

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Energetica

Sviluppo tecnologico su un impianto VRFB sperimentale
di taglia industriale

Relatore: Prof. Massimo Guarnieri

Correlatore: Ing. Andrea Trovò

Sergi Porteros Villar, 1140829

Anno Accademico 2017/2018

Sommario

Il lavoro di tesi si è svolto sull'impianto VRFB-IS, *Vanadium Redox Flow Battery – Industrial Scale*, all'interno del laboratorio di Energy Storage dell'Università degli Studi di Padova, e si compone di una parte numerica e di una sperimentale. Si sono svolte molte attività con lo scopo di potenziare il software di acquisizione e controllo, permettendo così un aumento delle funzionalità presenti e una semplificazione del codice, facilitandone la comprensione e l'utilizzo ad utenti non esperti dell'ambiente LabVIEW. Ulteriori indagini sono state realizzate al fine di ottenere la misura dello stato di carica dell'impianto, progettando una metodologia volta ad ottenere, nel breve periodo, una lettura più accurata e precisa dello stesso. È stata realizzata una prima campagna sperimentale su curve di polarizzazione ottenendo una maggior comprensione dei fenomeni che accadono all'interno dello *stack* in condizioni operative e determinando le sue prestazioni al variare di esse, misurando una potenza di picco di quasi 9 kW al 90% dello stato di carica, più del doppio di quella cautelativa che ci si aspettava inizialmente (3,6 kW). È stata inoltre realizzata una manutenzione straordinaria e uno smontaggio completo dello *stack* al fine di studiare i fenomeni di "aging" dopo un anno di funzionamento. Altri lavori minori sull'impianto sono stati realizzati, come la progettazione e realizzazione di un carico resistivo che permette di scaricare la batteria con correnti massime di 400 A. È stata eseguita l'installazione di diversi dispositivi di sicurezza come microswitches e sensori magnetici, al fine di aumentare l'affidabilità intrinseca dell'impianto e del suo funzionamento e riducendo ulteriormente la probabilità che si verifichi un errore umano nella sua gestione. Sono stati inoltre sviluppati con successo dei sistemi volti alla riduzione dei disturbi elettromagnetici provenienti dagli inverter, schermando il quadro elettrico dove risiedono con una scatola di alluminio e procedendo con una schermatura dei cavi che li collegano alle pompe per la circolazione dell'elettrolita.

Indice

Sommario	iii
1 Introduzione	1
1.1 L'importanza dell'accumulo di energia	1
1.2 Tecnologie per l'accumulo di energia	2
2 Batterie a flusso di Vanadio (VRFB)	3
2.1 Introduzione alla tecnologia VRFB	3
2.2 Reazioni redox	6
2.3 Stack	9
2.3.1 Membrana	10
2.3.2 Elettrodi	11
2.3.3 Piatti bipolari e collettori di corrente	12
2.4 Stima dei costi	12
3 Impianto VRFB dell'Università di Padova	15
3.1 Stack	16
3.2 Sistema di controllo manuale e di sicurezza	17
3.2.1 Circuito idraulico	17
3.2.2 Sensori	19
3.2.3 PLC e <i>microswitches</i>	22
3.3 Sistema di controllo remoto e di acquisizione: LabVIEW	25
3.3.1 Circuito di misura e circuito di potenza	25
3.3.2 Software LabVIEW sviluppato	29
3.3.2.1 Pannello frontale (<i>LabVIEW Front Panel</i>)	31
3.3.2.2 Diagramma a blocchi (<i>LabVIEW Block Diagram</i>)	34
3.3.2.3 <i>Refactoring</i>	37
3.4 Interferenza elettromagnetica	37
3.5 <i>Power Supply</i> e carico resistivo	40

4	Studio sulla determinazione dello stato di carica	43
4.1	Possibile metodologie	43
4.1.1	Equazione teorica della cella a vuoto	43
4.1.2	Spettrofotometria UV-visibile	45
4.1.3	Titolazione potenziometrica	46
4.1.4	Assorbimento della radiazione IR	48
4.1.5	Misura della conduttività delle soluzioni elettrolitiche	49
4.2	Metodologia usata attualmente e risultati	50
4.3	Prospettive e miglioramenti futuri	52
5	Curve di polarizzazione	53
5.1	Metodologia per l'acquisizione	54
5.1.1	Acquisizione tramite il <i>power supply</i>	54
5.1.2	Acquisizione tramite il carico resistivo	55
5.2	Risultati ottenuti	56
6	Manutenzione straordinaria dello stack	63
6.1	Preparazione e spostamento	63
6.2	Apertura dello stack	65
6.3	Studio delle criticità e gli effetti prodotti dell' "aging"	67
6.4	Rimontaggio e chiusura	70
	Conclusioni	75
	Indice delle figure	77
	Nomenclatura	81
	Bibliografia	83

1 Introduzione

La produzione e il consumo di energia elettrica mondiale continua a crescere seguendo la tendenza degli ultimi decenni, con un aumento di circa il 3% annuale e raggiungendo una produzione mondiale di circa 25.000 TWh nel 2016 [1] e [2]. A seguito di questo aumento dei consumi si presenta la problematica dell'inquinamento dei gas serra generati tramite le fonti fossili, ed è appunto per questo motivo che le fonti rinnovabili (RESs, *Renewable Energy Sources*) stanno assumendo un ruolo fondamentale nella produzione di energia mondiale [3]. Nel 2016 le RESs hanno prodotto un 24% dell'energia elettrica a livello mondiale, con paesi come la Norvegia (97,9%), Nuova Zelanda (84%) o Colombia (82%) con percentuali che vanno oltre l'ottanta per cento della sua produzione totale [2]. La potenza mondiale installata nel 2016 di RESs ha raggiunto un valore totale di circa 165 GW, con un incremento mondiale del 50% sulla capacità di impianti fotovoltaici (+74 GW) e un aumento di 52 GW sulla potenza eolica installata [4].

1.1 L'importanza dell'accumulo di energia

Il modello attuale di generazione, trasporto e utilizzo dell'energia elettrica è basato sull'istantaneità tra la produzione e il consumo, cioè l'energia che viene consumata in un generico momento si deve produrre simultaneamente in qualche impianto collegato alla rete e quindi ci deve essere un bilancio a tempo reale tra di loro [5]. Il problema nasce dall'irregolarità inerente le fonti rinnovabili che, a differenza dei suoi predecessori fossili, non presentano una programmabilità né una stabilità di funzionamento in modo continuativo. Queste fonti dipendono dalle condizioni meteorologiche e sono caratterizzate da una produzione intermittente, rendendo impossibile all'operatore di agire sulla generazione. È da questa criticità che l'esigenza di accumulare energia diventa imprescindibile, e realizzarlo nel modo più efficiente e versatile è lo scopo delle nuove tecnologie di stoccaggio.

L'obiettivo principale dell'accumulo d'energia è permetterne lo stoccaggio nei periodi dove la produzione supera la domanda della rete per poi rilasciarla quando la rete ne ha bisogno. Questi sistemi di accumulo devono essere bidirezionali, permettendo quindi sia l'assorbimento sia l'erogazione di energia. Con l'utilizzo di queste nuove tecnologie di accumulo l'integrità della rete si sposta verso il futuro nella distribuzione dell'energia elettrica: le cosiddette *smart grids* o reti intelligenti.

