana semipermeabile (M), che permette il passaggio solo delle specie desiderate. I collettori di corrente CC1 e CC2 permettono il flusso di elettroni, che viene misurato mediante un potenziostato-galvanostato (P-G).

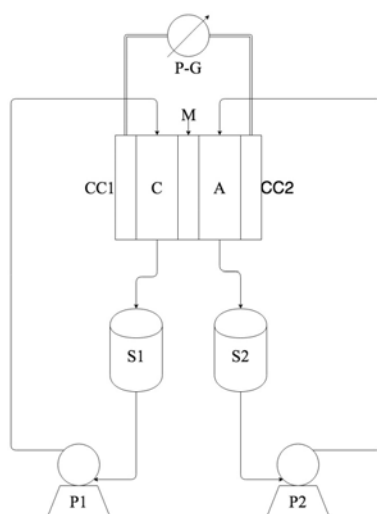


Figura 1.1. Schema di batteria a flusso.

Attualmente, la diffusione delle batterie a flusso è limitata da ragioni economiche: infatti, la maggior parte di questi dispositivi sinora sviluppati non può competere con altri tipi di sistemi, a causa degli alti costi dei materiali e di costruzione.

Pur essendo una tecnologia nota fin dalla fine del diciannovesimo secolo, solo dagli anni settanta del Novecento i ricercatori vi hanno rivolto l'attenzione, con i primi studi svolti dalla NASA sulle batterie a flusso ferro-cromo. Ciò significa che si tratta di una tecnologia ancora limitatamente indagata; perciò c'è ancora molto spazio per nuovi studi che forniscano soluzioni adatte ad abbassare i costi, migliorando i materiali, l'efficienza, la durata e l'affidabilità di questi dispositivi.

Fino ad oggi sono state testate con successo varie coppie redox, ma attualmente solo alcune sono utilizzate nell'industria. Alcuni esempi di batterie a flusso industriali sono: batterie poli-solfuro bromuro, batterie zinco-cromo, batterie solo vanadio. Queste ultime sono l'oggetto di studio di questa tesi.

1.4 Batterie a flusso solo vanadio

La prima batteria a flusso solo vanadio (*Vanadium Redox Flow Battery*, VRFB) è stata sviluppata negli anni '80 dal gruppo di ricerca diretto da Maria Skyllas-Kazacos, della University of New South Wales, Australia (Skyllas-Kazacos *et al.* 1985).

La peculiarità di queste batterie è che il loro elettrolita si basa su un solo elemento: il vanadio. Questa caratteristica costituisce anche il principale vantaggio di questi dispositivi rispetto alle batterie a flusso: si previene qualsiasi contaminazione delle soluzioni elettrolitiche da parte di altri elementi estranei. Perciò, il vanadio non subisce processi che lo danneggino, comportando un buon vantaggio economico visti i costi di tale composto (nel 2018 il prezzo del vanadio si aggira intorno agli 11/14 \$/kg).

A una temperatura di 25°C e in condizioni di attività chimica unitaria delle varie specie, una batteria a flusso solo vanadio è in grado di produrre una forza elettromotrice (f.e.m.) teorica di circa 1.255V (1 V per l'elettrodo positivo e 0.255 V vs SHE (Sum e Skyllas-Kazacos 1985, Gatrell *et al.* 2004) per quello negativo).

Nei due poli sono contenute, come elettroliti, delle soluzioni di sale vanadico in acido solforico: per l'esattezza, la soluzione di partenza consiste in solfato di vanadio (VOSO_4) disciolto nell'acido.

A oggi, le celle al vanadio sono una tecnologia molto promettente, perché consentono una progettazione flessibile, possiedono una struttura semplice, un lungo ciclo di vita, e bassi costi operativi e manutentivi (Sum *et al.* 1985, Wang *et al.* 2014); qualche esemplare di questi dispositivi si trova già in funzione nell'industria energetica, in Giappone, Tailandia, Australia e Stati Uniti d'America (Rahman e Skyllas-Kazacos 2009, Wu *et al.* 2011).

Questo tipo di sistema presenta una serie di peculiarità che ne determinano i limiti operativi: la solubilità del solfato di vanadio diminuisce all'aumentare della concentrazione di acido solforico, mentre è favorita da un incremento della temperatura (Yang *et al.* 2011). Quest'ultima deve comunque rimanere in un intervallo tra i 15°C e i 30°C; infatti, a temperature inferiori a 5°C il vanadio precipita nel comparto negativo, mentre oltre i 40°C si ha precipitazione al polo positivo (Tang *et al.* 2012).

Un altro vincolo operativo sta nella scelta dei materiali, poiché le soluzioni utilizzate sono estremamente corrosive; solitamente, per queste batterie i collettori di corrente e gli elettrodi sono a base di grafite, che è un materiale resistente alla corrosione (evoluzione minima di idrogeno e ossigeno) (Gatrell *et al.* 2004) e un buon conduttore elettrico. Questi materiali però non hanno una porosità elevata, perciò occorre sottoporli a trattamenti superficiali per aumentarne la superficie specifica, la reversibilità alle reazioni chimiche in gioco e l'attività elettrochimica.

Anche la membrana ricopre un ruolo cruciale nel set up di una batteria solo vanadio: essa deve essere chimicamente molto stabile, per resistere al forte ambiente ossidante, e deve impedire il passaggio degli ioni vanadio da un comparto all'altro (il cosiddetto *cross-over*, di cui si discuterà meglio nel prossimo paragrafo), che ridurrebbe le prestazioni della cella. Generalmente, in questi sistemi il materiale più utilizzato per le membrane è il Nafion, anche se sono in atto vari studi per definire materiali con prestazioni migliori (Jiang *et al.* 2016).

Per finire, occorre considerare la pericolosità del vanadio e dei suoi composti: si tratta di sostanze molto tossiche e associate all'insorgenza di tumori alle vie respiratorie. Inoltre, come ricordato in precedenza, sono sostanze molto inquinanti per l'ambiente. Alla luce di queste ultime considerazioni, occorre adottare tutte le misure atte a evitare la dispersione di questi materiali nell'ambiente.

Per quanto riguarda la chimica su cui si basa questa tecnologia, essa sarà discussa nel prossimo paragrafo.

1.5 La chimica delle batterie a flusso solo vanadio

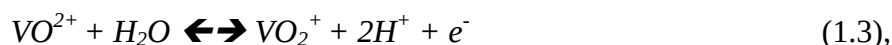
In questo paragrafo viene illustrato il tema principale di questa tesi: i processi chimici che avvengono in una batteria a flusso solo vanadio.

Il vanadio (simbolo V) è il ventitreesimo elemento della tavola periodica, ed è un metallo di transizione che, quando è puro, si presenta di colore grigio argenteo, duttile, malleabile e duro. Questo elemento è in grado di assumere quattro stati di ossidazione (+2, +3, +4, +5), e tale proprietà permette di sfruttarlo come una singola coppia redox.

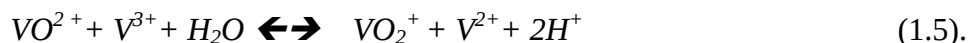
Come indicato in precedenza, la soluzione elettrolitica con cui si carica una cella a solo vanadio è costituita da solfato di vanadio, VOSO_4 , in acido solforico H_2SO_4 . Il vanadio solfato si presenta come una polvere blu, e conferisce tale colore anche alla soluzione; sotto

questa forma il vanadio si trova legato all'ossigeno a formare lo ione VO^{2+} , perciò in partenza lo stato di ossidazione è +4. Dopo un primo processo di carica della batteria (che sarà illustrato meglio nel prossimo capitolo, dedicato agli aspetti sperimentali), nel comparto negativo si trova una soluzione contenente gli ioni V^{+2} e V^{+3} (stati di ossidazione +2 e +3) che formano la prima coppia redox; nella semicella catodica si trova una soluzione che ospita gli ioni VO^{2+} e VO_2^{+} (rispettivamente gli stati di ossidazione +4 e +5 del vanadio) che formano la seconda coppia redox.

Le reazioni che avvengono agli elettrodi, considerando da sinistra verso destra i processi di carica, sono le seguenti:



Sommando queste due semireazioni, si ottiene la reazione globale di una cella redox solo vanadio:



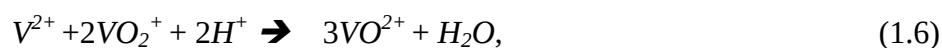
Nel comparto anodico la soluzione, quando è carica (e quindi ricca di V^{2+}), assume un colore violetto, e passa al verde durante la scarica, con il passaggio da V^{2+} a V^{3+} . Nel comparto catodico, la soluzione carica assume un colore giallo, che si trasforma in un blu sporco durante la riduzione da $V(V)$ a $V(IV)$.

Quando si fa funzionare una batteria redox al vanadio, bisogna prestare molta attenzione a mantenere un ambiente totalmente privo di ossigeno nel comparto anodico; infatti, la specie V^{2+} si trova a uno stato di ossidazione molto instabile e, alla presenza di ossigeno, tende a ossidarsi immediatamente, portando alla scarica completa della cella. Per questo motivo è importante mantenere il comparto anodico accuratamente sigillato ed insufflare azoto nei serbatoi di stoccaggio delle soluzioni. E' stato anche osservato che, a concentrazioni di acido solforico superiori a 5 M, il V^{2+} dà origine a coppie ioniche assieme agli anioni dell'acido, generando complessi di grosse dimensioni caratterizzati da scarsa mobilità, peggiorando così le prestazioni della cella.

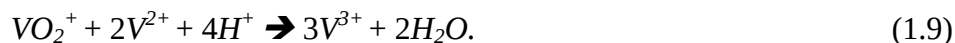
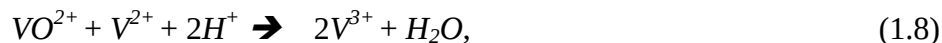
Come già accennato nel precedente paragrafo, uno degli aspetti critici delle celle al vanadio è il cosiddetto fenomeno del *cross-over*: si tratta del passaggio per diffusione di ioni vanadio attraverso la membrana da un comparto della cella all'altro. Questo fenomeno causa delle reazioni chimiche parassite all'interno della cella, comportando consumo di carica, e quindi una perdita di efficienza della batteria durante il funzionamento.

Le reazioni da *cross-over* sono le seguenti:

- Comparto positivo:



- Comparto negativo:



Il fenomeno del *cross-over* è favorito dal fatto che gli ioni vanadio formano composti coordinati dotati di buona mobilità attraverso le membrane sia con l'acqua che con l'acido solforico. Poiché i fenomeni di *cross-over* sono limitati al volume della cella e, nelle batterie a flusso, la capacità è determinata dalla disponibilità di elettrolita nel dispositivo, cioè è legata al volume di soluzione contenuta nei serbatoi di stoccaggio (generalmente molto maggiore di quello della cella), in realtà, la perdita di energia per ciclo dovuta al *cross-over* influisce in maniera limitata sulla carica complessiva del sistema.

Ciononostante, l'effetto del *cross-over* diventa sempre più significativo all'aumentare del numero di cicli. Sui dispositivi industriali questo fatto costituisce un problema di grande importanza: si riduce drasticamente l'efficienza dell'impianto e richiede un maggior numero d'interventi manutentivi. Inoltre, spesso le pompe che movimentano le soluzioni elettrolitiche dai serbatoi alla cella sono alimentate con una porzione dell'energia elettrica prodotta dalla cella stessa, in un'ottica di ottimizzazione energetica. Nel caso di una pausa lunga tra la fase di carica e la fase di scarica della cella, il *cross-over* può consumare energia nella cella fino a impedire l'avvio delle pompe, causando il mancato funzionamento della cella

Anche in presenza di uno stato di carica elevato. Infine, bisogna notare che le reazioni chimiche causate dal *cross-over* producono acqua, dando origine ad un battente tra le due semicelle e quindi ad un flusso convettivo attraverso la membrana. Il fenomeno del *cross-over* ha quindi suscitato l'interesse di molti gruppi di ricerca, sia nel campo dello sviluppo e dell'ottimizzazione delle membrane per celle al vanadio, sia per il miglioramento dei modelli di calcolo per la progettazione di questi dispositivi (Bertoldi 2016, Cao *et al.* 2016, Jiang *et al.* 2016).

Un aspetto poco studiato delle celle al vanadio è la cinetica delle reazioni di carica e scarica, dalle quali le prestazioni del dispositivo non possono prescindere. Ad esempio, si è notato che l'efficienza decresce rapidamente dal 99% al 60% quando la costante cinetica k_0 diminuisce da circa 10^{-1} a 10^{-4} cm^2s^{-1} a una densità di corrente pari a $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Wu *et al.*, 2011).

In Figura 1.2 si può osservare il diagramma di Pourbaix del vanadio. I diagrammi di Pourbaix sono grafici che esprimono i valori dei potenziali elettrodi in funzione del pH, tracciando le possibili fasi stabili di un sistema elettrochimico acquoso, in condizioni di temperatura e pressione ambientali.

Come si può osservare in Figura 1.2, il vanadio, grazie alla varietà di stati di ossidazione che può assumere, può trovarsi in molte forme, rivelando una chimica molto complessa.

Alcuni autori hanno osservato più volte la formazione di specie estranee ai processi principali di carica e scarica. Alcuni esempi sono VOH^{+2} , $\text{V}(\text{OH})_2^+$ (numero di ossidazione +3), VOH^+ (numero di ossidazione +2) (Wu *et al.* 2011), $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$ e $\text{V}_2\text{O}_3^{2+}$ (Wang *et al.* 2018).

Inoltre, sono numerose le evidenze sperimentali che dimostrano come i processi di carica siano estremamente lenti (anche dodici ore la prima carica) e raggiungano valori massimi non oltre l'80% teorico.

Alla luce di questi fatti, sorge spontaneo chiedersi se sia solo il *cross-over* ad avere effetti sulle prestazioni della cella, o se si verificano anche altri fenomeni elettrochimici che possano ostacolare (o favorire) le reazioni principali di carica e scarica, vista l'elevata complessità della chimica del vanadio.

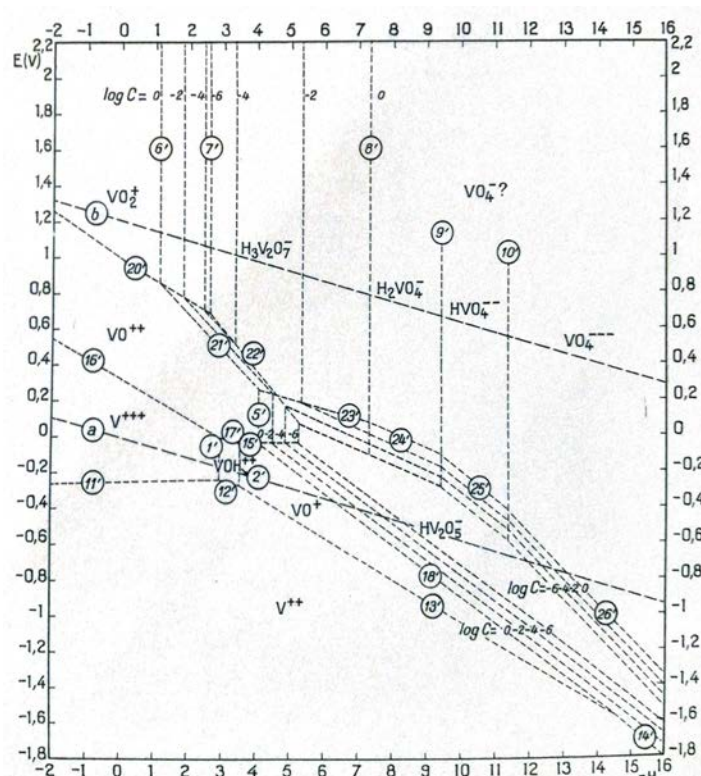


Figura 1.2: Diagramma di Pourbaix del Vanadio.

Partendo dai presupposti sopra citati, si sviluppa il lavoro della presente tesi: lo scopo di questa attività è indagare i processi di carica e scarica di una batteria redox al vanadio attraverso alcune tecniche elettrochimiche, cercando di capire quali fenomeni si verificano durante la marcia del dispositivo, e se questi possano avere effetti positivi o negativi sulle prestazioni della cella.

Le tecniche utilizzate per queste indagini sono la voltammetria ciclica, la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) e la voltammetria a scansione lineare.

1.6 Stato dell'arte

Un primo studio sulla riduzione del V(V) su degli elettrodi di platino fu condotto nel 1962 da Anson e King (Anson e King 1962), che eseguirono alcune cronopotenziometrie. Tuttavia, i primi studi mirati sulla caratterizzazione dei fenomeni occorrenti nelle reazioni di carica e scarica all'interno delle batterie a flusso a solo vanadio furono svolti negli anni '80 del Novecento, appena dopo la comparsa di tali dispositivi nel panorama tecnologico dei sistemi di accumulo energetico. Questi lavori avevano lo scopo principale di individuare quali fossero i materiali migliori per essere utilizzati come elettrodi.

I primi autori a eseguire questo tipo di studi furono E. Sum e M. Skyllas-Kazacos (Sum e Skyllas-Kazacos, 1985), che furono anche i primi scienziati ad aver sviluppato una cella a flusso solo vanadio. Costoro svolsero degli esperimenti separati per le due coppie redox: la coppia V(II)/V(III) fu analizzata attraverso voltammetrie cicliche, utilizzando l'oro, il platino e il carbonio vetroso (*glassy carbon*) come elettrodi di lavoro. Con l'elettrodo d'oro non riuscirono a osservare il picco di riduzione, a causa del basso sovrapotenziale dell'idrogeno nelle condizioni sperimentali; con il carbonio vitreo ottennero buoni risultati, osservando però effetti di avvelenamento dell'elettrodo. Tali misure furono svolte a pH diversi, per poterne osservare l'influenza sul sistema. Gli esperimenti sulla coppia V(IV)/V(V), effettuati dagli stessi autori (Sum *et al.* 1985), furono voltammetrie cicliche e a disco rotante con elettrodi in oro e in carbonio vetroso: in questo caso i picchi voltammetrici vennero osservati con entrambi i materiali elettrodisci.

Dopo questi lavori, che aprirono la strada agli elettrodi a base di carbonio nelle batterie a flusso solo vanadio, non ve ne furono altri di grande importanza fino all'ultimo decennio: Gattrell *et al.* (2004 e 2005), si interessarono allo studio dei processi elettrodisci misurando le curve di Tafel con una configurazione a elettrodo rotante, con l'ausilio di elettrodi di lavoro in carbonio vitreo e grafite pirolitica. Inoltre, ipotizzarono un modello cinetico per il processo di riduzione $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$. Negli stessi anni, anche Yamamura *et al.* (2005) compirono degli studi cinetici sulle reazioni di carica e scarica delle coppie vanadiche, però con l'obiettivo di confrontare i risultati con quelli ottenuti con le coppie formate dal nettunio, che può assumere gli stessi stadi di ossidazione del vanadio. Oriji *et al.* (2005) svolsero delle voltammetrie, cronopotenziometrie e delle misure di polarizzazione su entrambe le coppie redox, concludendo che la reazione tra V(II) e V(III) è controllata dal trasferimento elettronico, mentre nella reazione fra V(IV) e V(V) è uno stadio del meccanismo di reazione, non meglio

specificato, a controllare il processo. Nello stesso lavoro, fu ipotizzata anche la presenza di complessi formati da V(II) e V(III) con l'acqua delle soluzioni: $V(H_2O)_6^{3+}$ e $V(H_2O)_6^{2+}$.

Nel 2011, X. W. Wu *et al.* per la prima volta eseguirono delle misure di voltammetria ciclica sulla carta carbone, con l'intenzione di ricavare la costante cinetica standard k_0 e di proporre un meccanismo cinetico per la reazione V(IV)/V(V). Il gruppo osservò che il carbonio, in quella conformazione, accelera la reazione di uno o due ordini di grandezza rispetto al carbonio vetroso e alla grafite pirolitica.

Nello stesso anno, C.-H. Wu *et al.* (2011) svolsero varie tipologie di voltammetria (ciclica, a disco rotante, a scansione lineare) utilizzando un elettrodo di lavoro in platino. Il gruppo effettuò misure della costante cinetica standard, dei coefficienti di diffusione e l'analisi dei grafici di Tafel con soluzioni a diverse concentrazioni. Uno studio simile era già stato realizzato da F. Rahman e M. Skyllas-Kazakos nel 2009, facendo osservazioni sulle voltammetrie per verificare l'effetto delle diverse concentrazioni di vanadio nel comparto catodico.

Altri studi ancora, con elettrodi in carbonio sotto diverse forme allotropiche, sono stati compiuti da Q. H. Liu *et al.* (2012) e da J. W. Lee *et al.* (2012), questi ultimi nell'ottica di un utilizzo in celle a combustibile al vanadio. Si cita anche il lavoro svolto da W. Zhang *et al.* nel 2013 per testare l'attivazione elettrochimica della grafite.

Nel 2015 Goulet *et al.* hanno compiuto delle misure di EIS e polarizzazione con la carta carbone per impianti in scala microfluidica.

Nel 2017 Steimecke *et al.* hanno compiuto misure per la prima volta con i nanotubi in carbonio, anche per verificare l'influenza sulla reazione dei complessi tra carbonio e ossigeno. Infine, nel 2018, Wang *et al.* hanno confrontato i risultati di misure elettrochimiche effettuate con carbonio vitreo e con platino a vari pH.

Nonostante i vari studi effettuati, i risultati sono stati molto diversi. Ad esempio, W. Wang *et al.* nel 2014 hanno ricavato le costanti cinetiche standard dei processi di carica e scarica dell'ordine di $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, utilizzando il carbonio vetroso come elettrodo di lavoro; E. Sum e M. Skyllas-Kazakos (1985), utilizzando lo stesso materiale e le stesse condizioni di misura hanno individuato per tale costante un valore inferiore di un ordine di grandezza in meno ($10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$).

Queste differenze portano a pensare che il sistema operante nelle batterie a flusso solo vanadio sia chimicamente più complesso di quello che può sembrare apparentemente.

In questo lavoro di tesi si vuole esaminare cosa succede durante un normale ciclo di carica e scarica di una cella a solo vanadio, cercando di evidenziare eventuali fenomeni che influenzano la cinetica delle reazioni.

Capitolo 2

Materiali e metodi

Questo capitolo comincia descrivendo nel dettaglio l'impianto e la procedura utilizzati per realizzare gli esperimenti sulle reazioni di carica e scarica. Si prosegue, quindi, con l'analisi delle tecniche di indagine (voltammetrie cicliche, spettroscopie d'impedenza, diagrammi di Tafel), descrivendone il principio di funzionamento e spiegandone le modalità di impiego.

2.1 L'apparato sperimentale

L'unità sperimentale utilizzata per le misure cinetiche delle reazioni di carica e scarica del vanadio agli elettrodi appartiene al gruppo del professor Vito Di Noto, ed è operante presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università degli Studi di Padova.

Si tratta di un impianto assemblato completamente in laboratorio, in forma tale da permettere gli esperimenti eseguiti per la realizzazione di questo lavoro di tesi.

2.1.1 La batteria a flusso

La cella a flusso utilizzata per gli esperimenti ha uno schema di funzionamento analogo a quello riportato in Figura 1.1, ed è mostrato in Figura 2.1.

I componenti fondamentali dell'impianto sperimentale sono: la cella di reazione, i serbatoi di stoccaggio per le soluzioni elettrolitiche e la pompa per la circolazione di queste ultime. Il catolita e l'anolita sono contenuti in due bottiglie di vetro con capacità pari a 100 mL e sono movimentati tra queste e la cella attraverso dei tubi di polietilene con diametro esterno pari a 1/4'' o 1/8'' da una pompa peristaltica a due canali con velocità variabile.

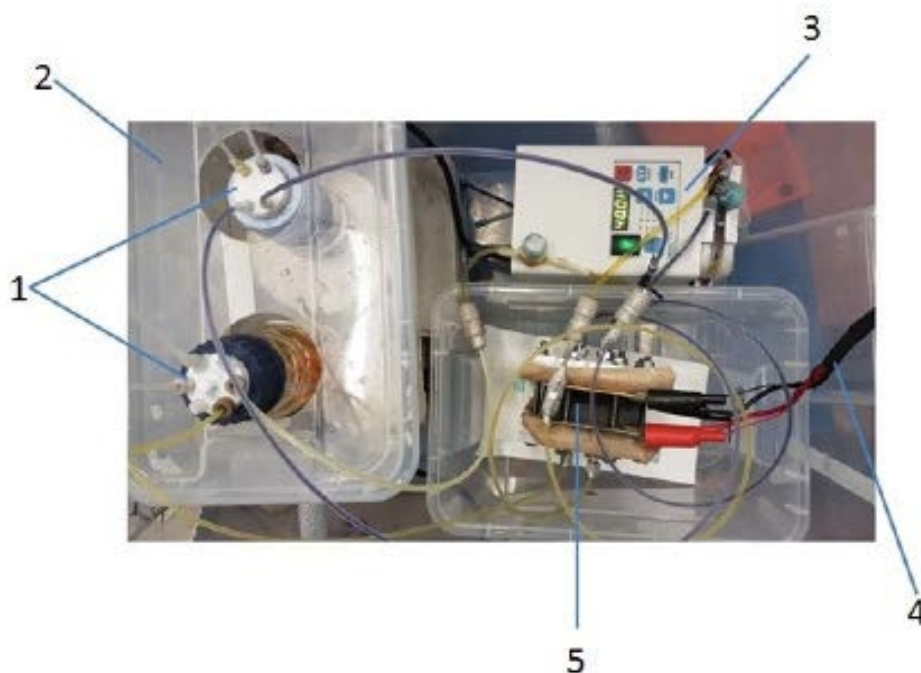


Figura 2.1. Visione globale dell'unità sperimentale. 1. bottiglie-serbatoio, 2. bagno termostatico, 3. pompa peristaltica, 4. cavi elettrici, 5. cella elettrochimica

Il sistema riportato in Figura 2.1 rappresenta l'impianto base: nel corso del lavoro, sono state apportate alcune modifiche, che saranno illustrate nel prossimo paragrafo, per poter effettuare le misure sperimentali. Durante tutto il funzionamento, l'impianto è stato fatto operare in condizioni controllate di portata (11 mL min^{-1}) e di temperatura (20°C). I vari componenti del sistema sono spiegati nel dettaglio di seguito:

1. Le bottiglie-serbatoio per lo stoccaggio delle soluzioni elettrolitiche. Il centro del loro tappo è in Teflon ed è dotato di quattro fori per l'ingresso e l'uscita delle soluzioni e dell'azoto, quest'ultimo usato per evitare l'ossidazione delle soluzioni, specialmente dell'anolita che è particolarmente sensibile. In entrambe le bottiglie sono state poste delle ancorette magnetiche per garantire una buona agitazione delle soluzioni e condizioni omogenee di solido.
2. Il bagno termostatico contenente le bottiglie, per mantenerle a una temperatura di 20°C , evitando così precipitazioni di solido all'interno delle soluzioni.
3. La pompa peristaltica: trasporta il catolita e l'anolita dalla rispettiva bottiglia alla semicella dedicata. Dopo che le reazioni di ossidoriduzione hanno avuto luogo

all'interno della cella, la soluzione reagita viene riportata alle bottiglie-serbatoio, mentre nella cella entrano reagenti freschi.

4. I cavi che connettono i collettori di corrente della cella al potenziostato-galvanostato Biologic VMP-300 utilizzato anche per eseguire le misure.
5. La cella al vanadio, composta dai collettori di corrente, da piastre di grafite con incise le canalette per il passaggio delle soluzioni reagenti, dalla membrana, dalle necessarie guarnizioni e dagli elettrodi in carta carbone.

La cella è l'elemento cardine di tutto il sistema, e di seguito sarà descritta nel dettaglio. Essa è stata ottenuta modificando opportunamente un esemplare originariamente destinato come cella a combustibile a metanolo diretto (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC). In Figura 2.2 si riporta lo schema che indica la morfologia della cella.

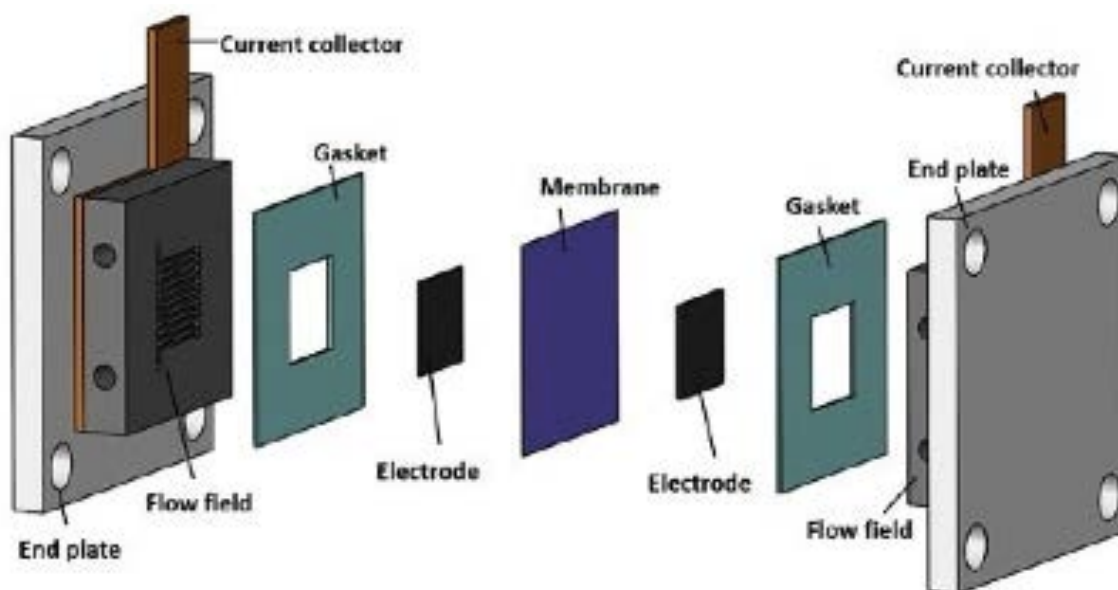


Figura 2.2. Illustrazione degli elementi che compongono la cella.

Come si può notare dalla Figura 2.2, l'assemblaggio della cella è speculare rispetto alla membrana e si compone in questo modo: partendo dall'esterno, la cella possiede due piastre di supporto di acciaio inossidabile, cui sono fissati i tubi di entrata e di uscita; proseguendo verso l'interno, si trovano due fogli di Teflon che fungono da guarnizioni isolanti tra i supporti e i collettori di corrente in rame ricoperti d'oro.

Questi ultimi sono collegati con le due piastre bipolari di grafite su cui sono incise le canalette per il passaggio delle soluzioni elettrolitiche, fungendo così da comparti elettrolici. I canali delle piastre di grafite si sviluppano a serpentina, e sono larghi 0.787 mm e profondi 1.02 mm. Proseguendo all'interno, si trovano altre due guarnizioni di Teflon, opportunamente tagliate nella zona delle canalette con un solco quadrato; nei pressi dei tagli sono sistemati gli elettrodi in Avcarb P75 spessi 245 micron. Prima di essere inseriti nella cella, gli elettrodi, in forma quadrata con area pari a 5 cm^2 , ovvero la quantità sufficiente per coprire le canalette, sono pretrattati termicamente a 400°C in aria per 24 h. Il pezzo più interno della cella è la membrana, in Nafion 212 attivata con acido.

La membrana è deputata a permettere il passaggio solo degli ioni H^+ e HSO_4^- ed è posta in contatto con gli elettrodi, opportunamente tesa con l'aiuto di una terza guarnizione in teflon.

2.1.2 Il sistema di campionamento

Per svolgere le misure di voltammetria ciclica e di spettroscopia d'impedenza, è stato necessario apportare alcune modifiche all'unità sperimentale. Infatti, l'obiettivo è stato quello di compiere queste misure *in-situ*, cercando di alterare meno possibile il sistema, ed ottenere dati più affidabili per quello che riguarda l'andamento dei processi di carica e scarica. A tale proposito, si è pensato di inserire lungo i tubi, a valle della cella, alcune fiale in vetro (*vials*) che fungessero da celle di misura, di volume pari a 2.413 cm^3 . Di queste si può vedere un disegno in Figura 2.3.

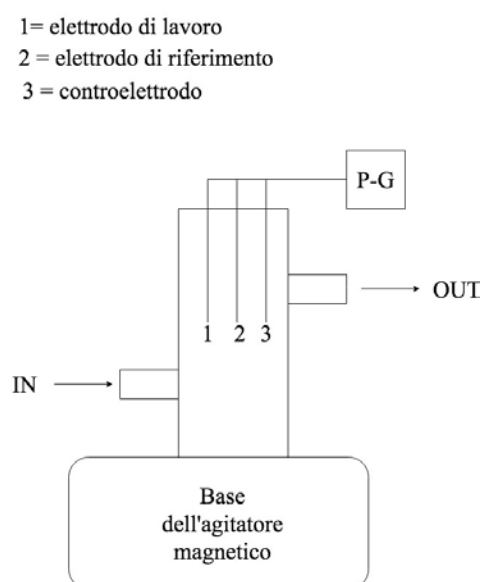


Figura 2.3. Schema della celletta di misura.

Come si può osservare in Figura 2.3, la celletta era mantenuta agitata per eliminare qualsiasi gradiente di concentrazione. La soluzione da analizzare entrava da un ingresso posto più in basso rispetto all'uscita, il livello si alzava fino a toccare gli elettrodi (1, 2 e 3) per poi uscire dal foro più in alto.

Al momento di effettuare le misure, il flusso della soluzione e il mescolamento venivano interrotti e gli elettrodi venivano attivati. Gli elettrodi di lavoro inizialmente utilizzati sono stati di tre tipi: filo d'oro, filo di platino e striscia di carta carbone. La scelta di ognuno di questi materiali ha un motivo ben preciso: l'oro, secondo il suo diagramma di Pourbaix, è stabile nelle condizioni operative di misura; il platino è stato scelto perché è uno dei materiali usati più frequentemente nella realizzazione di elettrodi, caratterizzato anch'esso da un'alta stabilità; la carta carbone è stata scelta perché è lo stesso materiale che costituisce gli elettrodi della cella.

A questi era associato un controelettrodo di platino e come riferimento è stato usato un elettrodo commerciale Ag/AgCl per il catodo, mentre per l'anodo si è utilizzato un elettrodo Ag/Ag₂SO₄ costruito in laboratorio, secondo quanto riportato in (Lee e Strahele, 1997). Tale soluzione è stata adottata considerando che la cella di misura dell'anodo deve essere mantenuta chiusa per evitare fenomeni di ossidazione; ciò non sarebbe stato possibile con un elettrodo commerciale. Gli elettrodi venivano sostituiti nella celletta di misura di volta in volta. Quest'ultima operazione è stata condotta in atmosfera di argon per l'anodo, mentre per il catodo questa precauzione non è stata necessaria, non essendo il catolita particolarmente sensibile all'aria.

Nonostante alcune prove voltammetriche preliminari avessero mostrato che tutti i tre elettrodi lavoranti erano in grado di rilevare i picchi di corrente associati alle reazioni, durante le misure sul processo solo gli elettrodi in carta carbone hanno rilevato dei processi di scarica; per questo motivo gli elettrodi d'oro e di platino sono stati scartati. Le successive misure condotte utilizzando carta carbone, hanno evidenziato che, nonostante la sensibilità agli eventi che accadevano nel sistema, gli elettrodi di questo materiale si degradavano a seguito della misura. Per questa ragione era necessario cambiarli dopo ogni test. Tale circostanza, oltre a far aumentare il tempo richiesto per ciascuna prova, comportava delle difficoltà nell'elaborazione dei dati, a causa della continua variazione dell'aria superficiale dell'elettrodo.

L'unità sperimentale, nella sua configurazione definitiva, è schematizzata in Figura 2.4.

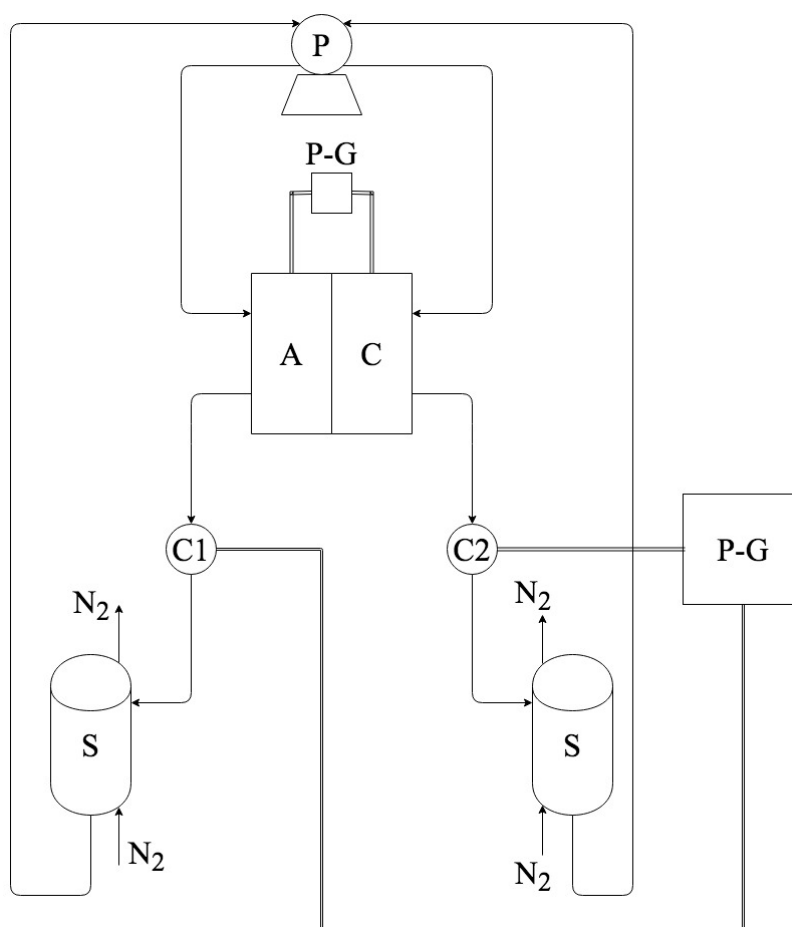


Figura 2.4. Schema dell'unità nella configurazione utilizzata per l'indagine. P– pompa, P-G- potenziostato-galvanostato, A- comparto anodico, C- comparto catodico, C1 e C2 – cellette, S- serbatoi, N_2 - flusso d'azoto.

In Figura 2.4 si notano le cellette C1 e C2 a valle della cella (in cui A e C indicano rispettivamente il comparto anodico e il comparto catodico) collegate al potenziostato-galvanostato. Sono anche indicati i flussi di azoto che vengono permettono di avere un'atmosfera controllata nelle bottiglie-serbatoio.

Le limitazioni evidenziate nelle prove per l'elettrodo in carta carbone, hanno indotto a cambiare l'elettrodo di lavoro, utilizzandone uno di carbonio vitreo con un'area superficiale fissa, pari a $0,071 \text{ cm}^2$. Con l'occasione, è stata modificata anche la procedura di prelievo e misura dal sistema: le celle di misura sono state convertite a semplici fiale per il prelievo della soluzione, mentre è stata costruita una nuova cella per le misure, schematizzata in Figura 2.5.