1.2 Tecnologie per l'accumulo di energia

I sistemi di accumulo di energia possono essere divisi in diverse forme, ad esempio in base al loro modo di funzionamento, al loro scopo o alle loro caratteristiche. Una prima divisione interessante è basata sulla natura dell'energia che accumulano, creandosi quattro gruppi principali: meccanica, chimica, elettrochimica ed elettrica. La *Energy Storage Association* divide i sistemi di accumulo di energia (esistenti e in via di sviluppo) in sei gruppi principali: batterie allo stato solido, batterie a flusso, volani (*flywheels*), aria compressa, termiche e idroelettrica (*pumped hydro-power*). Tra queste la tecnologia più usata attualmente è la idroelettrica con una produzione totale pari a 910,3 TWh [1]. Questa tecnologia, però, presenta delle limitazioni che non la rendono una scelta ottimale per collegarla con l'eolico né con il PV, fondamentalmente per la sua bassa velocità di risposta, l'allocazione fisica (necessità di un fiume vicino all'impianto eolico/solare) e il fatto di non essere modulare.

I sistemi elettrochimici (ECES, *Electrochemical Energy Storage*) a loro volta hanno vissuto una rapida evoluzione negli ultimi anni e presentano delle caratteristiche specifiche che permettono di adattarli con la produzione di energia tramite RESs, specificamente quella proveniente dal PV e dall'eolico. Hanno una velocità di risposta molto elevata che permette di far fronte alle oscillazioni della rete, e sono scalabili sia in potenza che in energia [6]. In Figura 1-1 è mostrata la distribuzione della capacità delle diverse tecnologie ECES per l'anno 2016, con più di un 50% della capacità concentrata sulle batterie agli ioni di litio.

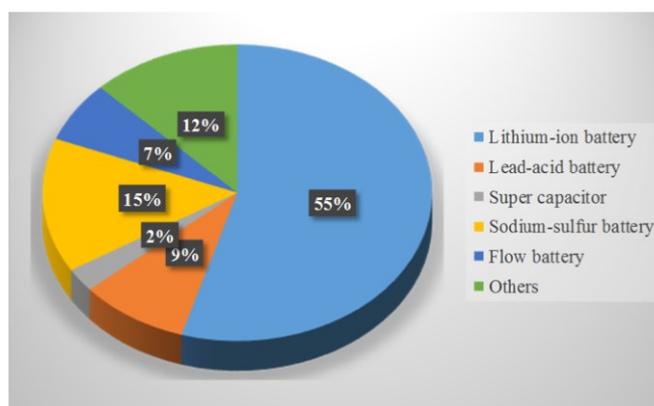


Figura 1-1. Distribuzione delle capacità delle tecnologie di accumulo di energia elettrochimica (ECES) nell'anno 2016 [5]

2 Batterie a flusso di Vanadio (VRFB)

2.1 Introduzione alla tecnologia VRFB

La tecnologia *all-Vanadium* o VRFB (*Vanadium Redox Flow Battery*) fa parte delle tecnologie di batterie a flusso, essendo la più diffusa. È basata sulla reazione di riduzione/ossidazione del vanadio sciolto in una soluzione acquosa di acido solforico. L'utilizzo di un'unica specie come elettrolita in entrambe le semi-celle permette l'eliminazione dei problemi di *cross-contamination* inerenti a questa tecnologia, che si traducono direttamente in una diminuzione dell'efficienza, della capacità e della durata della batteria [7].

Come tutte le altre tecnologie RFB, le batterie a flusso di vanadio presentano una grande flessibilità grazie all'indipendenza tra potenza ed energia, che le rende un sistema di accumulo estremamente versatile e adattabile ai requisiti di ogni singola applicazione. La potenza si può regolare sia con l'area attiva delle celle, attraverso la quale si imposta la corrente di cella, sia con il numero di celle che conformano lo *stack*, le quali permettono di ottenere la tensione desiderata. L'energia a sua volta può essere regolata modificando la concentrazione delle soluzioni elettrolitiche e il volume dei serbatoi che le contengono [6]. Queste caratteristiche rendono la tecnologia VRFB perfettamente scalabile e ottimizzabile.

Il vanadio è un metallo raro e di transizione, usato nella tecnologia delle RFB perché permette di sfruttare i suoi quattro differenti stati di ossidazione. Le soluzioni di vanadio sono però molto corrosive, per cui bisogna evitare il contatto degli elettroliti con le diverse parti metalliche dell'impianto. La progettazione degli strumenti di misura, le tubazioni, le pompe e i serbatoi deve essere realizzata tenendo conto di questo fattore: solitamente si usano materiali plastici come il cloruro di polivinile (PVC) per le tubazioni e i serbatoi e strumenti di misura specificatamente adatti e inerti al contatto diretto con la soluzione di vanadio.

Gli impianti per l'accumulo di energia elettrochimica basati su questa tecnologia sono formati da due serbatoi di stoccaggio che contengono gli elettroliti positivo e negativo; due circuiti idraulici dove si fa fluire la soluzione di vanadio tramite due pompe indipendenti tra di loro; valvole manuali e/o automatizzate che permettono il controllo del circuito; diversi sistemi di sensorizzazione, acquisto di dati e misura; e per ultimo la cella o lo *stack*, parte più importante del sistema dove si produce la reazione di ossidazione-riduzione degli elettroliti.

In Figura 2-1 può essere osservato uno schema di funzionamento di una batteria a flusso di vanadio formato per semplicità da un'unica cella. Il vanadio è spinto tramite le pompe dai

serbatoi, positivo e negativo, sinistra e destra rispettivamente, alla cella dove si produce la reazione chimica. Questa cella è formata da due semi-celle separate da una membrana attraverso la quale passano gli ioni di idrogeno; e per mezzo di un circuito apposito per la circolazione degli elettroni si caricano o scaricano le soluzioni tramite l'apporto o l'asporto di potenza. Nello schema sono presenti anche i sistemi di controllo della potenza e dell'energia, indicati come MS o *Management System*, necessari per garantire un corretto funzionamento dell'impianto; e i sistemi d'elettronica di potenza che permettono l'interconnessione di esso con la rete e col sistema di *Power Supply* o alimentatore.

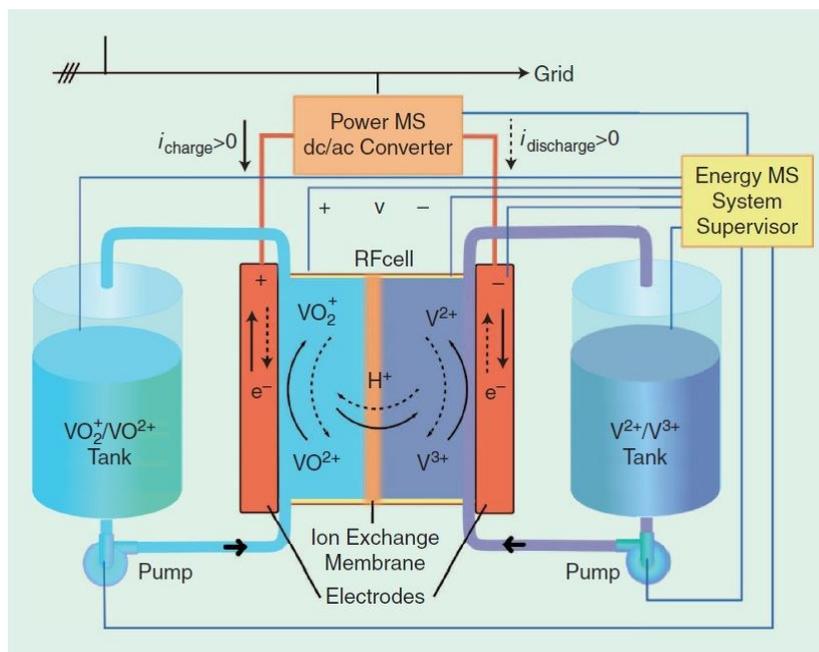


Figura 2-1. Schema dei componenti e del funzionamento di un impianto VRFB formato da una singola cella [6]