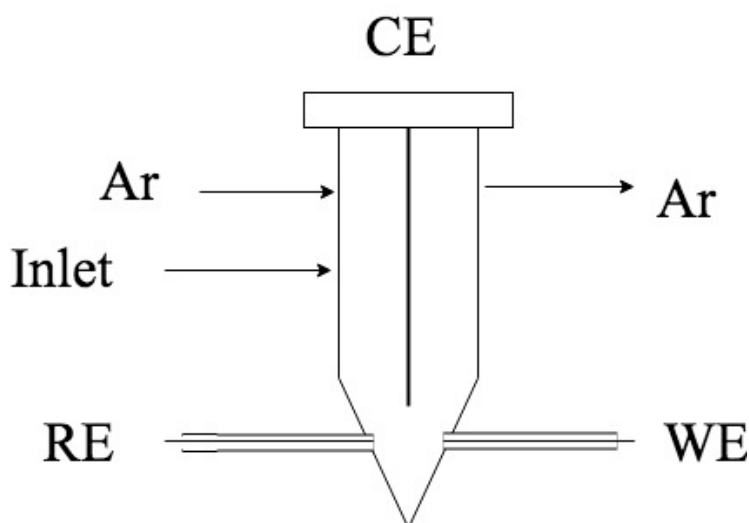


Figura 2.5. Cella di misura con elettrodo di lavoro in carbonio vetroso.

In Figura 2.5 è riportato il disegno della cella utilizzata per le misure con il carbonio vitreo: si tratta di una provetta sul cui fondo, appositamente forato, sono stati inseriti l'elettrodo di lavoro (WE) e l'elettrodo di riferimento (RE) Ag/AgCl commerciale, mentre sul tappo, rimovibile, è stato inserito il controelettrodo di platino. Sono stati praticati altri due fori sotto il tappo, attraverso i quali sono stati inseriti dei tubi per il passaggio di argon, per mantenere l'ambiente inerte. I campioni di soluzione, di volume pari a 2 mL, venivano prelevati dal sistema e inseriti nella cella; si è adottato l'accorgimento di prelevare contemporaneamente il campione dell'anodo e quello del catodo, per evitare di modificare la concentrazione del sistema.

Dopo ogni misura, la cella veniva lavata con acido solforico.

2.2 Preparazione degli esperimenti

Per preparare le soluzioni elettrolitiche iniziali sono stati utilizzati solfato di vanadio idrato $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, $x=3.23$, 99.9%), acido solforico H_2SO_4 (Sigma Aldrich, 96-98%) e acqua bidistillata.

Si cominciava preparando 15 mL di acido solforico in 45 mL di acqua bidistillata, a cui si aggiungevano 14.67 g di VOSO_4 ; dopo aver agitato il sistema per un'ora e mezza, si aggiungevano 30 mL di acqua bidistillata, in modo tale da raggiungere una concentrazione 1.0 M di V in 3.0 M di acido.

Nel circuito sperimentale, prima di caricare la soluzione di vanadio iniziale, erano fatti circolare acqua e acido solforico per rimuovere i residui delle soluzioni utilizzate in

precedenza e per mantenere umidificata la membrana all'interno della cella. Dopo quest'operazione di lavaggio si passa all'inserimento della soluzione elettrolitica iniziale dentro le bottiglie-serbatoio: in quella del comparto catodico erano caricati 60 mL, mentre dalla parte anodica erano immessi 30 mL di soluzione. Questa disparità di volume si rende necessaria durante la prima carica della cella: per raggiungere la carica completa, essa ha bisogno di avere una soluzione di V(II) all'interno del comparto anodico e di V(V) nella parte catodica. La soluzione vergine preparata all'inizio contiene V(IV): ciò significa che, se si caricassero subito due volumi uguali di soluzione, nel comparto catodico si avrebbe una carica corretta, con passaggio da V(IV) a V(V); all'anodo invece si avrebbe V(III). In altre parole, in entrambi i comparti, il vanadio varierebbe di uno stato di ossidazione; è quindi necessario il doppio del volume al catodo per permettere alla soluzione anodica di compiere un ulteriore "salto", passando dallo stato di ossidazione +3 allo stato di ossidazione +2.

Una volta riempite le due bottiglie-serbatoio, veniva aperto il flusso di azoto e la soluzione iniziale era fatta circolare nell'impianto senza nessuna applicazione di corrente per qualche ora, in modo da disareare accuratamente il sistema.

In seguito, la cella era collegata al potenziostato-galvanostato e si procedeva con la prima carica, applicando un carico tale per cui il potenziale tra i due elettrodi resti costante. Questa procedura era suddivisa in quattro stadi:

- 1) 1.5 V;
- 2) 1.6 V;
- 3) 1.7 V;
- 4) 1.8 V,

e si concludeva quando la corrente misurata era minore di 0.02 A.

Il dispositivo utilizzato per gli esperimenti ha una capacità teorica di circa 1.6 A*h, ma in realtà è in grado di raggiungere solo l'80% di tale valore, quindi circa 1.2 A*h.

Terminata la prima carica, la soluzione catodica presenta un colore giallo paglierino, mentre l'anolita si manifesta di colore violetto. Dal comparto catodico venivano rimossi i 30 mL di soluzione in eccesso, e il sistema era pronto a caricare e scaricare.

Prima di iniziare gli esperimenti, erano eseguiti due cicli completi di carica e scarica, per individuare le condizioni di misura. La scelta delle condizioni di campionamento è stata fatta secondo il seguente ragionamento: poiché il processo era condotto alla corrente costante di 0.1 A, in condizioni di temperatura costante (20°C) e siccome entrambe le semireazioni coinvolgono un solo elettrone, dall'equazione di Nernst, eq. (2.1), riportata di seguito e applicata sia all'ossidazione che alla riduzione, si osserva che il potenziale è proporzionale alle concentrazioni, perciò a parità di stato di carica (SoC) la cella si trova sempre allo stesso potenziale, e l'errore che si commette eseguendo le misure agli stessi valori di potenziale in cicli diversi risulta piccolo.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} * \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (2.1).$$

E^0 = potenziale standard (V);

R = costante universale dei gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

n = numero di elettroni trasferiti nella semireazione;

F = costante di Faraday (96485 C mol^{-1});

C_{ox} = concentrazione della specie ossidata (mol);

C_{red} = concentrazione della specie ridotta (mol).

La conferma di quest'assunzione si è avuta anche per via grafica, come riportato in Figura 2.6. In essa sono riportati una serie di cicli di carica-scarica eseguiti con la stessa cella utilizzata per gli esperimenti di questo lavoro. Le linee verticali nere riportano i punti esatti, calcolati a posteriori, ai quali la cella raggiunge gli stati di carica desiderati (0-20-40-60-80-100). Nel caso in cui si consideri il potenziale per determinare quando lo stato di carica desiderato viene raggiunto (linee verdi), si può osservare come si commetta un errore di campionatura molto piccolo. Al contrario, se i campionamenti vengono fatti sulla base della capacità del ciclo prima (linee marroni), l'errore è molto grande, specialmente dei primi cicli. Basandosi su queste considerazioni, si è stabilito di cominciare le misure dopo un ciclo di scarica, uno di carica e un altro di scarica, per ridurre l'errore iniziale.

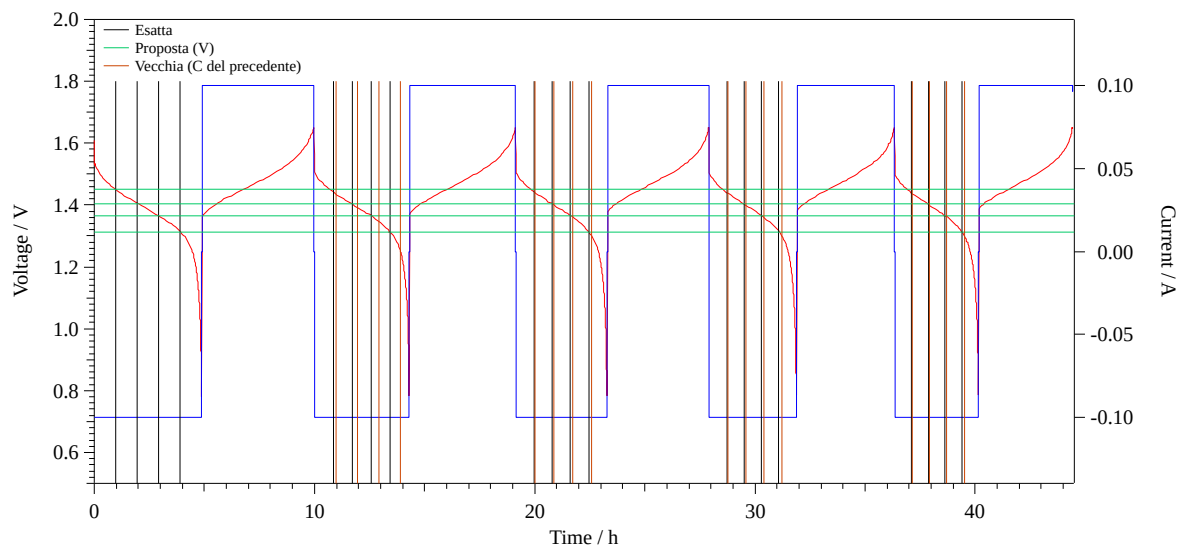


Figura 2.6. Cicli di carica e scarica con valutazione grafica dell'errore di misura.

In Figura 2.7 si riporta uno zoom sulla parte del grafico della Figura 2.6, per apprezzare meglio la diminuzione dell'errore di misura.

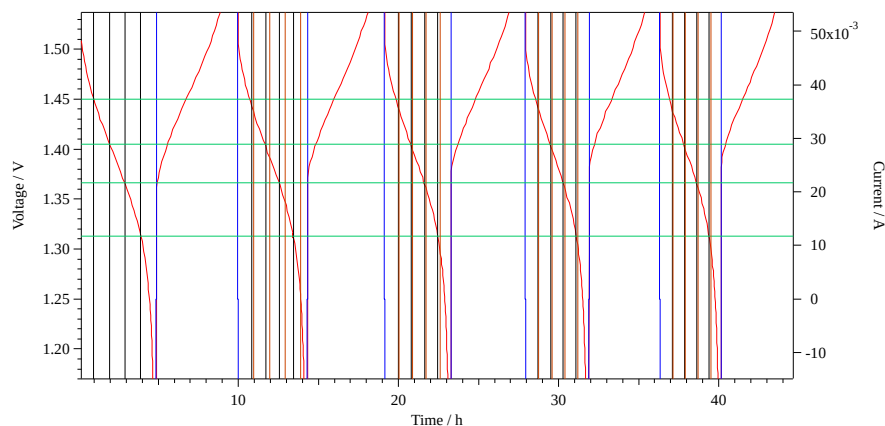


Figura 2.7. Dettaglio della Figura 2.6 nella zona dei campionamenti.

Una volta individuate le condizioni di campionamento, corrispondenti ai valori di SoC 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% (sia in carica, sia in scarica), si è iniziato a eseguire le misure. Le prove, eseguite sia sul catolita, sia sull'anolita, sono state fatte utilizzando tre diverse tecniche di indagine:

- Voltammetria ciclica;
- Voltammetria a scansione lineare;
- Spettroscopia d'impedenza elettrochimica.

2.3 La voltammetria ciclica

2.3.1 Generalità

La principale tecnica elettrochimica utilizzata per la realizzazione delle misure sperimentali di questo lavoro di tesi è la voltammetria. La voltammetria è una tecnica di analisi basata sulla misura della corrente che attraversa un elettrodo immerso in una soluzione contenente specie elettroattive, quando esso viene sottoposto ad una variazione di potenziale (P. Protti, 2001).

Tale elettrodo si definisce “elettrodo di lavoro”, generalmente caratterizzato da un'area superficiale molto piccola, per poter assumere il potenziale imposto rapidamente.

Le voltammetrie sono uno strumento molto utile per analizzare i fenomeni elettrochimici, e trovano applicazione in molti settori tecnologici, come:

- lo studio di materiali resistenti alla corrosione;
- lo sviluppo di nuovi processi elettrochimici per l'industria chimica;

- la produzione di nuovi tipi di celle elettrochimiche.

Una delle applicazioni più importanti resta comunque la determinazione della presenza di specie chimiche elettroattive anche a concentrazioni molto piccole ($\mu\text{g/L}$).

Per comprendere meglio il principio di funzionamento di una voltammetria, si immagini un processo standard di riduzione di una specie A_{ox} :



Si supponga di applicare all'elettrodo di lavoro un potenziale riducente: così facendo si realizzano le condizioni adatte al verificarsi della riduzione di A_{ox} . Registrando la corrente prodotta dalla riduzione che attraversa l'elettrodo, si ottiene la misura di voltammetria.

Per realizzare una misura di voltammetria, occorre prendere in considerazione processi redox in cui la velocità con cui la specie chimica raggiunge l'elettrodo è molto minore della velocità di scambio degli elettroni tra l'elettrodo e la soluzione, cioè il sistema deve essere governato dal trasporto di materia. Tale trasporto deve essere, inoltre, di natura prevalentemente diffusiva, poiché la diffusione, a differenza della convezione e della migrazione (gli altri due fenomeni di trasporto di materia che possono avvenire in una soluzione elettrochimica), è correlabile alla concentrazione della specie elettroattiva che si scarica.

Per prevenire la convezione, occorre mantenere la temperatura in condizioni ambientali, e svolgere la misura in assenza di qualsiasi tipo di agitazione.

Per prevenire la migrazione, occorre inserire un elettrolita di supporto, i cui ioni non si scaricano nelle condizioni analitiche.

Dopo questa premessa, si ipotizzi di variare il potenziale nel tempo, effettuando una scansione di vari suoi valori in senso crescente e decrescente. Dal punto di vista cinetico, in questa condizione possono essere osservate tre situazioni:

- Lo scambio di elettroni tra elettrodo e soluzione è più veloce della variazione di potenziale, comportando la corrispondenza tra il potenziale dell'elettrodo e quello previsto dalla legge di Nernst (2.1).
- Lo scambio di carica tra elettrodo e soluzione è più lento della velocità di diffusione (e quindi del potenziale), portando fenomeni di sovratensione, con un potenziale minore di quello previsto dall'equazione di Nernst.
- Le due velocità sono confrontabili, con il processo regolato sia dalla diffusione, sia dalla reazione.

La tipologia di misura voltammetrica più utilizzata per la realizzazione di questa tesi è la cosiddetta voltammetria ciclica. Questa misura prevede di applicare all'elettrodo di misura una scansione triangolare, in modo da indurre prima l'ossidazione e poi la riduzione della specie attiva. La curva che si ottiene ha un andamento a ciclo chiuso, che per i sistemi

reversibili mostra un'onda anodica e un'onda catodica, mentre per i sistemi irreversibili una delle due è assente.

2.3.2 Misura delle voltammetrie cicliche

Per questo lavoro, le misure di voltammetria ciclica sono state svolte sia sul catolita, che sull'anolita.

La configurazione utilizzata in entrambi i casi è quella classica a tre elettrodi:

- elettrodo di lavoro, su cui avviene la misura (carta carbone e carbonio vetroso);
- elettrodo di riferimento, in base al cui potenziale noto è stata fatta la misura (Ag/AgCl);
- contro elettrodo, con il ruolo di chiudere il circuito (platino).

Il potenziale standard dell'elettrodo di riferimento è stato calcolato (in volt) a 20°C con l'equazione (2.3) (Bard *et al.*, 1985), valida in un range di temperature di $T = 0-95^{\circ}\text{C}$.

$$E^0 = 0.23695 - 4.8564 * 10^{-4} * T - 3.4205 * 10^{-6} * T^2 - 5.869 * 10^{-9} * T^3 \quad (2.3).$$

Il potenziale di riduzione dell'elettrodo di riferimento trovato è pari a 0.2258 V vs SHE.

Le misure sono state rilevate a quattro velocità di scansione per entrambi gli elettroliti, cioè:

- 20 mV/s;
- 15 mV/s;
- 10 mV/s;
- 5 mV/s.

I range di rilevazione delle voltammetrie sono stati:

- -1.2 – 0.4 V vs Ag/AgCl per l'anodo;
- -0.4 – 1.6 V vs Ag/AgCl per il catodo.

La scelta di questi range si è basata sui valori del potenziale standard delle due coppie redox: (-0.2 V vs SHE per l'anodo e 1 V vs SHE per il catodo), oltre che sulla base di test preliminari.

In Figura 2.8 è riportato un esempio di voltammogramma. Si possono notare bene il picco anodico (ossidazione, sulla destra), e il picco catodico (riduzione) sulla sinistra.

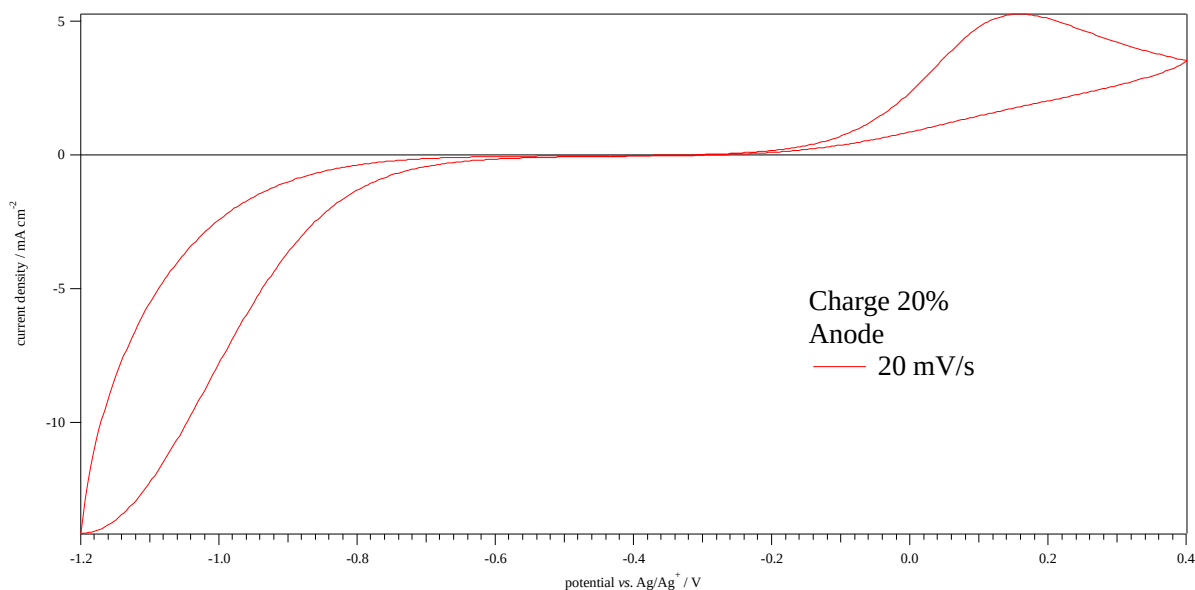


Figura 2.8. Esempio di voltammogramma (processo di carica dell'anodo a SoC del 20% rilevato a 20 mV/s).

2.4 Rilevazione dei parametri cinetici

In questo paragrafo viene descritta la procedura di calcolo della densità di corrente di scambio j_0 , della resistenza di barriera R_p e del coefficiente di trasferimento elettronico α .

2.4.1 Misure

I dati di corrente e potenziale per calcolare i principali parametri cinetici del processo di carica e scarica delle soluzioni elettrolitiche al vanadio sono stati ricavati da una voltammetria ciclica operata alla velocità di 1 mV/s in un range di potenziale tra i -50 mV e i 50 mV rispetto al potenziale a circuito aperto (OCV).

Di norma, per queste misure viene preso un range di potenziale molto più ampio per facilitare il calcolo dei parametri, come si discuterà nel sotto paragrafo 2.4.2. Nel caso in esame, non si è potuto espandere il range perché a potenziali più alti il sistema cominciava a reagire. Questo fatto è un indizio di quanto i sistemi vanadici possono essere sensibili alle minime perturbazioni di potenziale.

In Figura 2.9 si riporta una misura realizzata con il sistema descritto sopra.

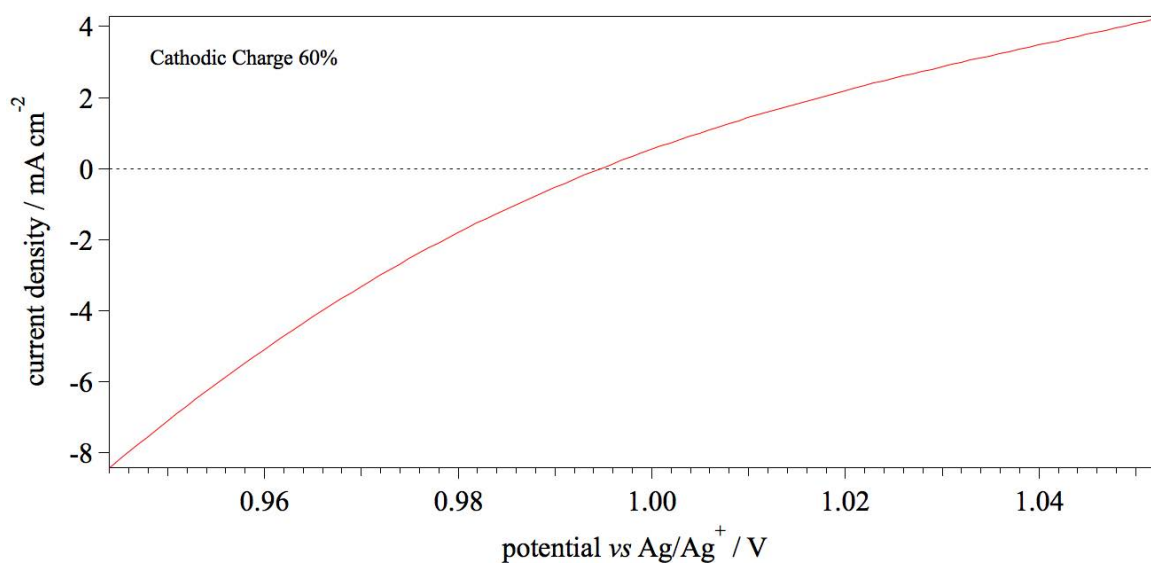


Figura 2.9. Misura della densità di corrente catodica e anodica (catolita SoC 40% processo di carica) .

Da curve come quella riportata in Figura 2.9 sono stati rilevati i due valori di potenziale corrispondenti ai valori di densità di corrente (positiva e negativa) più vicini allo 0, questi potenziali sono stati sottratti agli altri valori di potenziale, in modo da far passare la curva per un valore 0 dell'asse delle ascisse. In questo modo si ottiene un grafico che correla il sovrapotenziale $\eta = E - E^0$ (differenza tra potenziale reale e potenziale standard), con la densità di corrente j (Figura 2.10).

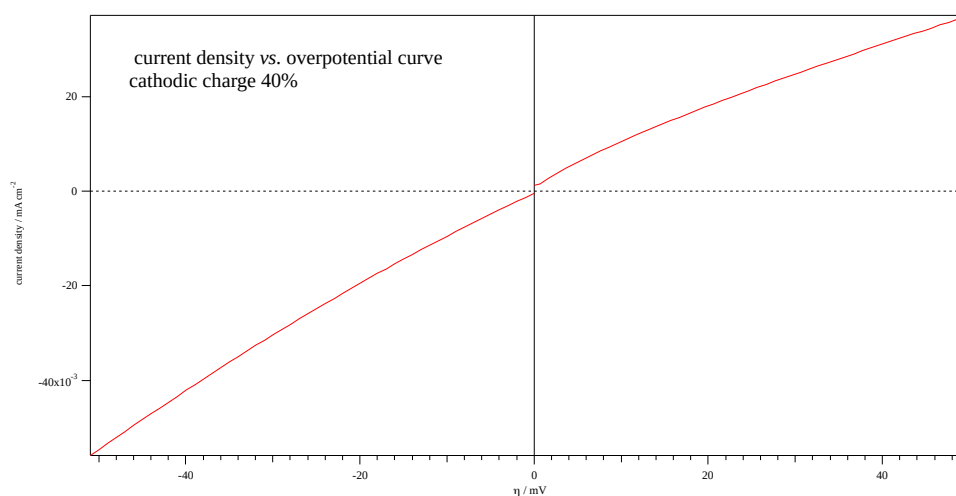


Figura 2.10. Esempio di curva corrente-sovrapotenziale.

I grafici come quello riportato in Figura 2.10 in questo lavoro saranno utilizzati per ricavare la densità di corrente di scambio j_0 e la resistenza di trasferimento elettronico R_p .

Ponendo j_0 in un logaritmo tra moduli, si ottiene la cosiddetta curva di Tafel (Figura 2.11), da cui si ricava il coefficiente di trasferimento di carica α .

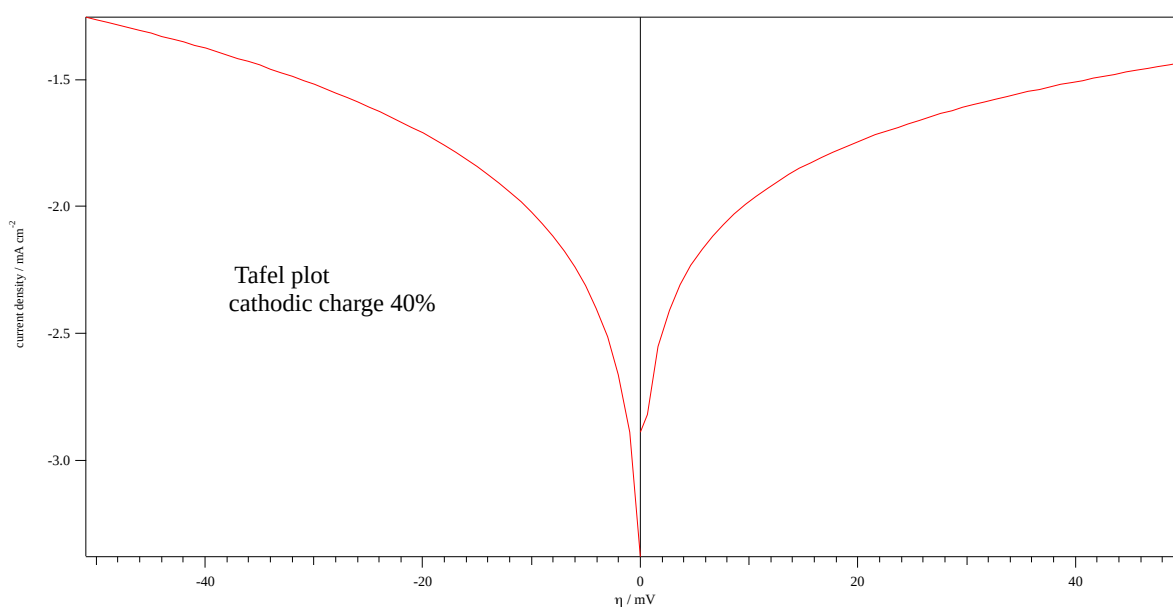


Figura 2.11. Esempio di curva di Tafel.

L'utilizzo di queste curve per il calcolo dei parametri viene spiegato nel Sottoparagrafo 2.4.2.

2.4.2 Richiami di cinetica elettrochimica

Un processo elettrochimico si differenzia dagli altri processi chimici perché, tra i suoi stadi, ve n'è sempre uno che coinvolge il trasferimento di elettroni. Questo stadio del processo si definisce Trasferimento Elettronico (TE), ed è schematizzato in (2.4).



A circuito aperto una cella elettrochimica possiede una forza elettromotrice corrispondente alla variazione di energia libera associata alla reazione globale. Quando passa corrente il sistema non è più in stato di equilibrio. Ciascuno degli elettrodi di una cella sarà caratterizzato dal proprio processo redox, rappresentabile con un'equazione di TE di forma analoga alla (2.4).

Se si considera un elettrodo in condizioni di non equilibrio, si avrà il passaggio di una corrente in verso anodico quando si ha ossidazione nel processo di TE, cioè la (2.4) si sviluppa verso destra; quando la (2.4) si sposta verso sinistra si ha una riduzione, e l'elettrodo

sarà attraversato da una corrente in verso catodico. La differenza tra queste due correnti rappresenta la corrente netta che attraversa l'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita, ed è la corrente che viene misurata sperimentalmente.

Quando una cella elettrochimica è attiva e fornisce lavoro, il potenziale di ciascun elettrodo E è diverso da quello reversibile E^0 ; la differenza tra questi due valori si definisce sovratensione (η).

Esistono varie teorie cinetiche che descrivono il processo di TE, ma la più semplice e la più robusta è la cosiddetta teoria di Butler-Volmer, rappresentata dall'omonima equazione (2.5).

$$j = j_0 * \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)*n*F*\eta}{R*T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha*n*F*\eta}{R*T}\right) \right] \quad (2.5).$$

j = densità di corrente dell'elettrodo [A/m^2];

j_0 = densità di corrente di scambio [A/m^2];

η = sovrapotenziale [V];

T = temperatura [K];

R = costante universale dei gas [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$];

n = numero di elettroni coinvolti nella reazione;

α = coefficiente di trasferimento di carica [adim];

F = costante di Faraday [$C \text{ mol}^{-1}$].

L'equazione di Butler-Volmer mette in relazione la densità di corrente netta che attraversa l'elettrodo con il sovrapotenziale, e contiene due parametri cinetici molto importanti:

- Il coefficiente di trasferimento di carica α , il quale assume valori tra 0 e 1, ed è definito come il rapporto tra le energie associate alle due semireazioni di ossidazione e di riduzione. Esso fornisce informazioni su quanto una reazione sia favorita dal punto di vista energetico: tanto più il suo valore sarà vicino a 1 per una delle due semireazioni, tanto più quel processo sarà energeticamente favorito. Quando α assume il valore pari a 0.5, significa che un processo ossidoriduttivo è completamente reversibile.
- La densità di corrente di scambio j_0 , che rappresenta la densità di corrente in assenza di reazione e a sovrapotenziale nullo, e indica intrinsecamente la velocità di trasferimento elettronico tra l'elettrodo e la soluzione.

L'equazione di Butler-Volmer rappresenta il punto di partenza per i calcoli cinetici eseguiti sul sistema.

Per ricavare la corrente di scambio j_0 e la resistenza al trasferimento elettronico R_p si è cominciato notando che i valori massimi di sovrapotenziale, sia quello anodico sia quello catodico, hanno un valore piccolo (50 mV).

Essendo η l'argomento degli esponenziali della (2.5), essi possono essere sviluppati in serie fermandosi al termine di primo grado, ottenendo la seguente relazione:

$$e^x = 1 + x \quad (2.6).$$

Risulta quindi

$$j = j_0 \left[1 + \frac{(1-\alpha)*n*F*\eta}{R*T} - 1 + \frac{\alpha*n*F*\eta}{R*T} \right] = \frac{j_0*n*F}{R*T} * \eta \quad (2.7).$$

Dalla (2.7) si osserva che le curve $j_0 - \eta$, per valori piccoli di sovrapotenziale, possono essere approssimate a rette la cui pendenza è direttamente proporzionale alla densità di corrente di scambio. Attraverso un fitting dei dati e conoscendo la temperatura è possibile ricavare la corrente di scambio j_0 .

Dalla (2.7) si può ricavare anche la resistenza al trasferimento elettronico R_p , definita che il rapporto tra il sovrapotenziale e la densità di corrente effettiva:

$$R_{ct} = \frac{\eta}{j} = \frac{R*T}{j_0*n*F} \quad (2.8).$$

Nota la densità di corrente di scambio, è facile calcolare anche R_p .

Tale approccio non permette, però, di ricavare il coefficiente di trasferimento elettronico α .

Tale parametro può essere ottenuto dalle curve di Tafel, in quanto esso è proporzionale alla loro pendenza. Questo metodo è efficace solo in regioni ad elevato sovrapotenziale; per questo le curve di Tafel in questo lavoro sono state ottenute utilizzando i valori delle voltammetrie cicliche a 5 mV/s.

Le curve di Tafel non sono altro che la rappresentazione grafica della cosiddetta legge di Tafel, che può essere ricavata dall'equazione di Butler-Volmer come descritto nel seguito.

Se esiste una regione ad alto sovrapotenziale (si ipotizzi catodico, quindi con valori molto negativi), l'esponenziale della componente catodica di Butler-Volmer risulta molto maggiore del corrispettivo anodico. Partendo da questo presupposto, l'esponenziale anodico diventa trascurabile, e l'Equazione (2.5) diventa:

$$|j| = j_0 * \exp\left(\frac{-\alpha*n*F*\eta}{R*T}\right) \quad (2.9).$$

Ponendo la (2.9) in forma logaritmica e invertendola in funzione di η si ottiene la legge di Tafel:

$$\eta = \frac{R*T}{\alpha*n*F} * \ln j_0 - \frac{R*T}{\alpha*n*F} * \log |j| = A + B * \log |j| \quad (2.10).$$

In particolare, la (2.10) è la legge di Tafel per il ramo catodico di sovrapotenziale; con un procedimento analogo si può ricavare anche l'equazione per il ramo anodico.

La legge di Tafel è rappresentata graficamente nella Figura 2.11; note la pendenza B del braccio di Tafel e la temperatura, è possibile ricavare il coefficiente α . Inoltre, osservando la (2.10), si può evincere che dall'intercetta della parte lineare delle curve di Tafel si può ricavare il valore del logaritmo (in base 10) della corrente di scambio.

2.5 La spettroscopia elettrochimica d'impedenza

La terza tecnica di indagine utilizzata in questo lavoro di tesi è la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS).

Il principio di funzionamento di questa tecnica consiste nell'applicare un segnale sinusoidale di potenziale di piccola ampiezza al sistema che si vuole esaminare a differenti valori di frequenza, misurandone la risposta.

Lo scopo di questo tipo di misura è rilevare l'impedenza, una grandezza definita dalla legge di Ohm (2.11).

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (2.11).$$

L'impedenza è una quantità complessa, che in coordinate cartesiane si esprime come segue:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j * Z''(\omega) \quad (2.12).$$

Z' rappresenta la parte reale dell'impedenza, mentre Z'' è la parte immaginaria.

Le due parti dell'impedenza sono riportate nel cosiddetto diagramma di Nyquist, di cui un esempio è riportato in Figura 2.12.

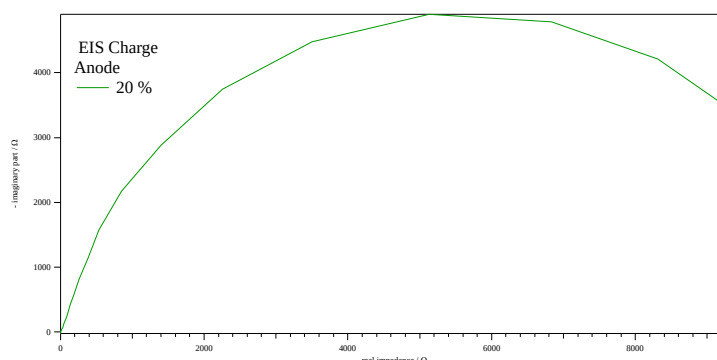


Figura 2.12. Esempio di diagramma di Nyquist

Le misure di impedenza per questo lavoro sono state effettuate a due elettrodi, cortocircuitando l'elettrodo di riferimento con il contro elettrodo, e applicando alle soluzioni in esame un range di frequenze tra i 3 MHz e i 500 mHz.

Le misure effettuate sono state poi utilizzate per valutare la conducibilità λ [S cm^{-1}] delle soluzioni di vanadio ai vari stati di carica, secondo le due relazioni seguenti:

- Parte reale: $\lambda' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} * K$ (2.13);

- Parte immaginaria: $\lambda'' = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} * K$ (2.14).

$K [\text{cm}^{-1}]$ è la costante di cella, e si definisce come il rapporto tra la distanza degli elettrodi e la loro superficie attiva. Essa si ricava dalla seguente relazione:

$$K = \kappa * R \quad (2.15).$$

κ e R sono rispettivamente la conducibilità elettrica [S cm^{-1}] e la resistenza [Ω] di una soluzione standard utilizzata appositamente per la misura della costante di cella: si tratta di una soluzione acquosa di cloruro di potassio KCl 0.1m (National Institute of Standards and Technology USA). L'indagine sperimentale è stata condotta con la cella utilizzata per le prove sul vanadio; la conducibilità è stata interpolata per una temperatura di 24°C con la seguente relazione:

$$\kappa = 7116.86 + 208.997 * T + 0.898677 * T^2 - 0.00507414 * T^3 \quad (2.16).$$

dove T è la temperatura in gradi centigradi e la conducibilità è in $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Capitolo 3

Presentazione dei risultati

In questo capitolo saranno presentati e commentati i risultati dell'indagine sperimentale, partendo dalle prime misure di prova, passando a quelle realizzate con i tre elettrodi di materiale diverso, e infine mostrando i risultati del carbone vetroso. I dati sono stati elaborati utilizzando Excel ed il software Igor Pro. Quest'ultimo, in particolare, ha permesso di rappresentare in forma grafica i risultati della sperimentazione.

3.1 Prove preliminari

Prima di cominciare le misure vere e proprie, sono stati fatti alcuni test preliminari su una soluzione standard 1 M di VOSO_4 in 3 M di H_2SO_4 , senza averla mai caricata. Per queste misure sono stati usati dei fili di platino come elettrodo lavorante e come controelettrodo, mentre il riferimento utilizzato è stato $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Le misure sono state condotte al fine di verificare due aspetti che creavano qualche perplessità. Il primo era verificare la stabilità del platino come elettrodo di lavoro: infatti, pur essendo un materiale molto usato nella fabbricazione degli elettrodi, esso tende a ossidarsi in ambienti molto corrosivi come è una soluzione acquosa concentrata di acido solforico contenente vanadio. I test hanno inoltre permesso di controllare che l'elettrodo di riferimento $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, assemblato in laboratorio, funzionasse adeguatamente.

In Figura 3.1 è riportato il risultato di una delle misure.

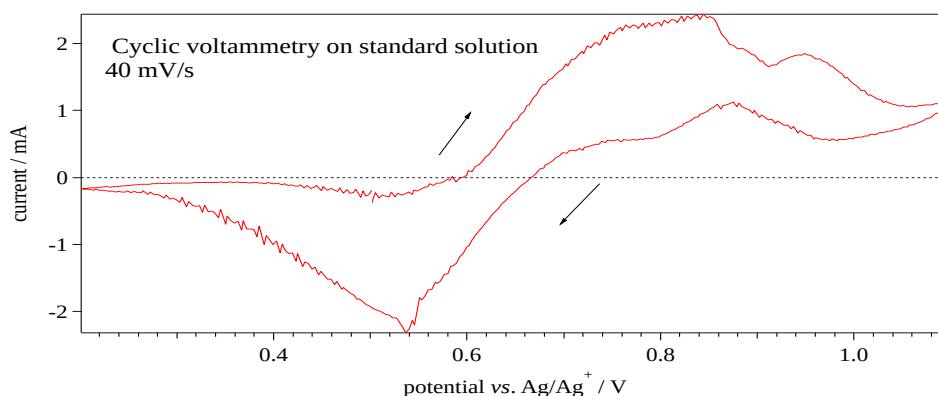


Figura 3.1. Voltammetria su soluzione standard 1M di VOSO_4 + 3M di H_2SO_4 con WE in platino, CE in platino e RE Ag_2SO_4 .