Oltre alla loro versatilità, le batterie a flusso di vanadio presentano una serie di vantaggi che la rendono una scelta ottima per l'accumulo di energia. Innanzitutto, i loro effetti ambientali o *carbon footprint* sono quasi nulli perché sono impianti che generano zero emissioni e la manutenzione che richiedono è minima o inesistente [8]. Teoricamente tale tecnologia ha una vita infinita poiché tutti i processi elettrochimici che accadono al suo interno sono completamente reversibili e qualsiasi perdita di capacità può essere facilmente ricondotta allo stato iniziale mescolando le soluzioni. Nonostante ciò, la vita utile effettiva viene definita dai diversi componenti che formano lo *stack*, essendo di solito la degradazione della membrana l'elemento critico [9]. Lo stoccaggio delle soluzioni non richiede procedure o precauzioni speciali legate alla sicurezza o alla salute, potendo essere accumulate in semplici serbatoi realizzati con materiali plastici economici come il PVC o il polietilene

L'utilizzazione presenta anche una elevata versatilità e flessibilità. Non presenta problematiche di scarica profonda e può essere sopraccaricata per brevi periodi. Essendo i due elettroliti contenuti in due serbatoi fisicamente separati, le perdite per l'autoscarica sono molto contenute, e non presenta problemi di degradazione delle specie né delle celle in caso resti per tempi lunghi completamente scaricata [10]. Si riesce ad allungare la vita dell'elettrolita quasi all'infinito realizzando semplici procedure di ricircolo periodico, sempre che il circuito non presenti perdite e si operi dentro i limiti di sicurezza riguardo alla temperatura per evitare l'apparizione dei precipitati di vanadio.

I tempi di risposta di queste batterie sono dell'ordine di millisecondi, e una volta scaricate completamente possono essere ricaricate quasi istantaneamente realizzando uno scambio delle soluzioni con altre caricate precedentemente. Queste caratteristiche le rendono perfette per un'ampia gamma di applicazioni, dal *Power Quality* ai servizi di gestione dell'energia [10].

Il principale problema che presenta questa tecnologia è la sua bassa densità sia di potenza che energetica. Con valori di solo 100 W/kg nello *stack* e 25 Wh/kg nelle soluzioni dista troppo dalle altre tecnologie di accumulo con cui deve competere, come ad esempio le batterie al litio che presentano valori di densità di potenza e di energia rispettivamente di 300 W/kg e 200 Wh/kg. Questa ridotta densità non è un problema nelle applicazioni stazionarie quando si dispone di spazio in abbondanza per posizionare lo *stack* e specialmente i serbatoi, ma diventa un grande ostacolo nelle applicazioni non stazionarie [6].

Altri problemi che questa tecnologia presenta sono l'apparizione di precipitati solidi nelle soluzioni in funzione della temperatura e della concentrazione, quando si va oltre i limiti di solubilità delle diverse specie di vanadio [7]. L'apparizione di questi precipitati fa calare le prestazioni dell'impianto, perciò si deve realizzare un adeguato sistema di controllo delle temperature. Questi elettroliti sono sommessi alle correnti di shunt attraverso i canali di distribuzione a causa della loro conduttività, e la creazione di gradienti all'interno dello *stack* genera un'elevata corrente di cella. Questi due fattori fanno calare ancora di più le prestazioni della batteria [10]. Con un progetto ottimizzato dello *stack* le perdite dovute alle correnti di shunt e alla potenza di pompaggio possono essere ridotte fino al 3% del valore totale di energia prodotta [9]. Come sarà esposto in seguito le soluzioni devono trovarsi in un'atmosfera inerte di azoto per evitare che il vanadio V(II) reagisca con l'ossigeno presente nell'atmosfera. Un'altra problematica che presenta la tecnologia VRFB (come tutte le RFB) è il *crossover*, cioè l'attraversamento della membrana da parte delle due soluzioni dentro lo *stack*. Anche se in questa tecnologia si evita completamente il problema della contaminazione delle soluzioni

(*cross-contamination*) perché entrambe sono basate sul vanadio e possono essere completamente rigenerate; il fatto di avere un elettrolita che passa dal circuito positivo al negativo e viceversa fa calare l'efficienza globale di carica/scarica (*round trip efficiency*) [11].

2.2 Reazioni redox

L'elettrolita usata in questa tecnologia è formata da ioni di vanadio, ottenuti tramite vanadilsolfato (VOSO_4) – o ossido di vanadio (V_2O_5) – sciolto in una soluzione acquosa di acido solforico (H_2SO_4). Le molarità delle soluzioni possono variare tra 1,5-2 M per il vanadio e tra 2-5 M per l'acido solforico [6]. L'utilizzo del vanadio come unico elemento è possibile grazie ai suoi quattro diversi stati di ossidazione che presentano un potenziale elettrico sufficientemente elevato per creare una tensione nelle semi-celle [9]. La scelta dell'acido solforico deriva dall'elevata solubilità degli ioni vanadio, della sua reversibilità per le coppie redox che si formano e della creazione di ossigeno come sottoprodotto nella sovraccarica, che è un gas completamente innocuo e socialmente accettabile in confronto al gas cloridrico che si formerebbe se si utilizzasse l'acido cloridrico (HCl) [7].

Le diverse specie di vanadio presenti negli elettroliti e le loro caratteristiche principali sono riassunte in Tabella 2-1.

SPECIE	NOME DI RIFERIMENTO	STATO DI OSSIDAZIONE	ELETTRODI	COLORE
V^{2+}	V(II)	Bivalente	Negativo	Viola
V^{3+}	V(III)	Trivalente	Negativo	Verde
VO^{2+}	V(IV)	Tetravalente	Positivo	Blu
VO_2^+	V(V)	Pentavalente	Positivo	Giallo

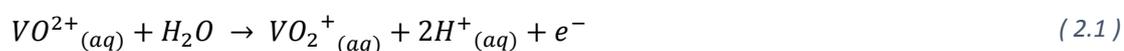
Tabella 2-1. Riassunto delle diverse specie di vanadio e le sue caratteristiche principali

Come già menzionato prima, una delle criticità nell'elettrolita è l'apparizione di precipitati che fanno calare l'efficienza e limitano la densità energetica tramite la concentrazione delle specie attive. La solubilità del vanadio dipende dal suo stato di ossidazione, dalla concentrazione dell'acido solforico e dalla temperatura alla quale si trova la soluzione, essendo, quella dell'elettrolita positivo, la più limitante quando si iniziano a formare precipitati in forma di V_2O_5 [7]. Per una concentrazione di vanadio a 2 M e di 5 M per l'acido solforico, valori di lavoro abbastanza abituali, si osserva una precipitazione delle specie V(II), V(III) e V(IV) sotto i 10°C; e un comportamento instabile del V(V) sopra i 40°C. Anche se di solito le concentrazioni di

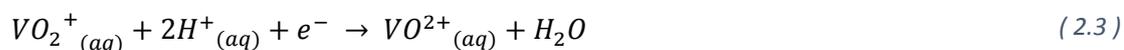
vanadio e di acido solforico sono minori, i *range* di temperatura di lavoro si fissano tra 10 e 40°C. Esistono diversi studi e linee di indagine per aumentare questo intervallo e aumentare anche la concentrazione di vanadio negli elettroliti, riuscendo ad aumentare così la sua densità energetica [12] e [13].

Durante la carica e scarica degli elettroliti si producono reazioni elettrochimiche di ossido-riduzione delle diverse specie del vanadio. Nell'elettrodo positivo durante la carica il V(IV) si ossida a V(V), mentre nell'elettrodo negativo il V(III) si riduce a V(II). Quando l'operazione che si sta realizzando è la scarica la reazione elettrochimica è l'inversa, cioè il V(V) si riduce a V(IV) nel positivo e il V(II) si ossida a V(III) nel negativo.

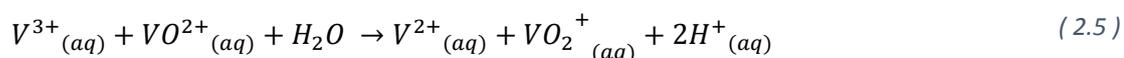
Le reazioni durante la carica della batteria sono descritte in (2.1) e (2.2) rispettivamente per l'elettrolita positivo e negativo.



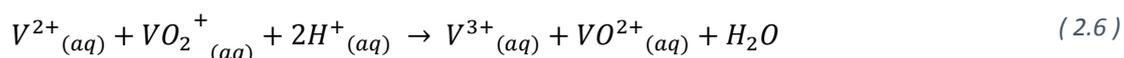
Le reazioni per la scarica della batteria sono descritte in (2.3) e (2.4) rispettivamente per l'elettrolita positivo e negativo.



La reazione globale che avviene all'interno di ogni singola cella dello *stack* durante la carica è espressa in (2.5).



La reazione globale durante la scarica all'interno di ogni singola cella è espressa in (2.6).



Per mantenere la neutralità elettrica degli elettroliti, gli ioni di idrogeno $2H^+$ si muovono attraversando la membrana che separa le due semi-celle dalla parte positiva alla negativa nella carica e all'inverso durante la scarica. Al suo tempo, gli elettroni che si creano nella semi-reazione di riduzione (elettrolita negativo in carica ed elettrolita positivo in scarica) sono

assorbiti degli elettrodi di lavoro e fatti circolare attraverso il sistema elettrico per assorbire potenza del generatore/rete o cederne al carico/rete.

Idealmente, se la batteria fosse completamente carica l'unica specie attiva nell'elettrolita positivo dovrebbe essere il V(V) e il V(II) nel negativo; invece se questa fosse completamente scarica le uniche specie sarebbero il V(IV) e il V(III) rispettivamente nell'elettrolita positivo e negativo. In prima approssimazione si può individuare lo stato di carica della batteria tramite i colori che presentano i diversi stati di ossidazione del vanadio per semplice osservazione, descritti in Tabella 2-1.

Ogni coppia riduzione-ossidazione presenta un potenziale standard di riduzione diverso, tramite il quale si ottiene una tensione di cella chiamata forza elettromotrice (*emf, electromotive force*), che in condizioni standard è pari a 1,259 V (1 bar di pressione e una temperatura di 25 °C).

$$E_c^0 = 1,004 V \quad (2.7)$$

$$E_a^0 = -0,255 V \quad (2.8)$$

$$E^0 = E_c^0 - E_a^0 = 1,259 V \quad (2.9)$$

In (2.7) e (2.8) si può osservare il potenziale standard di riduzione dell'elettrolita positivo, formato da V(IV) e V(V), e quello dell'elettrolita negativo, contenendo V(II) e V(III). La forza elettromotrice in condizioni standard si ottiene tramite la combinazione di entrambe quando una si riduce e l'altra si ossida, ipotizzando una concentrazione delle specie nella semi-cella positiva e in quella negativa equilibrata (2.9). Idealmente, l'andamento dello stato di carica o SoC (*State of Charge*) varia linearmente con la concentrazione delle specie, trascurando gli effetti di *crossover*. Questo andamento è descritto dall'equazione (2.10). La determinazione dello SoC per un impianto VRFB sarà approfondito in §4.

$$\frac{[V(V)]}{[V(IV)] + [V(V)]} = \frac{[V(II)]}{[V(III)] + [V(II)]} = SOC \quad (2.10)$$

Dall'osservazione dei valori dei potenziali standard di riduzione, specificamente di quello dell'elettrolita negativa (2.8), si può notare la necessità di un'atmosfera inerte per essa. Il suo potenziale è minore di quello dell'idrogeno presente nell'atmosfera, con valore pari a 0 V: ciò significa che in presenza di idrogeno l'elettrolita negativa reagirebbe con esso ossidandosi da V(II) a V(III) e perdendo così l'energia accumulata, creando anche uno sbilanciamento delle specie attive tra elettrolita positivo e negativo.

2.3 Stack

Lo *stack* è la parte principale degli impianti VRFB poiché è dove avvengono le reazioni redox e di conseguenza dove avviene la conversione elettrochimica. La tensione desiderata dall'impianto si ottiene collocando in serie un insieme di celle, mentre la corrente si dimensiona tramite l'area attiva della singola cella. Ogni cella è formata a sua volta da una membrana attraversata dal flusso di ioni di idrogeno e collocata in mezzo a due feltri di solito in carbonio (si possono anche usare tecnologie al metallo) che fanno da elettrodi, un piatto bipolare in ogni lato con dei canalini per la circolazione dei fluidi di soluzione e infine i collettori di corrente di ogni singola cella solitamente di grafite, contenuti dentro dei piatti. In Figura 2-2 (a) possono essere osservati tutti i componenti che formano una singola cella. Per completare la configurazione dello *stack* si usano due piatti diversi dagli altri, chiamati testata anteriore e posteriore e che servono a chiuderlo attraverso l'utilizzo di sbarre filettate. Quando lo si chiude, lo *stack* è compresso e sommerso a grandi sforzi di compressione per evitare che ci siano delle perdite di soluzione tra le diverse celle e i piatti. Questo argomento sarà esposto e trattato più avanti nello sviluppo della tesi, in §6.4. L'ultimo elemento funzionale dello *stack*, oltre i possibili sistemi di misura, acquisizione e sicurezza presenti in funzione dell'impiantistica di ogni singolo sistema, sono i collettori di corrente esterni che permettono di collegare il circuito elettrico esterno. La Figura 2-2 (b) mostra un disegno di uno *stack* generico assemblato, con le due testate in colore blue e le sbarre filettate che lo chiudono.

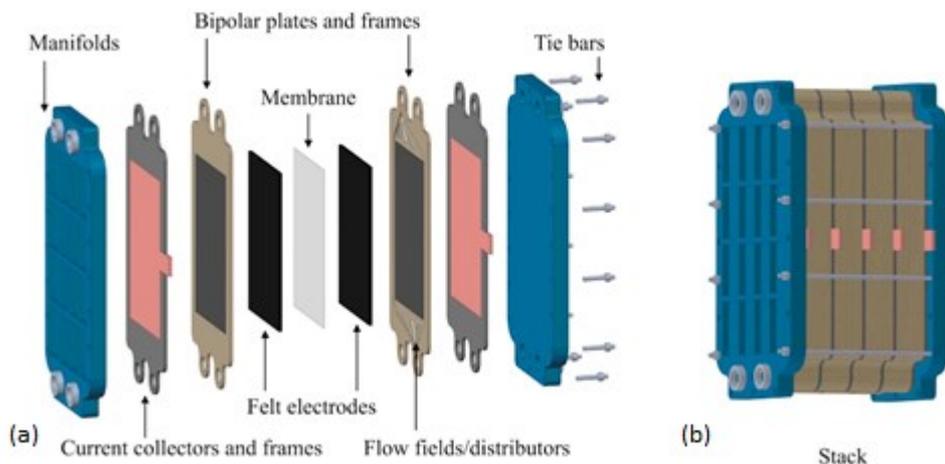


Figura 2-2. Estrusione di una singola cella (a) e disegno di uno stack assemblato (b) [14]