La voltammetria, eseguita sulla soluzione di vanadio standard, con velocità di scansione pari a 40 mV/s è realizzata in un range tra 0 V e 1.2 V. Le frecce indicano il senso in cui la scansione viene effettuata, il quale resta lo stesso anche per tutte le misure riportate in seguito. Dall'immagine, nonostante qualche disturbo, si osservano molto bene sia il picco principale di ossidazione (correnti positive, passaggio da VO^{2+} a VO_2^+) a un potenziale di 0.8 V vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, sia il picco di riduzione (correnti negative) che indica il passaggio da VO_2^+ a VO^{2+} , a 0.5 V vs. $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Sapendo che i picchi di potenziale della reazione $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ rispetto a SHE si osservano a 1.255 V (Gatrell, 2004) e sapendo che il potenziale standard dell'elettrodo di riferimento $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ è 0.590 vs SHE (Velicky *et al.* 2012), con le opportune conversioni, si può concludere che i picchi che si osservano in Figura 3.1 sono effettivamente l'ossidazione e la riduzione di $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$, che si manifestano con sovrapotenziale minore di altri riportati in letteratura (Sum *et al.* 1985).

Alla luce di questi risultati, si è deciso di procedere utilizzando anche il platino come elettrodo di lavoro (oltre all'oro e alla carta carbone); inoltre queste misure hanno confermato il corretto funzionamento dell'elettrodo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ nel ruolo di elettrodo di riferimento.

3.2 Misure con elettrodo di lavoro in oro, platino e carta carbone.

In questo paragrafo sono riportate le prime misure realizzate sulle soluzioni elettrolitiche prelevate dai comparti della cella a diversi stati di carica, selezionati basandosi sulle osservazioni fatte nel Paragrafo 2.2.

I cicli delle misurazioni eseguite con oro e platino non hanno dato risultati, per quanto siano state svolte diverse prove a diverse velocità di scansione ed a diversi range di potenziale. A titolo dimostrativo, in Figura 3.2 è riportato un voltammogramma ciclico per il platino, eseguito con gli stessi elettrodi utilizzati nelle prove descritte nel Paragrafo 3.1.

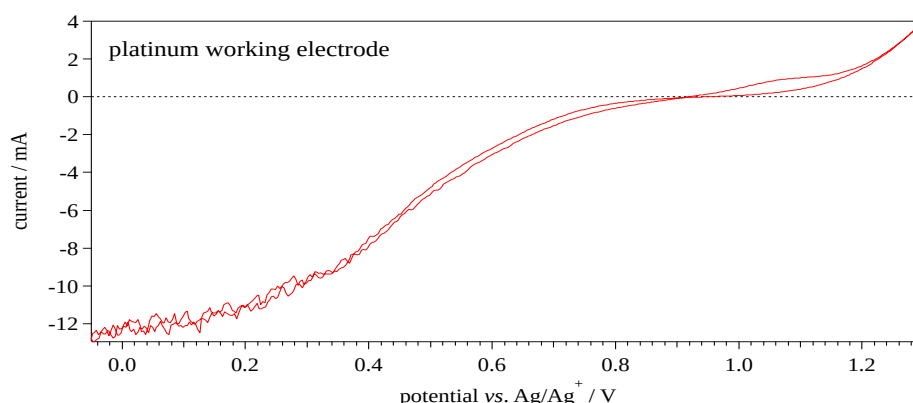


Figura 3.2. Esempio di voltammogramma con platino come elettrodo lavorante su soluzione catodica carica all'80% e a 20 mV/s.

In Figura 3.2 si osserva solo un lieve picco intorno a 1.1 V, e molto disturbo tra 0 V e 0.4 V. Questo risultato è giunto inaspettato dopo le prove descritte nel Paragrafo 3.1.

Le voltammetrie ottenute utilizzando come elettrodo lavorante la carta carbone hanno permessi di evidenziare i principali picchi di reazione sia per il catolita che per l'anolita. Nel secondo caso, in particolare, oltre alla reazione principale di ossidazione da V^{+2} a V^{+3} sono stati osservati anche due ulteriori eventi ossidativi.

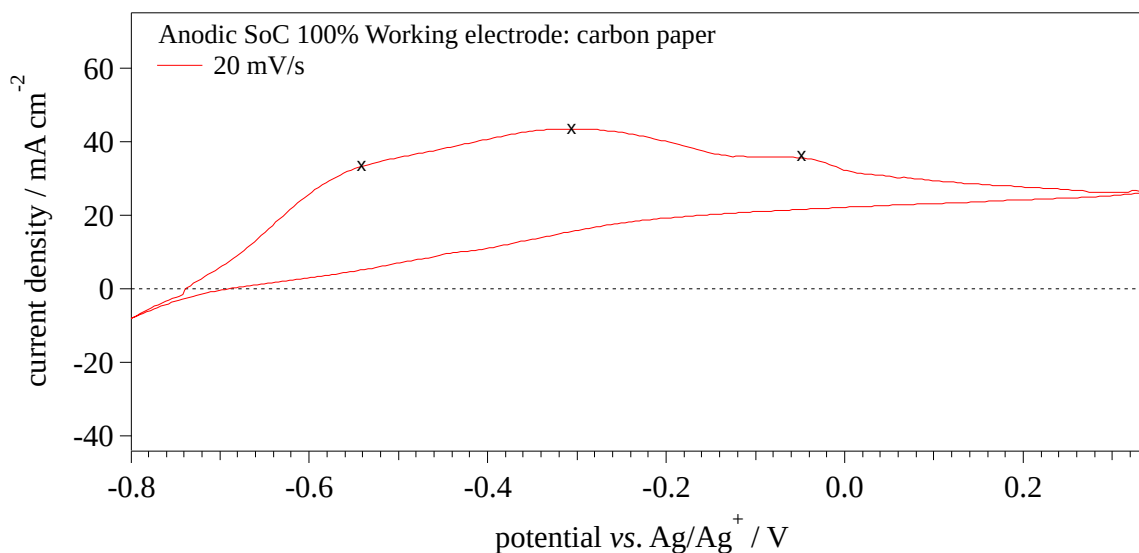


Figura 3.3. Voltammetria ciclica dell'anolita carico al 100% realizzata con elettrodo di lavoro in carta carbone (superficie: 0.105 cm^2), CE in platino e RE in $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. Gli eventi ossidativi sono evidenziati con le croci.

In Figura 3.3 sono stati marcati i tre eventi visibili. L'evento centrale è l'ossidazione da V(II) a V(III) (potenziale = -0.305 V ; densità di corrente di picco $j_p = 43.425 \text{ mA cm}^{-2}$); gli altri due picchi hanno luogo a -0.553 V e -0.081 V , dando correnti di picco di 32.2 mA cm^{-2} e 35.785

mA cm^{-2} rispettivamente. Essendo anche qui l'elettrodo di riferimento $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$, questi potenziali sono inferiori di circa 0.59 V vs. SHE. Come si osserverà nel prossimo paragrafo, questi eventi non si vedranno chiaramente sul grafico usando il carbonio vetroso come elettrodo di lavoro, ma si può osservare con certezza che essi contribuiscono a produrre corrente.

Come già spiegato nel Sottoparagrafo 2.1.2, l'utilizzo della carta carbone è complicato dalla presenza di fenomeni di disattivazione che impediscono il riutilizzo dell'elettrodo lavorante; inoltre, si tratta di un materiale delicato, che si sfibra facilmente. Per questi motivi si è deciso di proseguire l'indagine utilizzando un elettrodo di lavoro in carbonio vetroso.

Nonostante questo, i pochi risultati raccolti sono di indubbio interesse, e possono costituire un punto di partenza per ulteriori approfondimenti.

3.3 Misure con il carbonio vetroso

In questo paragrafo saranno presentate le misure di voltammetria ciclica, il calcolo dei parametri cinetici e le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica, ottenuti usando l'elettrodo di lavoro in carbonio vetroso (superficie 0.071 cm^2).

Prima di presentare i risultati, si vuole chiarire un aspetto cruciale per l'interpretazione dei dati delle voltammetrie: l'effetto del pH sul comportamento elettrochimico della soluzione.

Come già indicato nel Paragrafo 1.5, i diagrammi di Pourbaix tracciano una mappa dei sistemi stabili formati da un elemento chimico in diverse condizioni di potenziale (vs SHE) e di pH. La lettura del diagramma di Pourbaix del vanadio è richiamato in Figura 3.4 e verrà impiegato nell'interpretazione dei risultati sperimentali.

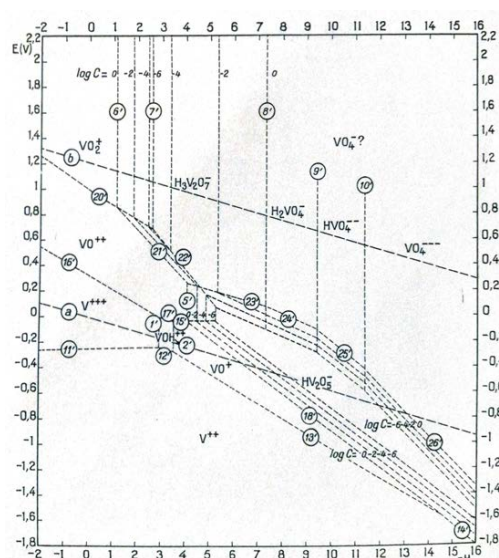
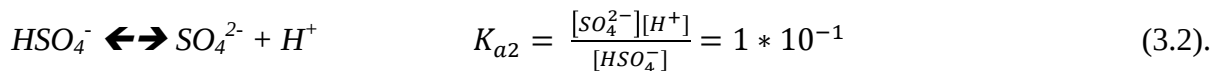
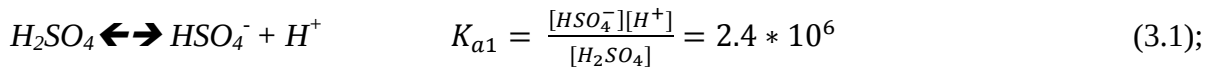


Figura 3.4. Diagramma di Pourbaix del vanadio (pH in ascissa e potenziale vs SHE in ordinata).

Il valore del pH delle soluzioni oggetto dell'indagine voltammetrica è stato determinato su base teorica.

Per il calcolo del pH sono stati eseguiti dei bilanci di massa considerando le due reazioni di dissociazione dell'acido solforico con le rispettive costanti di dissociazione K_{a1} e K_{a2} (Atkins *et al.* 2018).



Come primo tentativo, si parte assumendo dissociazione completa, quindi, attraverso un processo iterativo si ottiene, come soluzione, un range ristretto di valori del pH.

Nel caso di una soluzione 3 M di acido solforico, il pH risulta compreso nell'intervallo tra -0.31 e -0.08.

Fatta questa premessa, nell'ordine verranno presentate le misure di voltammetria ciclica, i parametri cinetici calcolati e le misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica.

3.3.1 Risultati delle voltammetrie cicliche

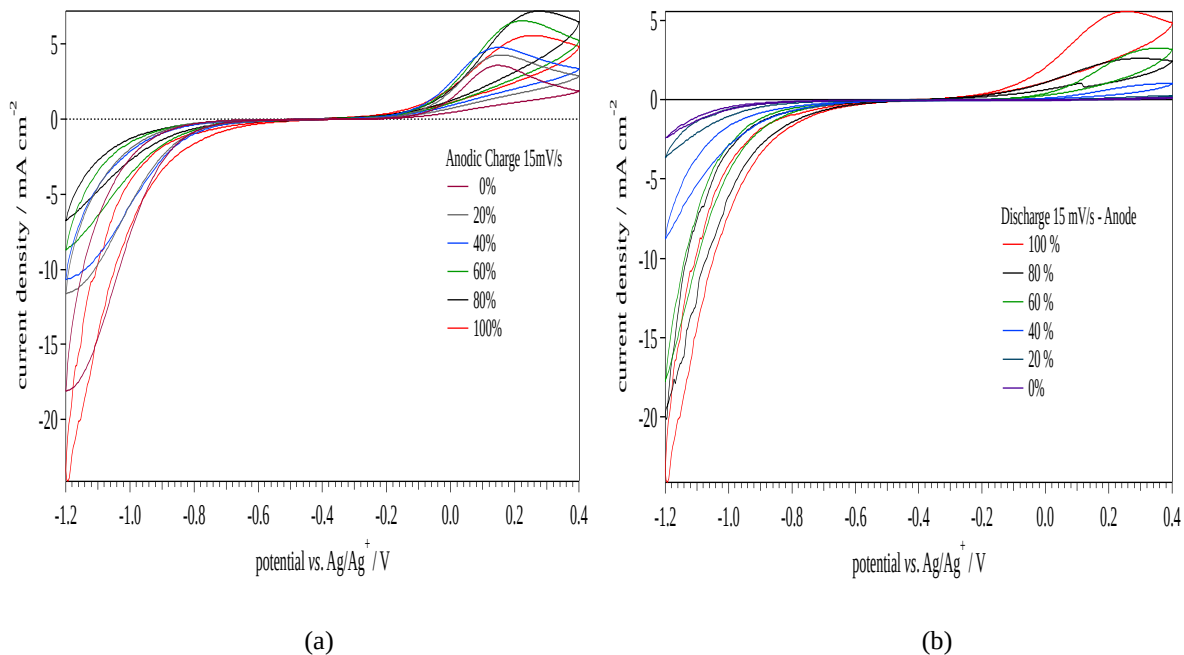


Figura 3.5. Voltammogrammi realizzati sull'anolita ai diversi stati di carica (SoC) con velocità di scansione di 15 mV/s. I campioni sono stati prelevati durante il processo di carica (a) e di scarica (b), con Ag/AgCl come elettrodo di riferimento.

In Figura 3.5 sono riportate le voltammetrie dell'anolita durante il processo di carica (Figura 3.5a) e durante la scarica (Figura 3.5b), ai diversi stati di carica alla velocità di scansione di 15 mV/s.

I picchi di riduzione non sempre si riescono a vedere, poiché la riduzione da V(III) a V(II) richiede potenziali più bassi di quelli del range di misura. Sfortunatamente, a questi potenziali si ha l'elettrolisi dell'acqua, con conseguente produzione di idrogeno, che limita la misurazione a potenziali non più bassi di quelli selezionati per la finestra di scansione. Più interessanti sono i picchi di ossidazione, che non sono perfettamente simmetrici. Questa differenza tra le pendenze è un importante indizio del fatto che il picco visibile in realtà sia frutto di più picchi sovrapposti; in altri termini sembra che dal lato anodico del processo avvengano più reazioni di ossidazione con cinetiche molto simili. Effettivamente, secondo Pourbaix il vanadio può assumere tre forme con stato di ossidazione +3:

- V^{2+}/V^{3+} (-0.255 V vs SHE, ossidazione su cui si basa il comparto anodico delle celle a solo vanadio);
- V^{2+}/VOH^{2+} (-0.082 V vs SHE);
- V^{2+}/VO^{+} (-0.126 V vs SHE).

Ricordando che l'elettrodo di riferimento utilizzato è Ag/AgCl, e il suo potenziale standard calcolato è 0.2258 V vs SHE (si veda il Capitolo 2 per il calcolo), facendo le opportune conversioni si può concludere che l'ipotesi è possibile.

Trattandosi in tutti e tre i casi di ossidazioni, anche le due reazioni secondarie liberano elettroni, contribuendo allo sviluppo di corrente. Quanto detto può essere uno spunto per indagini più approfondite.

Come si può osservare in Figura 3.5, i picchi dell'anolita seguono un trend abbastanza definito: in Figura 3.5a sono riportati i voltammogrammi realizzati ai vari SoC, che presentano picchi crescenti. Ciò ha senso, poiché all'aumentare del SoC si forma V^{+2} in maggiore quantità, comportando l'aumento di concentrazione di specie che possono essere ossidate. In Figura 3.5b è rappresentata la scarica dell'anolita, e si osserva un andamento dell'altezza dei picchi inverso rispetto alla carica, poiché, in effetti, avviene il processo inverso.

Occorre notare che i picchi di ossidazione sono distanziati da quelli di riduzione da un'ampia regione di sovrapotenziale. Ciò indica che il processo di carica e scarica dell'anodo è marcatamente irreversibile, comportando una perdita di capacità non trascurabile per ogni ciclo. Questo effetto, unito alla permeazione inevitabile della membrana, porta a un crollo delle correnti di picco, come si può osservare in Figura 3.5b, dove gli stati di carica del 20% e dello 0% non sono praticamente discernibili.

A riprova di quanto sostenuto, in Figura 3.6 si riporta l'andamento delle densità di corrente di picco anodiche in funzione del SoC (stato di carica) per un ciclo completo di carica e scarica.

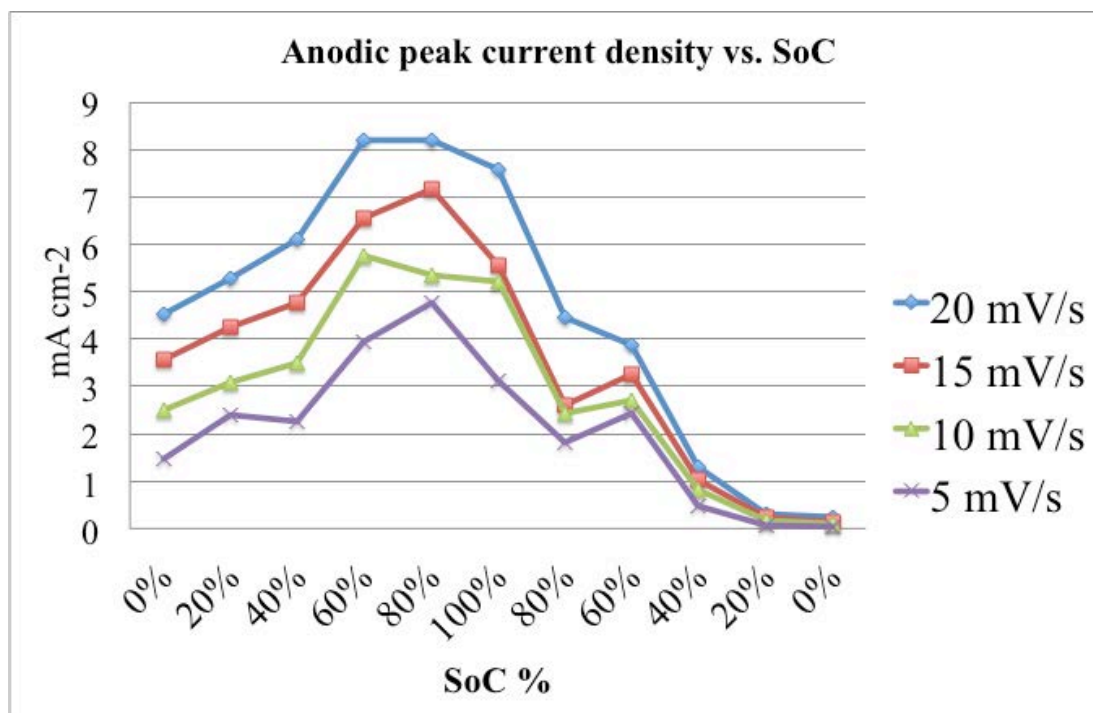


Figura 3.6. Andamento della corrente di picco anodica rispetto allo stato di carica per un ciclo completo di carica e scarica alle diverse velocità di scansione.

Si osserva chiaramente che la corrente di picco anodico durante la scarica presenta valori nettamente più bassi di quelli corrispondenti agli stessi SoC durante il processo di carica. I valori esatti delle correnti di picco sono riportati in Tabella 3.1, mentre i potenziali di picco sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.1. Densità di corrente di picco catodiche e anodiche per l'anolita durante il processo di carica e scarica.