Oltre ai suoi modi di funzionamento interno, gli *stack* possono caratterizzarsi e dividersi in funzione dell'alimentazione che usano, esistendone due grandi gruppi. La tipologia più usata è l'alimentazione in parallelo (*parallel feeding*), in cui le tubazioni esterne o i collettori interni

alimentano simultaneamente tutte le celle dello *stack*. Con questa configurazione si ha una portata volumetrica circa uguale in tutte le celle della batteria e si riduce enormemente l'energia di pompaggio e le perdite di pressione poiché l'elettrolita deve solamente attraversare una cella. Lo stato di carica di ogni singola cella è uguale allo SoC dell'elettrolita contenuto nei serbatoi, quindi non è necessaria un'equalizzazione delle celle [9] e [14]. La controparte di questa configurazione è la creazione di correnti di shunt dovute alla circolazione dell'elettrolita dentro una canalizzazione comune a potenziale diverso. La creazione di queste correnti di shunt dipende dalla temperatura e dalla diversa conduttività in funzione della concentrazione delle specie, essendo quindi variabili in funzione dello SoC e portando ad una perdita di efficienza importante dovuta alla conduttività ionica delle soluzioni. L'altra configurazione possibile è l'alimentazione in serie (*series feeding*), in cui l'elettrolita alimenta una cella dopo l'altra successivamente. Con questa configurazione teoricamente si evita la creazione delle appena menzionate correnti di shunt grazie all'assenza di una tubazione idraulica comune; tuttavia aumentano drasticamente le perdite di pressione e l'energia richiesta per le pompe a causa della circolazione della soluzione attraverso tutte le celle dello *stack* e non attraverso solamente una. Oltre a ciò, l'elettrolita varia il suo SoC ad ogni singolo passaggio e non è più lo stesso di quello delle soluzioni nei serbatoi, quindi la sua misurazione diventa molto più difficile [14].

2.3.1 Membrana

La membrana è una parte di estrema importanza per il corretto funzionamento dello *stack* in particolare e dell'impianto in generale. Le membrane devono permettere che gli ioni di idrogeno le attraversino per sostenere la reazione redox, essendo allo stesso tempo il meno permeabile possibile agli ioni del vanadio per evitare il cosiddetto *crossover*. Questo tipo di membrane vengono chiamate membrane cationiche o a scambio di protoni. La rottura di queste membrane produrrebbe il mescolamento dell'elettrolita positivo con il negativo nella stessa cella, facendole reagire tra di loro e producendone effettivamente una scarica che però sarebbe tutta tradotta in forma di calore e non di energia elettrica [8].

Le caratteristiche che deve avere una membrana sono una bassa resistività ohmica per minimizzare le perdite ohmiche, bassa permeabilità ionica rispetto al vanadio per fare calare l'efficienza coulombica il minimo possibile e una elevata stabilità all'ione di V(V) altamente ossidante presente nella semi-cella positiva ad elevati stati di carica [9]. Attualmente le membrane più usate sono del tipo perfluorate (*perfluorinated*), specificamente quelle a Nafion™ (del tipo *perfluorocarbon membrane*) che presentano una eccellente stabilità sia chimica che meccanica. Il problema di queste membrane ricade nel suo elevato costo, potendo

raggiungere una percentuale del 40% sul prezzo totale dello *stack* [14]. È esattamente per questo motivo che numerosi studi si stanno concentrando sull'uso di tecnologie alternative, come ad esempio le membrane non-fluorinate (*non-fluorinated membranes*) o le membrane perfluorurate modificate (*modified perfluorinated membranes*), che presentano costi più ridotti.

2.3.2 Elettrodi

L'elettrodo è il posto fisico dove avviene la reazione redox all'interno di ogni singola cella. Esistono due tipologie diverse di elettrodi a seconda il loro modo di funzionamento: gli elettrodi a *flow-by* e gli elettrodi a *flow-through*. Nella configurazione *flow-by* il flusso di corrente è perpendicolare al flusso dell'elettrolita, presentando vantaggi tecnici sia a livello d'uso sia a livello economico. Questa configurazione permette di aumentare la superficie dell'area attiva e favorisce il trasporto di massa: è proprio grazie a queste caratteristiche che è la configurazione più usata nelle VRFB. Al contrario, la configurazione *flow-through* è utilizzabile solamente tramite l'impiego d'elettrodi porosi poiché corrente ed elettrolita scorrono parallelamente. Presentano una superficie minore, limitando così il trasporto di massa e producendo elevate densità di corrente locale nella superficie. In entrambe le configurazioni, dato che vengono usati elettrodi porosi, questi devono essere compressi tra piatti bipolari e membrane al fine di assicurare un'elevata conduttività elettrica ed evitare che rimanga spazio vuoto tra membrana e piatto [14].

Le caratteristiche ottimali degli elettrodi per questa tecnologia sono un'elevata area attiva; una bassa resistività elettrica per ridurre le perdite ohmiche e mantenere uniforme il potenziale e la distribuzione di corrente; una buona stabilità chimica e resistenza all'ossidazione dovuta all'elevata corrosività degli ioni di vanadio, specialmente il V(V); la capacità di poter operare ad elevata densità di corrente, di solito al di sotto di 500 mA/cm²; e una adeguata resistenza meccanica e modulo elastico. Oltre queste caratteristiche fisico-elettrico-chimiche, gli elettrodi devono avere un costo ragionevole e devono essere adatti a operazione cicliche, presentando una vita lunga per non limitare la vita dello *stack* [14].

La tecnologia più impiegata attualmente riguardo gli elettrodi usati nelle VRFB è la tecnologia al carbonio o *carbon-based*, grazie alla sua elevata stabilità chimica, alle proprietà elettriche che presenta e al suo ragionevole costo. I feltri porosi al carbonio sono i più usati, permettendo lo scorrimento del flusso d'elettrolita attraverso una matrice solida porosa attiva elettrochimicamente. Questi feltri però devono essere completamente uniformi per garantire una lunga vita dell'impianto. Quando le condizioni di operazione sono correttamente controllate, questi non si degradano e la loro vita utile diventa molto lunga [7].

L'altra tecnologia studiata in questo campo sono gli elettrodi metallici, nei quali sono stati riscontrati numerosi problemi a causa della loro incompatibilità con l'elettrolita e le coppie redox. La sua ossidazione o dissoluzione nell'elettrolita può generare reazioni irreversibili, facendo calare sia l'efficienza sia la vita dell'impianto. Oltre a ciò, gli elettrodi metallici sono più costosi e pesanti di quelli basati sul carbonio [14].

2.3.3 Piatti bipolari e collettori di corrente

I piatti bipolari sono i componenti a diretto contatto con gli elettrodi, hanno l'importante funzione di alimentare gli stessi tramite i canalini di alimentazione (*flow channels*). Essi sono costituiti da due semi-piatti plastici che fungono da *flow frame*, e un *graphite bipolar plate* sigillato tra di essi con del silicone acetico. I *bipolar plate* sono costituiti da una miscela di fiocchi di grafite e resina fenolica in opportuna concentrazione in modo da garantire una buona resistenza meccanica (data dal legante) e al contempo bassi valori di resistività elettrica [9]. Questi elementi sono chimicamente inerti all'elettrolita e rappresentano i collettori di corrente all'interno di ogni cella, necessari per far avvenire e sostenere in essa la reazione di ossidoriduzione tramite il flusso di elettroni. Questo flusso netto di elettroni fra le celle crea l'energia elettrica che viene raccolta nei collettori di corrente esterni.

2.4 Stima dei costi

Realizzare una stima del costo di uno *stack* o di un impianto VRFB non è né banale né semplice ed è per questo motivo che svariati studi sono stati realizzati sull'argomento [15], [16] e [17], tra altri. Questi studi presentano diversi approcci alla problematica appena esposta, sia realizzando un'analisi completa dell'impianto con tutti i suoi costi associati dalla costruzione fino allo smaltimento; sia attraverso confronti con altre tecnologie esistenti oppure basandosi unicamente sui costi di tutti i diversi materiali.