SoC	Anodic Peak Current / mA cm-2				Cathodic Peak Current / mA cm-2			
	20 mV/s	15 mV/s	10 mV/s	5 mV/s	20 mV/s	15 mV/s	10 mV/s	5 mV/s
0%	4,5399	3,5667	2,5131	1,4804	-20,69	-18,1	-15,01	-11,354
20%	5,2714	4,2562	3,0874	2,4031	-14,162	-11,598	-11,302	-7,8859
40%	6,091	4,7649	3,5057	2,2444	-13,458	-10,68	-8,7432	-6,4183
60%	8,1913	6,535	5,7511	3,9509	-12,146	-8,7275	-9,906	-6,5052
80%	8,195	7,1836	5,3501	4,7695	-8,2997	-6,7909	-5,8672	-4,4874
100%	7,5948	5,5556	5,2003	3,1036	-30,8000	-24,1060	-19,9050	-16,6790
80%	4,4493	2,6022	2,4393	1,8221	-21,8190	-20,1350	-15,7300	-13,6800
60%	3,8712	3,2429	2,6986	2,4453	-19,7080	-17,7630	-17,3120	-14,8770
40%	1,3097	1,0158	0,80525	0,479	-10,9020	-8,7787	-7,5747	-6,4399
20%	0,30653	0,24727	0,18419	0,081548	-40,9270	-3,6458	-3,1966	-2,7301
0%	0,24349	0,12917	0,098697	0,040293	-35,0310	-2,4391	-2,9217	-7,0983

Tabella 3.2. Potenziali di picco catodici e anodici per l'anolita durante il processo di carica e scarica rispetto all'elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

SoC	Anodic Peak Potential / V				Cathodic Peak Potential / V			
	20 mV/s	15 mV/s	10 mV/s	5 mV/s	20 mV/s	15 mV/s	10 mV/s	5 mV/s
0%	0,15296	0,14898	0,14097	0,13297	-1,1987	-1,1987	-1,1987	-1,1994
20%	0,15655	0,15656	0,15658	0,15254	-1,1993	-1,1993	-1,1987	-1,1993
40%	0,15377	0,14977	0,14577	0,1298	-1,1987	-1,1987	-1,1987	-1,1987
60%	0,23332	0,22535	0,2333	0,23334	-1,1993	-1,1993	-1,1993	-1,1993
80%	0,28351	0,27549	0,2715	0,40074	-1,1993	-1,1993	-1,1987	-1,1987
100%	0,26951	0,2575	0,26949	0,2295	-1,1972	-1,1922	-1,1962	-1,1932
80%	0,37401	0,2981	0,2741	0,20211	-1,1993	-1,1972	-1,1993	-1,1987
60%	0,3746	0,35464	0,30662	0,29468	-1,1993	-1,1993	-1,1993	-1,1987
40%	0,40052	0,39439	0,27039	0,34444	-1,1993	-1,1994	-1,1993	-1,1993
20%	0,40072	0,39898	0,399	0,39542	-1,1993	-1,1993	-1,1993	-1,1994
0%	0,40066	0,40071	0,40011	0,35763	-1,1987	-1,1993	-1,1993	-1,1962

Rivolgendo ora l'attenzione alle voltammetrie cicliche realizzate sul catolita, in Figura 3.7 sono riportati i voltammogrammi realizzati durante la carica (Figura 3.7a) e durante la scarica (Figura 3.7b).

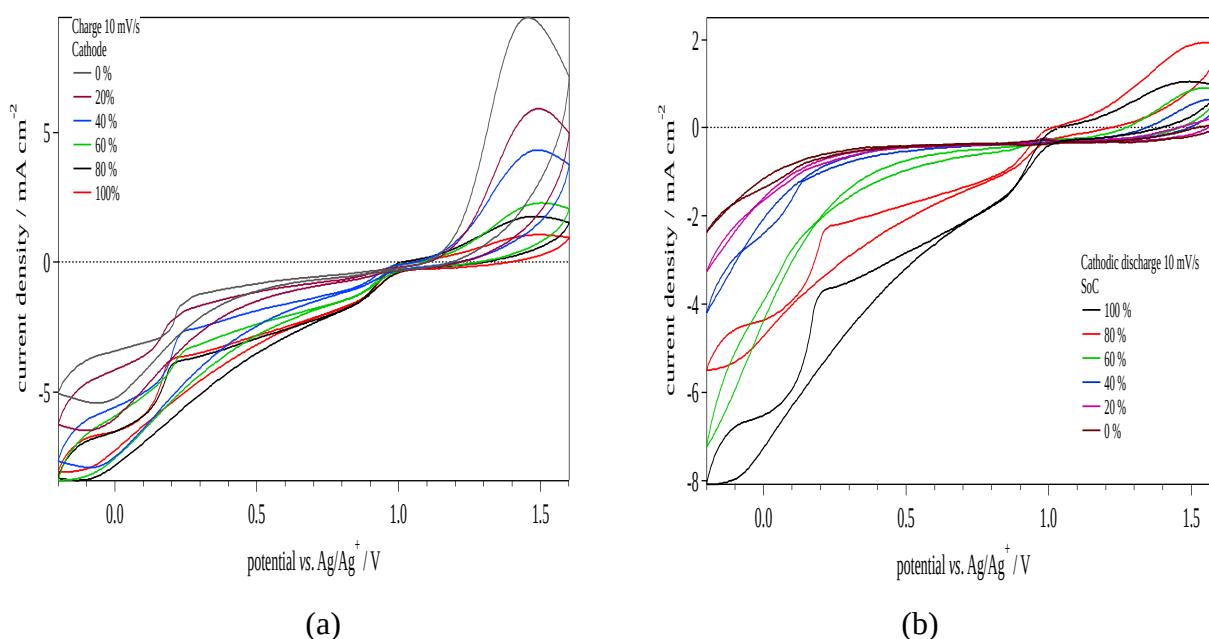


Figura 3.7. Voltammogrammi realizzati sul catolita ai diversi stati di carica con velocità di scansione di 10 mV/s e Ag/AgCl come riferimento. I campioni sono stati prelevati durante il processo di carica (a) e di scarica (b).

In Figura 3.7 si nota un picco principale di ossidazione a 1.4 V vs Ag/AgCl, che corrisponde a circa 1.2 V vs SHE. Analizzando il diagramma di Pourbaix, ci si rende conto che tale picco corrisponde effettivamente all'ossidazione da VO²⁺ a VO₂⁺. In riduzione si nota invece un picco che raggiunge il suo apice attorno a -0.1 V vs Ag/AgCl, indicando una forte irreversibilità della reazione.

Anche in questo caso si nota come la corrente anodica della carica (Figura 3.7a) si riduce drasticamente durante il processo di scarica (Figura 3.7b), dando luogo a un plateau di sovrapotenziale mano a mano che il processo di scarica avanza. Questo perché, durante l'avanzamento di questo processo, il $V(V)$ si riduce a $V(IV)$, mentre durante la carica avviene l'opposto (come indicato dai picchi crescenti della Figura 3.7a). A differenza del comparto anodico, qui si può osservare anche che sono presenti diversi picchi di ossidazione, che indicano la presenza di specie diverse nel sistema, fornendo anche una possibile spiegazione alla marcata differenza tra carica e scarica, riportata nelle righe seguenti.

Per capire meglio quello che accade nel comparto catodico durante il funzionamento della cella, in Figura 3.8 si analizzano nel dettaglio i voltammogrammi del processo di scarica per uno SoC del 100%, e del 60% rilevati a con scansioni di 10 mV/s.

Quando lo stato di carica si trova al 100%, si osservano chiaramente dei picchi di ossidazione (segnati con una X), che possono essere osservati anche durante la carica, mentre già al 60% di SoC durante la scarica essi non sono più apprezzabili.

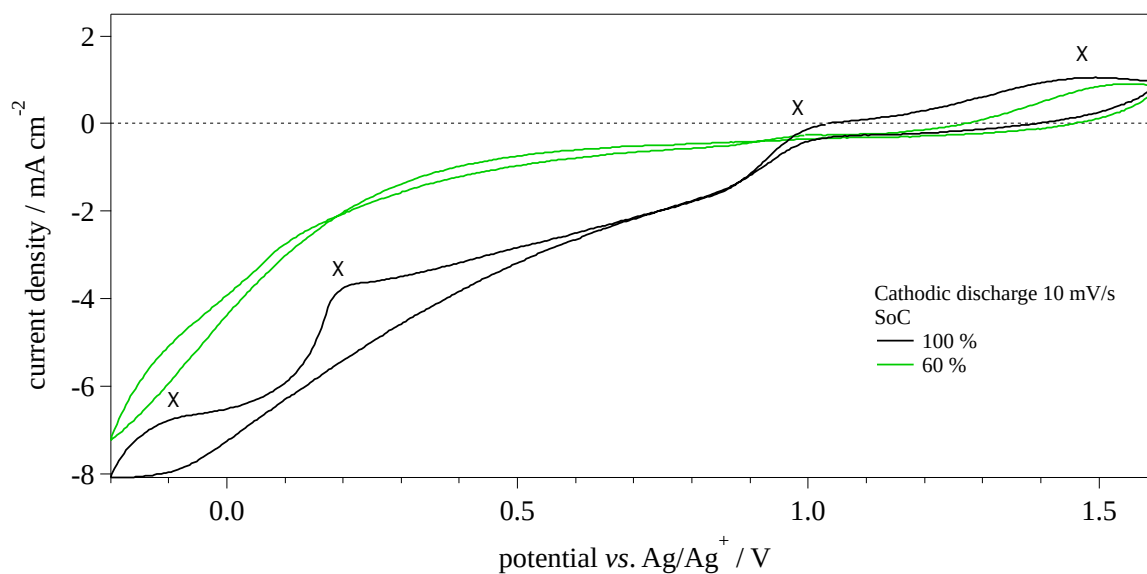


Figura 3.8. Voltammogrammi in scarica (SoC 100% e 60%) rilevati a 10 mV/s. I picchi di ossidazione per SoC al 100% sono segnalati con una X.

Procedendo da sinistra verso destra nella Figura 3.8, il primo picco positivo che si individua a un potenziale di -0.0651 V vs Ag/AgCl (-0.3 V vs SHE), e libera una corrente che, pur essendo di per sé positiva, non è abbastanza elevata da vincere la corrente negativa del processo di riduzione del $V(V)$ in $V(IV)$ (-6.6696 mA cm⁻²). Dalla lettura del diagramma di Pourbaix del vanadio emerge che tale picco corrisponde all'ossidazione da $V(II)$ a $V(III)$. La conferma di questo risultato deriva dal secondo picco segnalato in Figura 3.8 (0.207 V vs

Ag/AgCl, cioè -0.021 V vs SHE, con densità di corrente netta pari a $-3.719 \text{ mA cm}^{-2}$), che sul diagramma di Pourbaix corrisponde all'ossidazione da V(III) a V(IV).

Questo significa che il potenziale applicato per le misure è stato troppo basso, dando origine alle specie anodiche V^{2+} e V^{3+} nel comparto catodico, le quali a loro volta si ossidano sottraendo corrente al sistema.

Proseguendo ancora verso destra, prima del picco finale (ossidazione da V(IV) a V(V)), si osserva un ultimo picco, con potenziale di circa 1 V vs Ag/AgCl (0.772 V vs SHE) e densità di corrente di circa $-0.051 \text{ mA cm}^{-2}$. Dal diagramma di Pourbaix si vede che esso corrisponde alla dimerizzazione tra VO_2^+ e $H_3V_2O_7^-$, un'altra forma di V(V). Anche questa reazione contribuisce ad abbassare la corrente fornita dal catodo, poiché sottrae reagente VO_2^+ ad ogni processo di scarica. Si noti infatti che tale picco è osservabile durante tutta la carica della cella (Figura 3.7a), mentre, come riportato in Figura 3.8, durante la scarica esso non si manifesta più già a SoC del 60%.

I valori dei picchi di ossidazione rilevabili al catodo sono riportati in Tabella 3.3 (potenziali di picco) e in Tabella 3.4 (densità di corrente di picco), per tutte le velocità di scansione e tutti gli stati di carica di un intero processo di carica e scarica.

Tabella 3.3. potenziali dei picchi anodici vs Ag/AgCl.

Cathodic Peak Potentials / V															
20 mV/s				15 mV/s				10 mV/s				5 mV/s			
V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)
NN	NN	NN	1,4857	NN	NN	NN	1,4777	NN	NN	NN	1,4537	NN	NN	NN	1,4298
NN	NN	NN	1,5271	NN	NN	NN	1,5111	NN	NN	NN	1,4951	NN	NN	NN	1,4951
NN	0,25453	NN	1,5399	NN	0,24253	NN	1,5159	NN	0,2425	NN	1,4879	NN	0,25053	0,96903	1,44
NN	NN	0,99219	1,5623	NN	NN	0,99218	1,5343	NN	NN	0,99222	1,5023	NN	0,23854	0,99218	1,4703
-0,049207	0,23456	1,006	1,5416	-0,053226	0,21854	1,006	1,5017	-0,073192	0,20255	1,006	1,4777	-0,085209	0,19057	1,006	1,4098
-0,065174	0,25457	1,03	1,5417	-0,057166	0,21863	1,03	1,5177	-0,065179	0,21061	1,022	1,4937	-0,077179	0,1906	1,03	1,4377
-0,093203	0,24854	NN	1,5814	-0,057248	0,21854	NN	1,5535	-0,077222	0,23854	NN	1,5454	-0,073241	0,22252	NN	1,5055
NN	NN	NN	1,577	NN	NN	NN	1,561	NN	NN	NN	1,557	NN	NN	NN	1,5331
NN	NN	NN	1,6001	NN	NN	NN	1,6001	NN	NN	NN	1,6007	NN	NN	NN	1,5736
NN	NN	NN	1,6011	NN	NN	NN	1,6011	NN	NN	NN	1,6011	NN	NN	NN	1,6011
NN	NN	NN	1,6005	NN	NN	NN	1,6005	NN	NN	NN	1,6011	NN	NN	NN	1,6005

Tabella 3.4. densità di corrente dei picchi anodici.

SoC	Cathodic Peak Current density / mA cm ⁻²															
	20 mV/s				15 mV/s				10 mV/s				5 mV/s			
	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)	V(2)/V(3)	V(3)/V(4)	V(5)/Dimero	V(4)/V(5)
0%	NN	NN	NN	12,61	NN	NN	NN	11,127	NN	NN	NN	9,4232	NN	NN	NN	6,7846
20%	NN	NN	NN	7,6918	NN	NN	NN	7,1336	NN	NN	NN	5,9062	NN	NN	NN	4,2708
40%	NN	-2,4367	NN	5,4973	NN	-2,5685	NN	5,1946	NN	-2,6636	NN	4,3126	NN	-3,216	-0,085193	3,1996
60%	NN	NN	-0,15018	3,0926	NN	NN	-0,13728	2,85	NN	NN	-0,11791	2,2747	NN	-3,6802	-0,096677	1,4655
80%	-7,9232	-3,6593	-0,045733	2,6918	-7,4997	-3,6723	-0,01973	2,4053	-6,7862	-3,9467	-0,0028992	1,7588	-6,479	-4,531	0,00027536	1,0256
100%	-8,3838	-3,3357	-0,0072303	1,5952	-7,5511	-3,5269	0,00015062	1,4525	-6,6696	-3,7008	-0,037982	1,0539	-6,307	-4,2776	-0,05877	0,51931
80%	-5,2377	-2,241	NN	2,5125	-4,8777	-2,3877	NN	2,3204	-4,5127	-2,22	NN	1,9316	-4,0553	-2,4556	NN	1,3777
60%	NN	NN	NN	1,3733	NN	NN	NN	1,1897	NN	NN	NN	0,90435	NN	NN	NN	0,5001
40%	NN	NN	NN	1,0567	NN	NN	NN	0,87535	NN	NN	NN	0,66538	NN	NN	NN	0,39038
20%	NN	NN	NN	0,52038	NN	NN	NN	0,40017	NN	NN	NN	0,24348	NN	NN	NN	0,09426
0%	NN	NN	NN	0,22665	NN	NN	NN	0,17897	NN	NN	NN	0,096681	NN	NN	NN	0,062143

3.3.2 Calcolo dei parametri cinetici

La corrente di scambio j_0 e il coefficiente di trasferimento di carica α sono stati calcolati attraverso le curve di Tafel e le curve corrente-sovrappotenziale, per capire se gli eventi individuati tramite le analisi voltammetriche hanno effetti rilevanti sulla cinetica dei processi di carica e scarica di una cella a solo vanadio. E' stato poi esaminato il loro andamento.

In Figura 3.9 sono riportate le curve densità di corrente – potenziale della carica (Figura 3.9a) e della scarica (Figura 3.9b) della soluzione anodica.

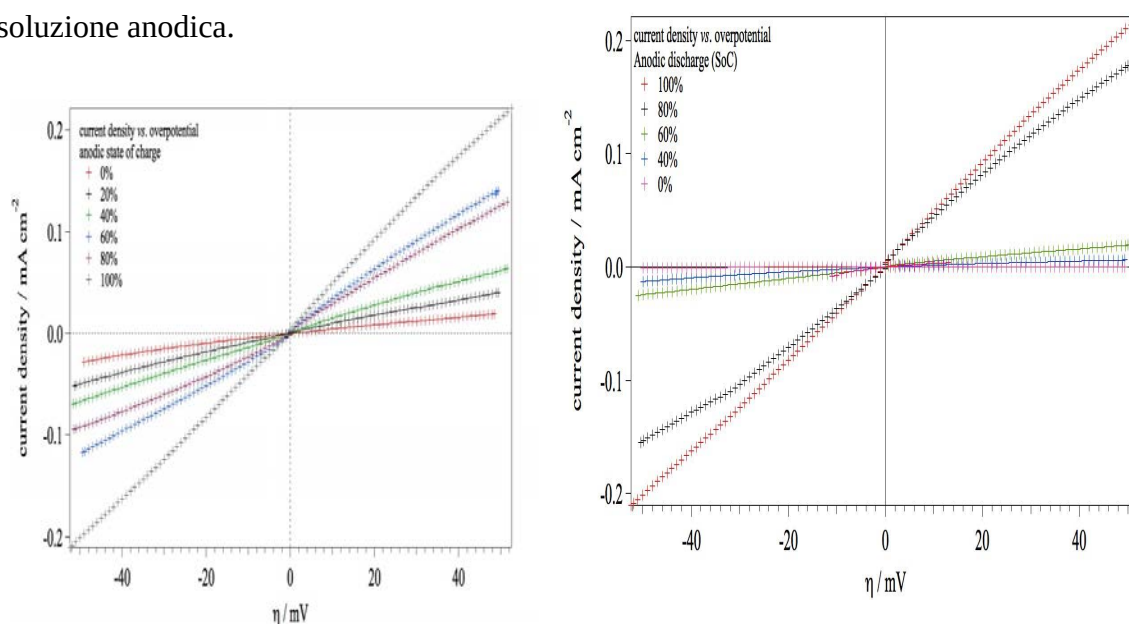


Figura 3.9. curve densità di corrente vs sovrappotenziale per il processo di carica (a) e di scarica (b) della soluzione anodica.

Dalla marcata caduta di pendenza delle curve di scarica (Figura 3.9b) si vede subito come la corrente prodotta cali vertiginosamente a causa dell'irreversibilità della reazione e della permeazione attraverso la membrana di ioni a base di vanadio.

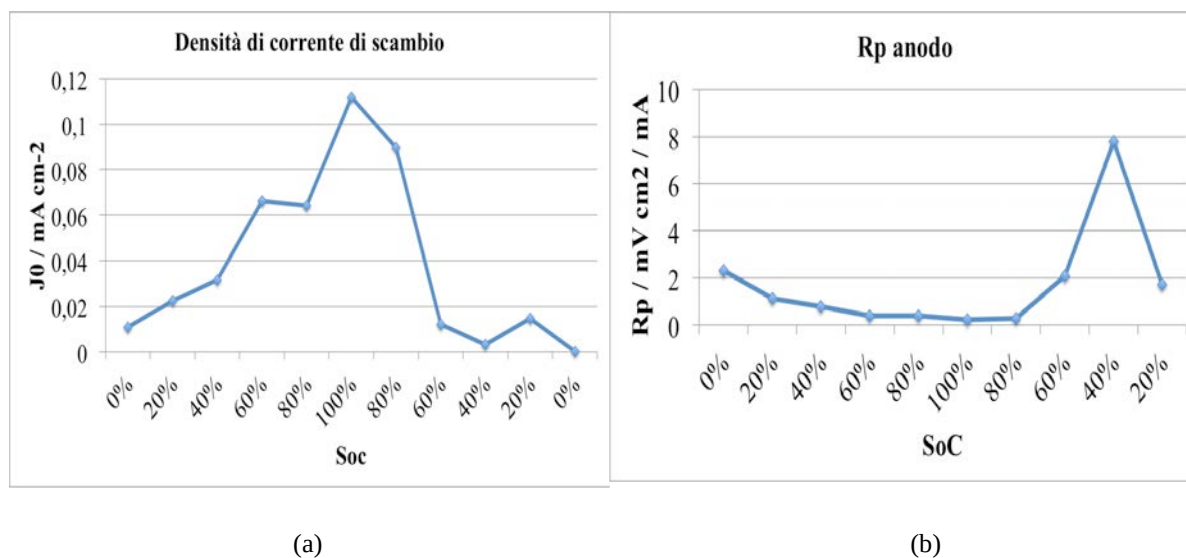


Figura 3.10. Andamento della corrente di scambio (a) e della resistenza al trasferimento elettronico (b) lungo l'intero ciclo di carica-scarica all'anodo.