In [17] si realizza un modello economico completo sul costo per sviluppare un intero impianto con uno *stack* di 250 kW, ipotizzando diversi scenari e costi di produzione e basandosi sulla separazione tra i costi associati alla potenza e quelli associati all'energia. I risultati più rilevanti sono riassunti in seguito, divisi tra i costi relativi al subsistema di potenza (Tabella 2-2) e i costi relativi a quello di energia (Tabella 2-3), così come un confronto tra i costi di costruzione dello *stack* in funzione della membrana usata, che attualmente comprende circa il 40% del costo dello *stack* (Figura 2-3).

COMPONENT	MATERIAL	THICKNESS	SPECIFIC COST	UNIT
MEMBRANE	Nafion™	183 μm	400	€ m ⁻²
MEMBRANE	SPEEK	100 μm	60	€ m ⁻²
ELECTRODE	Carbon felt	5 mm	60	€ m ⁻²
BIPOLAR PLATE	PPG86	7 mm	200	€ m ⁻²
CURRENT COLLECTOR	Copper	20 mm	3000	€ per unit
CELL FRAME AND GASKETS	PVC, FKM		200	€ per unit
STACK FRAME			25000	€ per unit
STACK ASSEMBLY			26450	€ per unit
CONVERTER			100000	€ MW ⁻¹
CABLING			4000	€ MW ⁻¹
PCS			50000	€ per system
			+ 10000	€ MW ⁻¹

Tabella 2-2. Parametri dei costi del subsistema di potenza [17]

COMPONENT	MATERIAL	SPECIFIC COST	UNIT
ELECTROLYTE	Vanadium	4500	€ m ⁻³
TANKS	Steel, PE	300	€ m ⁻³
CENTRIFUGAL PUMPS	Steel, PE	10-64	€ (m ³ h ⁻¹) ⁻¹
PLATE HEAT EXCHANGERS	Steel, PE	180-400	€ m ⁻²
PIPELINES AND FITTINGS	Steel, PTFE	600	€ m ⁻¹
ASSEMBLY		20% of total investment	

Tabella 2-3. Parametri dei costi del subsistema di energia [17]

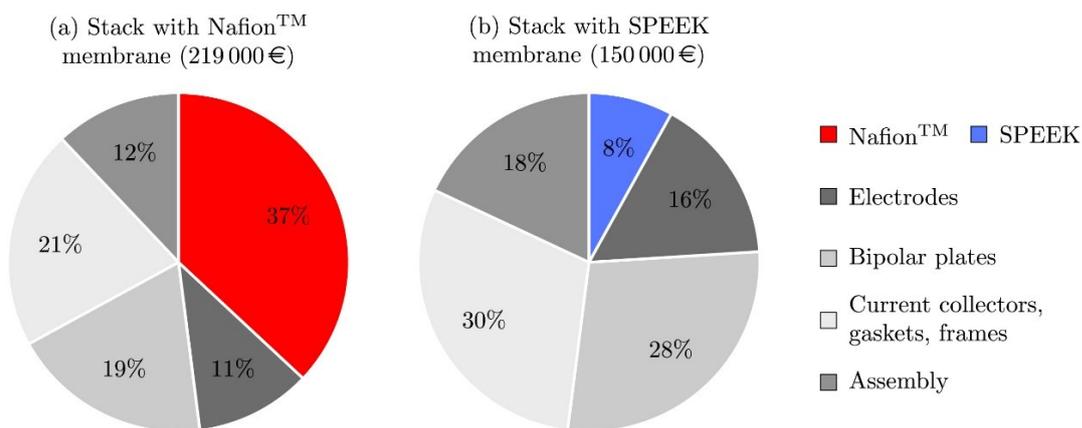


Figura 2-3. Struttura dei costi di uno stack VRFB di 250 kW con membrana di Nafion™ (a) e con membrana SPEEK (b) [17]

In [15] è stata realizzata una stima sulla ripartizione dei costi di un impianto VRFB, relativamente all'anno base 2014, ipotizzando una produzione annua di 20.000 stack all'anno e quindi assumendo una discesa dei prezzi di tutti i materiali che lo formano. Questo studio tiene conto di tutti i costi relativi ai materiali e del funzionamento di un impianto VRFB, eccetto i costi di installazioni dell'impianto. Questa ripartizione dei costi può essere osservata in Figura 2-4, in relazione a un kWh.

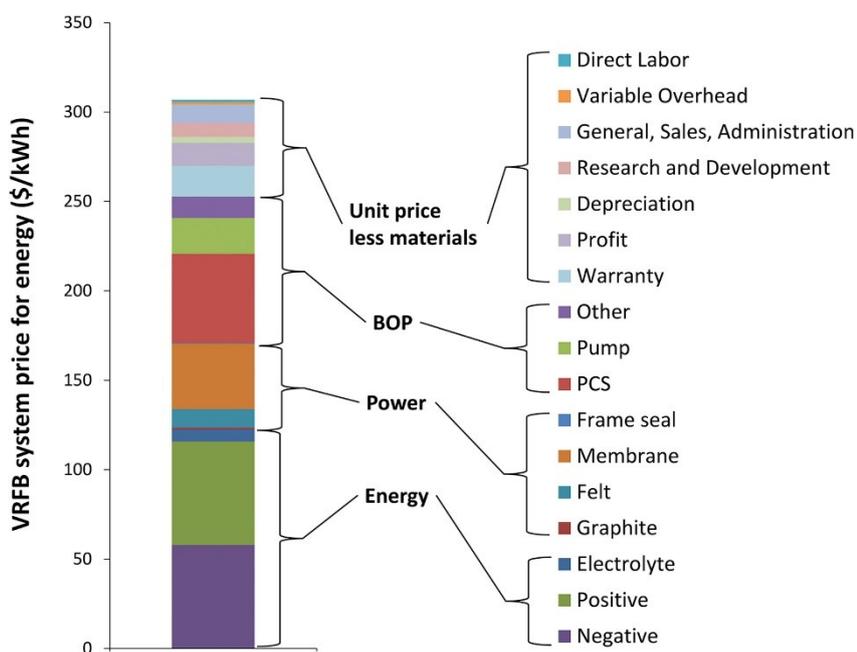


Figura 2-4. Ripartizione dei costi di un impianto VRFB [15]

3 Impianto VRFB dell'Università di Padova

Il lavoro di tesi è stato svolto nel Laboratorio di Energy Storage del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università di Padova, e costituisce parte del progetto VRFB-IS EXPERIMENT, *Vanadium Redox Flow Battery – Industrial Scale Experiment*. Tra gli scopi di questo progetto ci sono lo sviluppo e l'ottimizzazione di un prototipo di impianto VRFB di scala industriale. L'impianto è completamente monitorato tramite l'acquisizione dei vari parametri in tempo reale per permettere sia la realizzazione dei diversi studi e investigazioni sia per garantire l'operatività dello stesso in modo sicuro. Essendo un impianto di taglia industriale i lavori sviluppati riescono a coinvolgere molti aspetti non studiabili sui piccoli prototipi mono-cella di altri gruppi di ricerca, permettendo di ottenere dei risultati reali e applicabili a futuri impianti per l'accumulo d'energia elettrica su grande scala, chiara prospettiva della tecnologia VRFB. L'impianto è formato dallo *stack* e tutti i suoi componenti ausiliari, come tubazioni, valvole, serbatoi, etc.; i diversi strumenti di acquisizione di dati, come i misuratori di portata o le diverse termoresistenze; un computer dedicato con un software specifico sviluppato in ambiente LabVIEW per il controllo e monitoraggio di tutte le varie variabili di processo; un *power supply* e un carico resistivo per permettere la carica e la scarica della batteria.