Come spiegato nel Sottoparagrafo 2.4.2, dalla pendenza di tali curve si sono ricavati i valori della corrente di scambio e della resistenza al trasferimento di carica, i cui andamenti rispetto allo stato di carica sono riportati rispettivamente in Figura 3.10a e Figura 3.10b.

In Figura 3.10a si può osservare che la densità di corrente di scambio ha un andamento crescente in carica e decrescente in scarica, come è normale.

La resistenza al trasferimento di carica cala durante il processo di carica, per poi aumentare drasticamente durante il processo di scarica, segnalando una diminuzione significativa del trasporto di carica nella soluzione anodica, tanto che lo 0% di SoC alla fine della scarica presentava un valore completamente fuori scala ($111 \text{ mV cm}^2 \text{ mA}^{-1}$).

Il coefficiente di trasferimento elettronico α ai vari stati di carica dell'anolita è stato ricavato dai diagrammi di Tafel, riportati in Figura 3.11a per la carica ed in Figura 3.11b per la scarica.

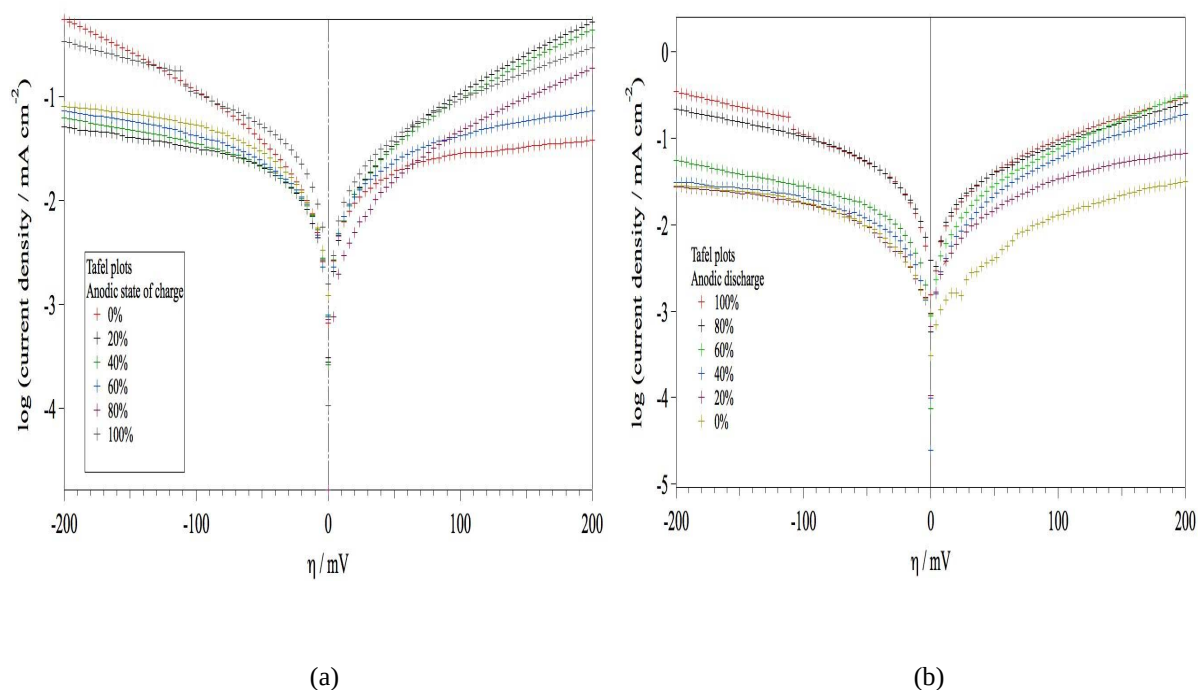


Figura 3.11. Diagrammi di Tafel per l'anodo in carica (a) e scarica (b).

In figura 3.11 si può osservare come molte curve non abbiano un andamento regolare, ciò indica che si verificano eventi chimici non rilevati attraverso le voltammetrie cicliche. Addirittura, in Figura 3.11a si vede come, allo 0% di carica, le due braccia del diagramma abbiano pendenze marcatamente diverse. Questo fatto segnala che la reazione di ossidazione da V(II) a V(III) ha un meccanismo differente dalla riduzione da V(III) a V(II), supportando la tesi che all'anodo compaiano tre specie di V(III). Si osserva poi che l'asimmetria si inverte aumentando lo stato di carica, dando già un'idea del fatto che la reazione di scarica è più favorita.

L'andamento del coefficiente di trasferimento di carica all'anodo, calcolato dalle curve di Tafel, è riportato in Figura 3.12.

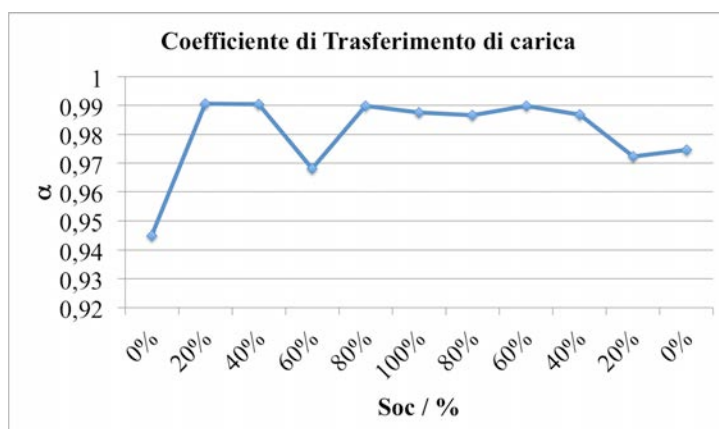


Figura 3.12. Andamento del coefficiente di trasferimento di carica durante il ciclo di carica-scarica dell'anodo

In Figura 3.12 si nota che α si trova in un range tra 0.9 e 1, diversamente da quanto riportato da Becker *et al.* (2017), che però hanno utilizzato elettrodi a base di carta carbone e fogli di carbone. Questo segnala che la scarica è energeticamente molto favorita; infatti, si tenga presente che una reazione redox è considerata perfettamente reversibile con $\alpha = 0.5$, mentre valori inferiori a 0.5 indicano che ad essere favorita è la reazione di carica. Ciò trova giustificazione anche nel fatto che lo stato di ossidazione 2 del vanadio è molto instabile. Nella Tabella 3.5 sono riportati i valori numerici esatti dei parametri cinetici calcolati per l'anodo ai vari stati di carica dell'intero ciclo.

Tabella 3.5. Principali parametri cinetici del processo all'anodo

CARICA (SoC)	j_0	R_p	α
	mA cm^{-2}	$\text{mV cm}^2/\text{mA}$	
0%	0.0109	2.32105	0.9449
20%	0.0224	1.1283	0.9906
40%	0.0317	0.7969	0.9905
60%	0.0662	0.3816	0.96801
80%	0.0642	0.3935	0.9898
100%	0.1119	0.2257	0.9876
80%	0.0897	0.2817	0.9866
60%	0.01201	2.10203	0.9898
40%	0.00324	7.7991	0.9868
20%	0.0146	1.7345	0.9723
0%	0.000227	111.5200	0.9746

Con procedimento grafico del tutto analogo a quello dell'anodo, sono stati calcolati gli stessi parametri cinetici sul lato catodico. Per il calcolo del coefficiente di trasferimento elettronico si è dovuto ricorrere alla costruzione della curva di Tafel nello stesso intervallo di sovrapotenziale usato per il calcolo di R_p ($-50 \text{ mV} \leq \eta \leq 50 \text{ mV}$). Matematicamente questo non è corretto, a causa delle assunzioni riportate nel Sottoparagrafo (2.4.2), cioè sono richiesti valori grandi di sovrapotenziale per approssimare l'equazione di Butler-Volmer ad equazione di Tafel. Tuttavia, si deve notare che la serie di reazioni che si verifica durante l'ossidazione del catodo inverte la tendenza delle pendenze dei rami di Tafel quando si assumono intervalli di sovrapotenziale ampi, come si può osservare in Figura 3.13a; invece, restando in un intervallo più piccolo si può osservare un andamento regolare delle pendenze (Figura 3.13b) con rami la cui forma resta ben rappresentata da un andamento lineare. Di conseguenza, per il catodo sono stati utilizzati range di sovrapotenziale piccoli.

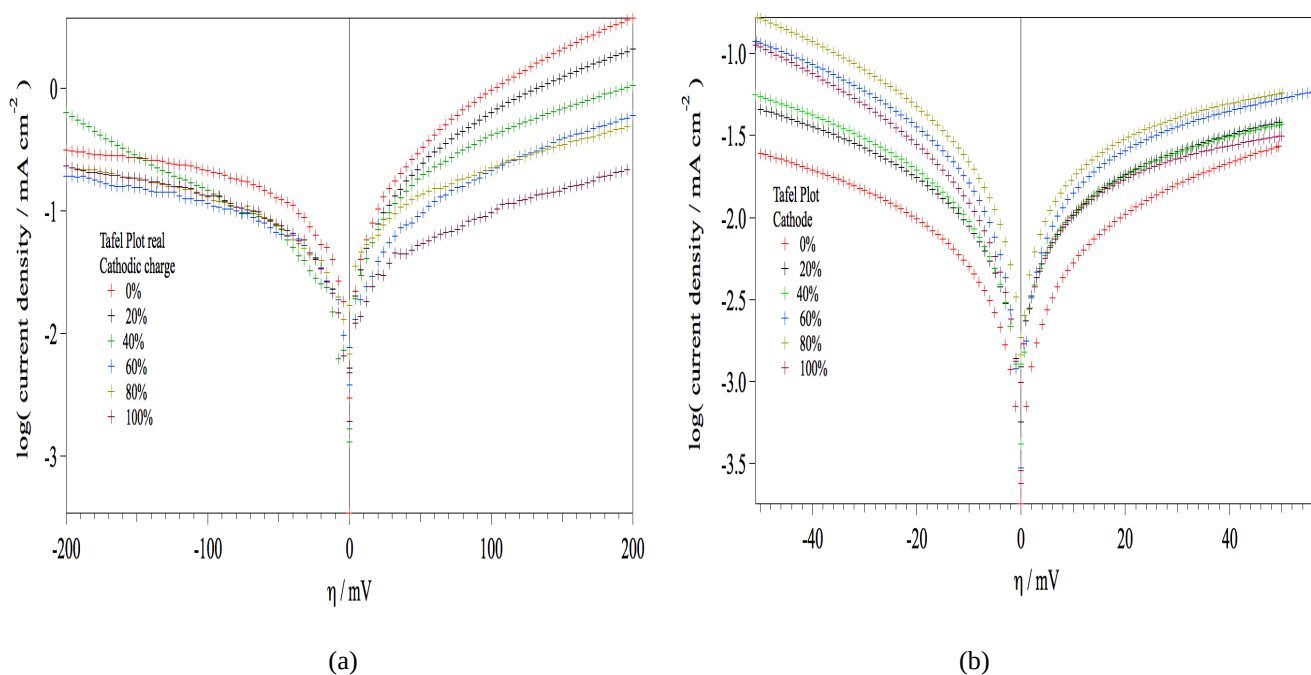


Figura 3.13. Confronto tra le curve di Tafel del catodo ai vari SoC durante il processo di carica con range ampio di sovrapotenziale (a) e range ristretto (b).

In Figura 3.14 è riportato l'andamento del coefficiente di trasferimento di carica α in funzione dello stato di carica.

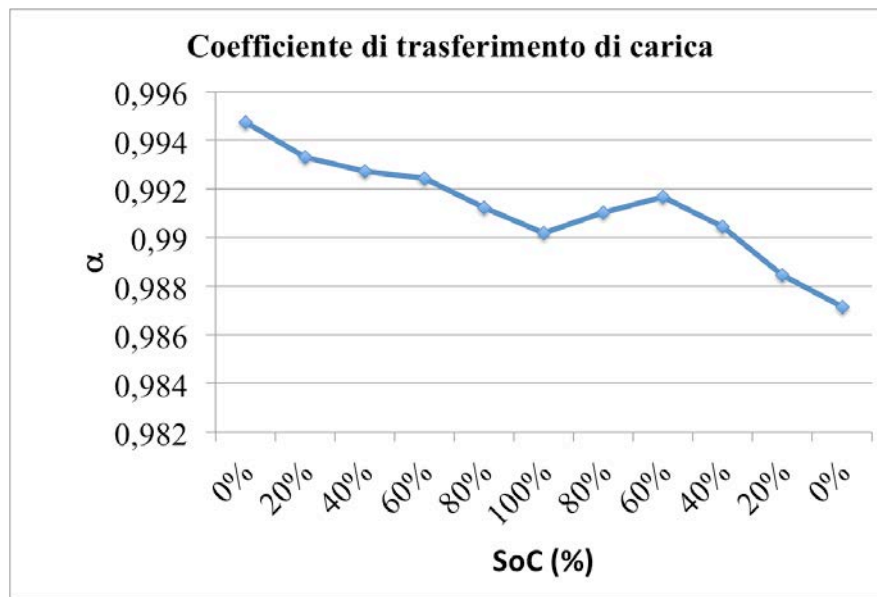


Figura 3.14. Coefficiente di trasferimento di carica al catodo durante un ciclo complete di carica e scarica.

Si osserva che il coefficiente di trasferimento di carica è elevato, quindi è favorita la reazione di scarica, ma alla fine del ciclo esso si trova a valori inferiori rispetto a quelli iniziali.

In Figura 3.15a è riportato l'andamento della corrente di scambio, mentre in Figura 3.15b si osserva lo sviluppo della resistenza di barriera R_p .

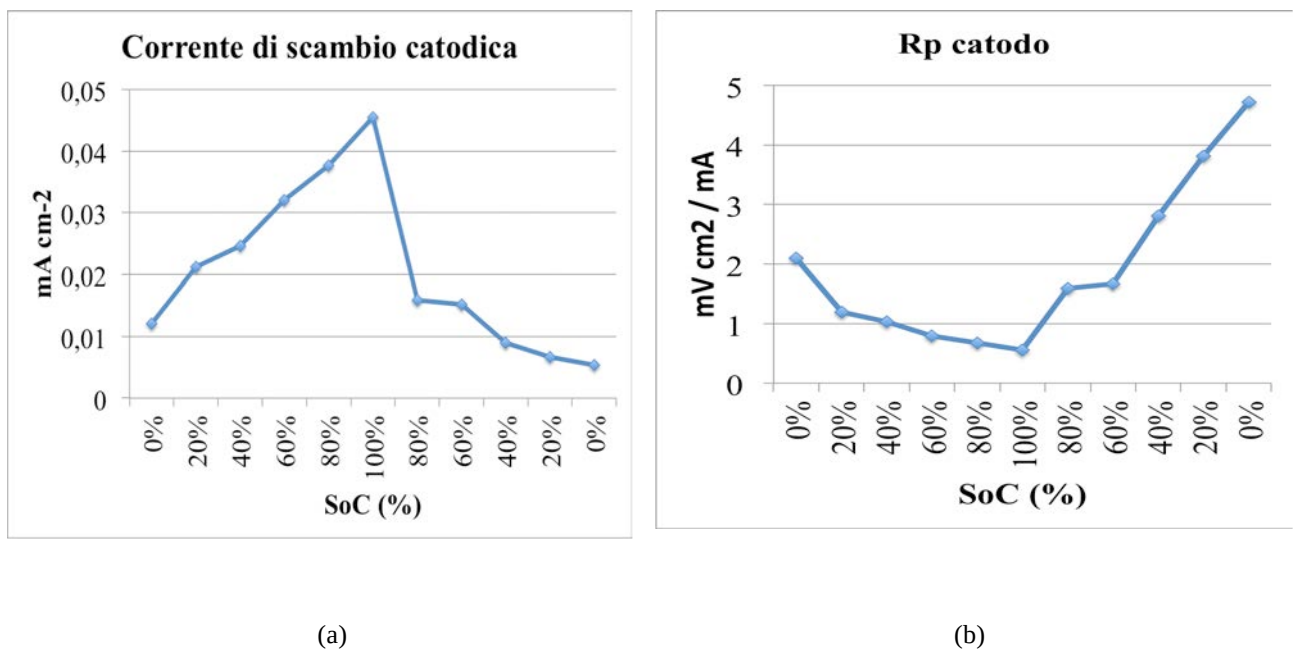


Figura 3.15. Corrente di scambio (a) e resistenza alla barriera (b) del catodo durante il processo di carica e scarica.

Gli andamenti sono quelli attesi, con un crollo della corrente di scambio durante la scarica e un corrispondente aumento della resistenza al trasferimento di carica. Questo perché, con l'avanzamento del processo di carica, l'interfaccia elettrodo-soluzione si carica e la resistenza al trasferimento di carica diminuisce, quindi la corrente che attraversa più facilmente l'interfaccia; con la scarica, il trasporto di carica attraverso l'interfaccia diminuisce per effetto dell'aumento della resistenza al trasporto di carica, dando luogo a valori di corrente di scambio più bassi.

I valori dei parametri cinetici sono riportati in Tabella 3.6.

Tabella 3.6. Parametri cinetici della reazione al catodo

CARICA (SoC)	j_0	R_p	α
	mA cm^{-2}	$\text{mV cm}^2 \text{mA}^{-1}$	
0%	0.0121	2.0956	0.9947
20%	0.0212	1.1922	0.9933
40%	0.0246	1.0276	0.9927
60%	0.03201	0.7891	0.9924
80%	0.0377	0.6709	0.9912
100%	0.0455	0.5557	0.9902
80%	0.0159	1.5868	0.99104
60%	0.0152	1.6672	0.9917
40%	0.00899	2.8099	0.9904
20%	0.00662	3.811	0.9885
0%	0.00535	4.7201	0.9872

3.3.3 Misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica

A conclusione, si riportano le misure di impedenza e di conducibilità svolte su entrambi gli elettroliti ai vari stati di carica durante un ciclo completo.