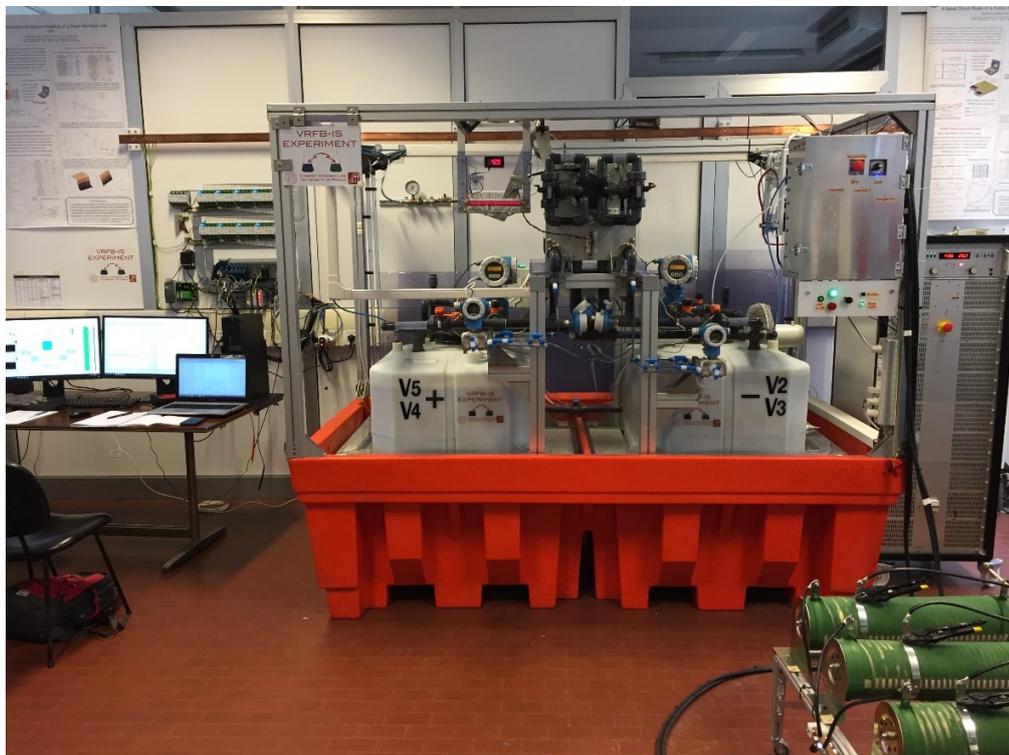


Figura 3-1. Immagine del laboratorio di Energy Storage dell'Università di Padova

3.1 Stack

Lo *stack* usato nel laboratorio è composto da 40 celle collegate elettricamente in serie e alimentate con le soluzioni in parallelo. La potenza dichiarata dal produttore è di 3,6 kW e l'energia accumulabile di 25 kWh, lavorando a una corrente massima di 72 A e ad un *range* di tensione compreso tra 40 e 60 V. Questi dati di targa sono stati ampiamente superati, come si spiegherà in seguito, raggiungendo correnti di picco durante la scarica vicino ai 400 A e una potenza massima di quasi 9 kW. Ogni cella presenta un'area attiva di 600 cm². L'elettrolita usato è una soluzione acquosa di acido solforico 4,5 M nella quale i sali di vanadio sono stati disciolti con una molarità 1,6 M. Entrambi gli elettroliti hanno volume esattamente uguale, e sono contenuti in due serbatoi di 550 L l'uno, creando un volume di stoccaggio totale di 1100 litri. In Tabella 3-1 sono riassunte le principali caratteristiche dello *stack*.

CARATTERISTICA	VALORE	UNITÀ DI MISURA
POTENZA DICHIARATA	3,6	kW
ENERGIA DICHIARATA	25	kWh
CORRENTE DICHIARATA	72	A
RANGE TENSIONE	40-60	V
NUMERO CELLE	40	-
AREA ATTIVA TOTALE	600	cm ²
MOLARITÀ ACIDO SOLFORICO	4,5	M
MOLARITÀ SALI VANADIO	1,6	M
VOLUME STOCCAGGIO	1100 (550x2)	L

Tabella 3-1. Riassunto delle caratteristiche principali dello *stack* VRFB del laboratorio di ES

Ogni cella è formata da un piatto bipolare di polipropilene (PP) con un collettore di corrente in grafite, un feltro di carbonio attivo, una membrana di NafionTM 212, un altro feltro di carbonio attivo e per ultimo un altro piatto bipolare con collettore di grafite. I piatti bipolari sono interposti tra una cella e la successiva, con tra di loro l'unione di feltro-membrana-feltro creando così la configurazione desiderata di *stack* in serie. All'inizio e alla fine ci sono la testa anteriore e posteriore rispettivamente, che permettono di chiudere e pressare lo *stack* per evitare perdite di elettrolita. Attaccati ognuno alle testate ci sono i collettori di corrente esterni, che

permettono di chiudere il circuito elettrico e rendere possibile lo stoccaggio di energia elettrochimica.

All'esterno dello *stack*, attaccato alla testata anteriore è installata una piccola cella indipendente e isolata elettricamente nella quale circola lo stesso elettrolita che alimenta lo *stack*. Da questa cella si può misurare l'OCV dell'elettrolita, che come introdotto in §2.2 permette di risalire allo stato di carica dell'impianto.

3.2 Sistema di controllo manuale e di sicurezza

Il sistema di controllo manuale e di sicurezza consiste in un insieme di valvole che permettono di intercettare opportunamente il flusso di elettrolita del circuito idraulico e dello *stack*, i diversi sensori distribuiti in tutto l'impianto e un PLC che autonomamente permette l'avvio dell'impianto se si verificano tutte le condizioni di sicurezza previamente impostate.

3.2.1 Circuito idraulico

Il circuito idraulico è formato da tutte le tubazioni che permettono la circolazione delle soluzioni dentro l'impianto, due pompe che fanno circolare la soluzione e tutte le valvole di controllo e sicurezza. Come già detto prima, le soluzioni di vanadio sono altamente corrosive quindi bisogna evitare o minimizzare il contatto di qualsiasi parte metallica con la soluzione per evitarne la degradazione. A questo scopo tutte le tubazioni, valvole e le sue connessioni sono realizzate in materiali plastici (cloruro di polivinile o PVC).

In Figura 3-2 è rappresentato il diagramma P&ID (*Piping and Instrumentation Diagram*) dove si possono osservare i percorsi effettuati dagli elettroliti. Nel modo di funzionamento normale, disegnato in linea continua di colore giallo per l'elettrolita positivo e viola per quello negativo, le soluzioni sono aspirate dal fondo dei serbatoi dalle due pompe centrifughe e mandate all'interno dello *stack* attraverso i due bocchettoni d'ingresso frontali. Una volta dentro attraversano le semi-celle reagendo elettricamente l'una con l'altra attraverso la membrana e il collettore di corrente in grafite, senza che le due soluzioni entrino in contatto (trascurando i fenomeni di *crossover*). Dopo aver attraversato le semi-celle arrivano alle valvole a tre vie installate nella parte frontale superiore della testata ed escono dai bocchettoni d'uscita inferiori ritornando poi ai serbatoi, dove sono scaricate nella parte superiore. Aspirando dal fondo e scaricando nella superficie si ottiene il mescolamento dei fluidi all'interno dei serbatoi e si evitando problemi di stratificazione.