In Figura 3.16 si trovano i diagrammi di Nyquist per la carica (a) e la scarica (b) del catodo

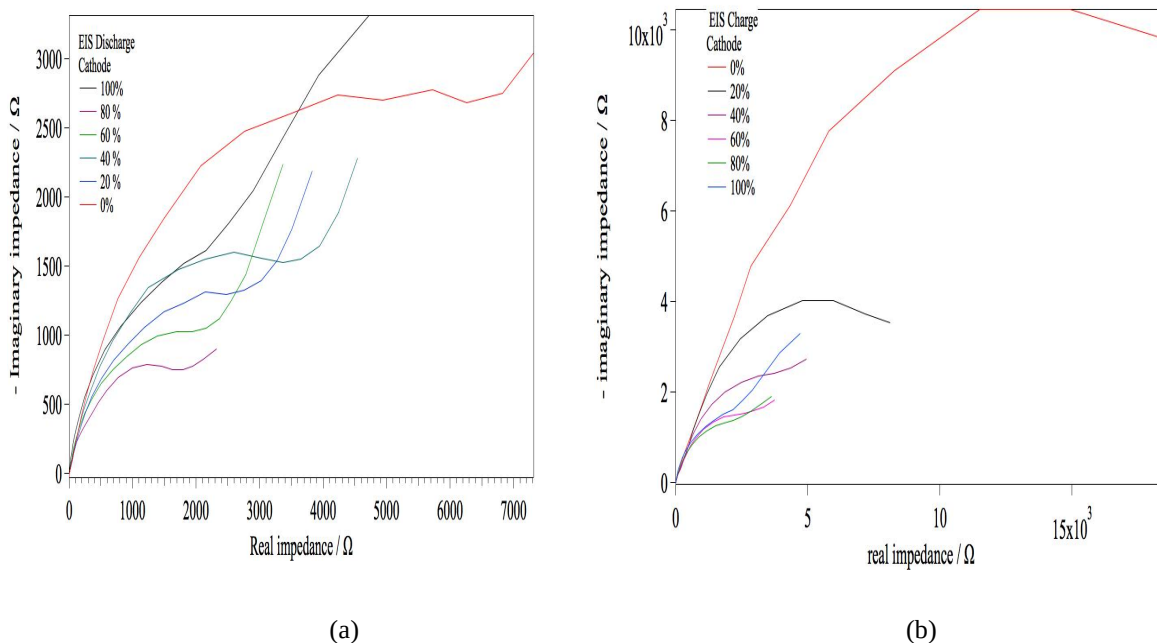


Figura 3.16. Diagrammi di Nyquist per la carica (a) e la scarica (b) del catodo.

Dalle figure sopra riportate è evidente che quando cresce lo stato di carica, l'impedenza diminuisce, e alla fine del ciclo completo il valore di impedenza è estremamente elevato. Ciò significa che la resistenza della soluzione aumenta con la diminuzione dello stato di carica. Ci si poteva aspettare questo risultato esaminando le voltammetrie cicliche: l'ampio intervallo di sovrapotenziale che separa i picchi principali è indice del fatto che il trasporto di carica elettrica è sfavorito.

Anche l'anodo ha dato risultati analoghi, come si può notare in Figura 3.17, sia in carica (a), che in scarica (b).

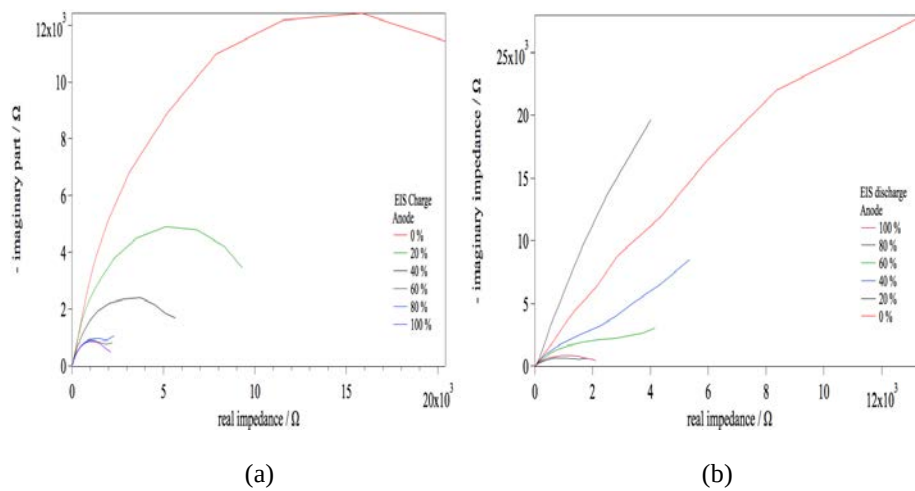


Figura 3.17. diagrammi di Nyquist per l'anodo in carica (a) e in scarica (b).

La frequenza di misura, nei vari grafici, cresce da destra verso sinistra. Dai dati d'impedenza, usando le relazioni illustrate nel Capitolo 2, è stata calcolata la conducibilità delle quattro soluzioni, ed è riportata per entrambi gli elettroliti ed entrambi i processi in Figura 3.18, in funzione della frequenza applicata per la misura e dello stato di carica.

Dai dati d'impedenza, usando le relazioni illustrate nel Capitolo 2, è stata calcolata la conducibilità delle quattro soluzioni, ed è riportata per entrambi gli elettroliti ed entrambi i processi in Figura 3.18, in funzione della frequenza applicata per la misura e dello stato di carica.

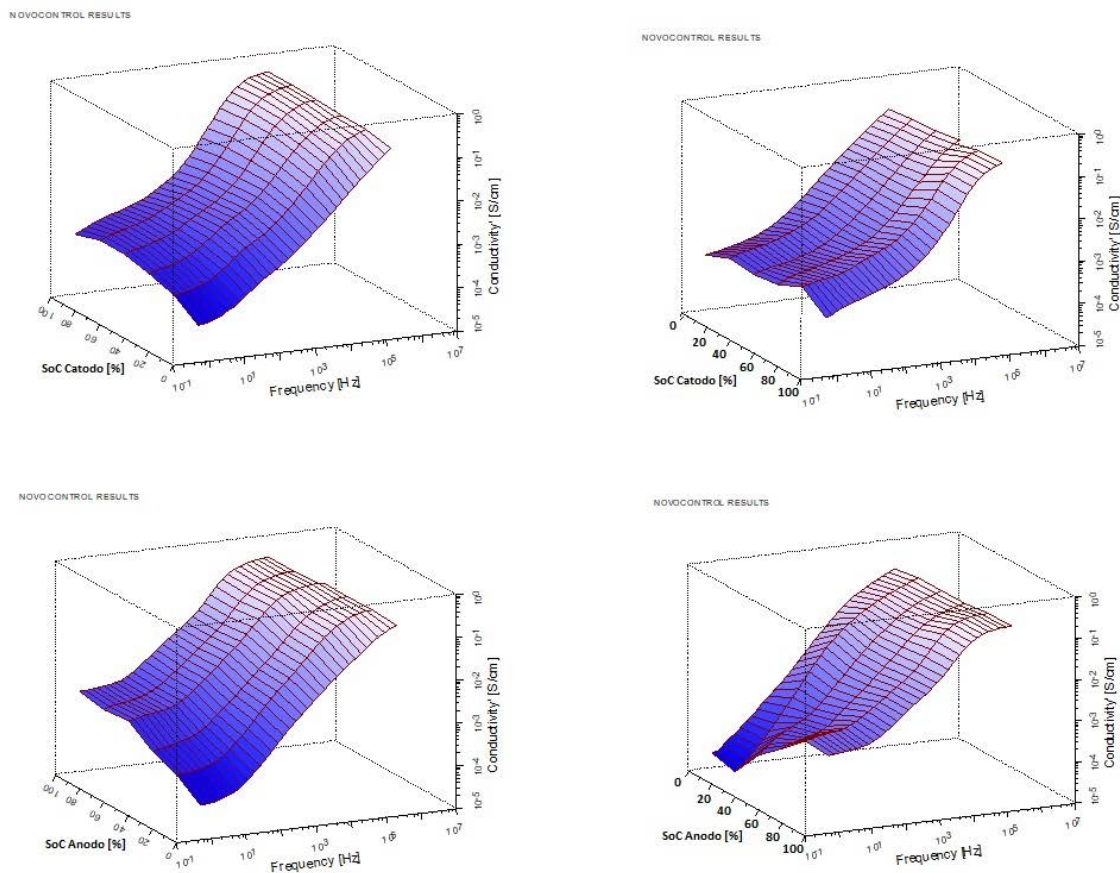


Figura 3.18. Diagrammi tridimensionali con SoC, frequenza e conducibilità delle soluzioni. Partendo da in alto a sinistra e andando in senso orario si osserva la carica del catolita, seguita dalla scarica del catolita; in basso a destra si osserva la scarica dell'anodo, seguita dalla carica.

I risultati confermano la significativa caduta di conducibilità, specialmente all'anodo, molto probabilmente dovuta sia alla permeazione attraverso la membrana, sia a causa della formazione di specie parassite all'elettrodo durante i processi di carica-scarica.

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati i processi elettrochimici che hanno luogo nei comparti anodico e catodico di una batteria redox a flusso a solo vanadio, durante le fasi di carica e scarica.

I risultati ottenuti permettono di approfondire le conoscenze sulle reazioni che coinvolgono il vanadio nei suoi diversi stati di ossidazione. Le informazioni che possono essere ottenute consentono di valutare il ruolo svolto dai processi secondari su aspetti limitanti che caratterizzano le batterie redox a flusso a solo vanadio, quali le reazioni conseguenti al *cross-over* degli ioni vanadio attraverso la membrana, i tempi lunghi di carica di questi dispositivi e l'impossibilità di raggiungere il 100% teorico di carica.

Dapprima sono state fatte delle misure di voltammetria ciclica, per verificare l'esistenza di reazioni parassite, utilizzando prima oro, platino e carta carbone come elettrodi di lavoro; i primi due materiali non sono dimostrati idonei allo studio, mentre la carta carbone ha fornito risultati promettenti, ma il suo avvelenamento precoce e la limitata durabilità l'hanno resa una soluzione poco idonea per una sistematica indagine sperimentale, quale quella svolta in questo lavoro di Tesi.

Le misure sono state quindi realizzate in una cella elettrochimica a tre elettrodi con un elettrodo lavorante di carbonio vetroso, un filo di platino come contro elettrodo e Ag/AgCl come elettrodo di riferimento.

Le voltammetrie cicliche ottenute con questo set-up si è riusciti a svolgere delle voltammetrie cicliche che hanno rivelato un comportamento irreversibile per la reazione di carica-scarica dell'anodo, avendo mostrato picchi fortemente asimmetrici, con correnti crescenti in carica e decrescenti in scarica. All'interno del catolita, oltre ai picchi caratteristici del vanadio, sono stati individuati altri picchi di reazione. Sulla base delle evidenze sperimentali sono state formulate delle possibili reazioni secondarie.

Sono state poi fatte delle misure in un range ristretto attorno al potenziale a circuito aperto (OCV) per analizzare le curve corrente vs sovrapotenziale e le curve di Tafel, così ricavate hanno permesso di esaminare l'evoluzione della cinetica complessiva dei processi che hanno luogo nei due comparti, anche in relazione ai processi secondari.

Sono state fatte infine delle misure di impedenza e di conducibilità sulle soluzioni, per verificare l'effetto delle reazioni parassite sul funzionamento della cella, rivelando un aumento della conducibilità delle soluzioni con l'innalzamento dello stato di carica, mentre durante la scarica si è osservato un crollo della conducibilità dovuto all'elevata resistenza al trasferimento di carica.

I risultati ottenuti incoraggiano ad ottimizzare le procedure sperimentali, cercando materiali elettrodici più sensibili del carbonio vetroso da usare come elettrodo lavorante. Un tale

approccio permetterebbe di ottenere ulteriori informazioni a conferma dell'ipotesi delle tre reazioni di ossidazione all'anodo, ad esempio.

In futuro sarebbe utile quantificare l'effetto delle reazioni parassite, e distinguerlo il più possibile dagli effetti della permeazione della membrana.

Infine, alla luce dei risultati dell'analisi dei parametri cinetici, si osserva che i processi di carica sono estremamente sfavoriti rispetto alla scarica, motivo per cui sarebbe utile, in futuro, sviluppare catalizzatori adatti a rendere queste reazioni più veloci, aumentando le prestazioni della cella e riducendone i costi operativi, permettendone quindi una più ampia diffusione sul mercato.

Nomenclatura

A = comparto anodico

C = comparto catodico

C_{ox} = concentrazione della specie ossidata (mol)

C_{red} = concentrazione della specie ridotta (mol)

CC = collettore di corrente

e^- = elettrone

E^0 = potenziale standard a circuito aperto (V)

E = potenziale (V)

F = costante di Faraday = 96485 C mol^{-1}

j = densità di corrente (mA cm^{-2})

j_0 = densità di corrente di scambio (mA cm^{-2})

j_p = densità di corrente di picco (mA cm^{-2})

K = costante di cella (cm^{-1})

K_{a1} e K_{a2} = costanti di dissociazione dell'acido solforico

M = membrana

n = numero di elettroni trasferiti nella semireazione

Ox_i = specie ossidata

P = pompa

$P-G$ = potenziostato – galvanostato

R = costante universale dei gas = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

R_i = specie ridotta

R_p = resistenza al trasferimento elettronico o resistenza di barriera ($\text{mV cm}^2 \text{ mA}^{-1}$)

S = serbatoio

T = temperatura (K o $^{\circ}\text{C}$)

$V(II)$ = vanadio in stato di ossidazione +2

$V(III)$ = vanadio in stato di ossidazione +3

$V(IV)$ = vanadio in stato di ossidazione +4

$V(V)$ = vanadio in stato di ossidazione +5

Z' = impedenza reale (Ω)

Z'' = impedenza immaginaria (Ω)

Lettere greche

α = coefficiente di trasferimento di carica (adimensionale)

η = sovrapotenziale (V)

λ' = conducibilità reale (S cm^{-1})

λ'' = conducibilità immaginaria (S cm^{-1})

κ = conducibilità della soluzione standard ($\mu\text{S cm}^{-1}$)

Acronimi

CE = controelettrodo

EES = accumulo di energia elettrochimica (*Electrochemical Energy Storage*)

f.e.m. = forza elettromotrice

OCV = potenziale a circuito aperto (*Open Circuit Voltage*)

RE = elettrodo di riferimento (*Reference Electrode*)

SHE = elettrodo standard a idrogeno (*Standard Hydrogen Electrode*)

SoC = stato di carica (*State of Charge*)

TE = trasferimento elettronico

VRFB = batteria a flusso a solo vanadio (*Vanadium Redox Flow Battery*)

WE = elettrodo di lavoro (*Working Electrode*)

Bibliografia

Anson, F. C. e D. M. King (1962). Effect of Surface Oxidation and Platinization on the Behavior of Platinum Electrodes. *Analytical Chemistry*, **34**(3), 362 – 365

Atkins, P. , J. De Paula, J. Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. 11th edition (2018). Oxford University Press, Oxford.

Bard, A. J. e L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (2nd Edition). John Wiley&Sons, Inc. New York.

Bard, A. J., R. Parsons, J. Jordan (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, Inc.

Becker, M., N. Bredemeyer, N. Tebhumberg, T. Turek (2017). Kinetic studies at carbon felt electrodes for vanadium redox-flow batteries under controlled transfer current density conditions. *Electrochimica Acta*, **252**, 12 – 24.

Bertoldi, S. (2016). Analisi e simulazione di una batteria redox in flusso al vanadio per sistemi di accumulo di energia. *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*, DII, Università degli Studi di Padova

Budde-Meiwes, H., J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal, D. U. Sauer (2013). A review of current automotive battery technology and future prospects. *Journal of Automobile Engineering*, **227** (5), 761 – 776.

Cao, L., A. Kronander, A. Tang, D.-W. Wang, M. Skyllas-Kazacos (2016). Membrane Permeability Rates of Vanadium Ions and Their Effects on Temperature Variation in Vanadium Redox Batteries.

Gattrell, M., J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy, C. W. Wu (2004). Study of the Mechanism of the Vanadium 4+/5+ Redox Reaction in Acidic Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, **151** (1), A123 - A130.

Gattrell, M., J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall (2005). The electrochemical reduction of VO_2^+ in acidic solution at high overpotentials. *Electrochimica Acta*, **(51)**, 395 – 407.

Goulet, M.-A., M. Eikerling, E. Kjeang (2015). Direct measurement of electrochemical reaction kinetics in flow-through porous electrodes. *Electrochemistry Communications*, **57**, 14 – 17.

Jiang, B., L. Wu, L. Yu, X. Qiu, J. Xi (2016). A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Sciences*, **510**, 18 – 26.

Lee, J. W., J. K. Hong, E. Kjeang (2012). Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, **83**, 430 – 438.

Lee, S. e R. W. Stahele (1997). A study of the $\text{Ag(s)}/\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{I})$ high temperature reference electrode. *Materials and Corrosion*, **48**, 807 – 812.

Oriji, G., Y. Katayama, T. Miura (2005). Investigations on $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ and $\text{V(II)}/\text{V(III)}$ redox reactions by various electrochemical methods. *Journal of Power Sources*, **139**, 321 – 324.

Protti, P. (2001). *Introduzione alle moderne tecniche di Analisi Voltammetriche e Polarografiche*. IV edizione. AMEL Electrochemistry.

Rahman, F., M. Skyllas – Kazacos (2009). Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies, *Journal of Power Sources*.

Skyllas-Kazacos, M., M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green (1986). *Journal of the Electrochemical Society*, **May 1986**, 1057 – 1058.

Steimecke, M., S. Rümmler, N.-F. Schuhmacher, T. Lindenberg, M. Hartmann, M. Bron (2017). A comparative Study of Functionalized High-Purity Carbon Nanotubes towards the $\text{V(IV)}/\text{V(V)}$ Redox Reaction Using Cyclic Voltammetry and Scanning Electrochemical. *Electroanalysis*, **29**, 1056 – 1061.

Sum, E. e M. Skyllas-Kazacos (1985). A study of the $\text{V(II)}/\text{V(III)}$ redox couple for redox flow cell applications. *Journal of Power Sources*, **15**, 179 – 190.

Sum, E., M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos (1985). Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. *Journal of Power Sources*, **16**, 85 – 95.

Tang, A., S. Ting, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos (2012). Thermal modelling and simulation of the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, **203**, 165 – 176.

Velicky, M., K. Y. Tam, R. A. W. Dryfe (2012). On the stability of the silver/silver sulfate reference electrode. *Analytical Methods*, **4**, 1207.

Wang, W., X. Fan, J. Liu, C. Yan, C. Zeng (2014). A novel mechanism for the oxidation reaction of VO^{2+} on a graphite electrode in acidic solutions. *Journal of Power Sources*, **261**, 212 – 220.

Wang, W., Z. Wei, W. Su, X. Fan, J. Liu, C. Yan, C. Zeng (2016). Kinetic investigation of vanadium (V)/(IV) redox couple on electrochemically oxidized graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, **205**, 102 – 112.

Wang, W., X. Fan, J. Liu, C. Yan, C. Zeng (2014). Temperature-related reaction kinetics of the vanadium (IV)/(V) redox couple in acidic solutions. *RSC Advances*, **4**, 32405 – 32411.

Wang, W., X. Fan, Y. Qin, J. Liu, C. Yan, C. Zeng (2018). The reduction reaction kinetics of vanadium (V) in acidic solutions on a platinum electrode with unusual difference compared to carbon. *Electrochimica Acta*, **283**, 1313 – 1322.

Wu, C.-H., H.-Y. Liao, K.-L. Hsueh, J.-S. Hung (2011). Study of the Kinetics of Vanadium Redox Reaction by Rotating Disk Electrode, *ECS Transactions*, **35 (32)**, 11 – 22.

Wu, W. W., T. Yamamura, S. Ohta, Q. X. Zhang, F. C. Lv, C. M. Liu, K. Shirasaki, I. Satoh, T. Shikama, D. Lu, S. Q. Liu (2011). Acceleration of the redox kinetics of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ couples on carbon paper. *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1183 – 1190.

Yamamura, T., N. Watanabe, T. Yano, Y. Shiokawa. Electron-Transfer Kinetics of $\text{Np}^{+3}/\text{Np}^{+4}$, $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2^{2+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ and $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ at Carbon Electrodes (2005). *Journal of The Electrochemical Society*, **152 (4)**, A830-A836.

Yang, Z., J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu (2011). Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chemical Reviews*, **111**, 3577 – 3613.

Zhang, W., J. Xi, Z. Li, H. Zhou, L. Liu, Z. Wu, X. Qiu (2013). Electrochemical activation of graphite felt electrode for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple application. *Electrochimica Acta*, **89**, 429 – 435.

Siti web

<http://www.terna.it/> (ultimo accesso: 29/10/2018).