Oltre al funzionamento normale ci sono altre configurazioni di lavoro dove ognuna risponde a una necessità diversa. Innanzitutto nella parte inferiore del diagramma si può osservare una valvola di *by-pass* che serve a mettere in connessione entrambi i serbatoi. Anche se questo sistema non risente della *cross-contamination*, il fenomeno di *crossover* tra elettrolita positivo e negativo fa diminuire l'efficienza del sistema. Tramite il mescolamento dei due elettroliti si riesce a rigenerare la capacità della batteria in maniera economica, facile ed efficace [18].

Per il controllo manuale dell'impianto ci sono diverse valvole distribuite lungo il circuito idraulico. Queste valvole servono a modificare il percorso delle soluzioni all'interno delle tubazioni: permettono di far ricircolare gli elettroliti nel loro stesso circuito senza attraversare lo *stack* e permettono di isolare lo *stack* nel caso debba rimanere vuoto.

Oltre le valvole appena descritte sono presenti due valvole a tre vie nella parte frontale superiore dello *stack* che permettono di modificare il percorso delle soluzioni, inviando l'elettrolita positivo proveniente dal serbatoio positivo e da quello negativo mandando l'elettrolita negativo dal serbatoio negativo al positivo. Questa configurazione è disegnata in linea tratteggiata all'interno dello *stack* in Figura 3-2.

Le linee verdi e tratteggiate rappresentano il sistema di misura per la perdita di carico all'interno dello *stack*, cioè la *pressure line* situata tra ingresso e uscita dello *stack* per ognuna delle soluzioni. Le linee blu sono le linee di azoto collegate ai due manometri, uno per ogni serbatoio, ed hanno quattro funzioni: permettere la visualizzazione della pressione nei serbatoi, scaricare all'esterno prima che possa accadere un qualunque danno nell'impianto in caso i serbatoi vadano in sovrappressione, raccogliere eventuali gas secondari formati durante il funzionamento della batteria ed evitare l'ossidazione del V(II).

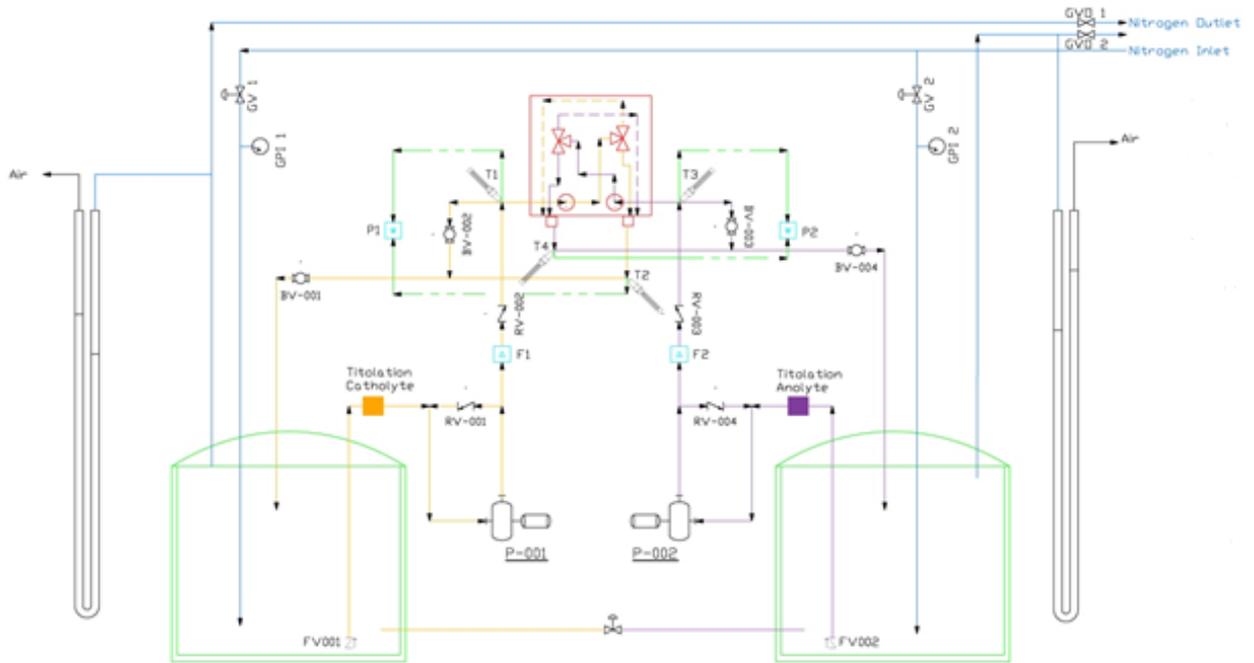


Figura 3-2. Schema P&ID dell'impianto del laboratorio VRFB-IS

3.2.2 Sensori

Gli strumenti di misura e i diversi sensori di cui è dotato questo impianto sono descritti di seguito. Tutte le tensioni sono riferite a una sbarra equipotenziale di rame installata appositamente per evitare i disturbi e le anomalie riscontrate nelle connessioni a terra del laboratorio.

- Misuratori di portata volumetrica: I misuratori di portata volumetrica usati sono Proline Promag 50 Endress+Houser. Ce ne sono due installati nell'impianto: uno per l'elettrolita positivo e un altro per il negativo. Entrambi sono situati a valle delle pompe e a monte dello *stack*, e servono per misurare la portata volumetrica degli elettroliti. Questi misuratori danno in uscita un segnale in corrente compreso tra 4 e 20 mA proporzionale alla portata, essendo 4 mA una portata nulla e 20 mA una portata massima misurabile di 60 litri al minuto. Sono collegati tramite un cavo schermato al compactDAQ, specificamente al modulo NI 9207 che permette di effettuare l'acquisizione sia in tensione che in corrente. Questi strumenti hanno un'alimentazione dedicata diversa da quella di misura. In Figura 3-3 si può osservare in dettaglio uno dei misuratori installati nell'impianto del laboratorio.

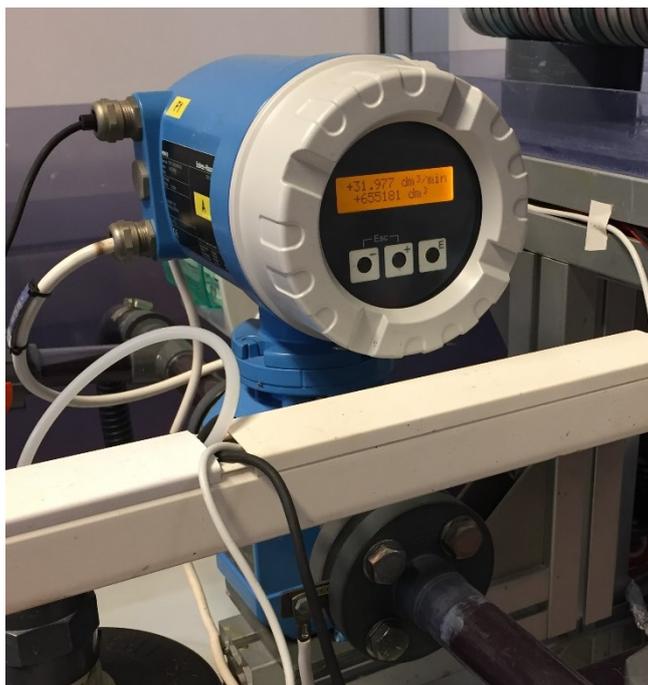


Figura 3-3. Misuratore di portata installato nel laboratorio (Proline Promag 50 P)

Questi misuratori sono stati progettati appositamente per lavorare in ambienti altamente corrosivi come nel caso dell'elettrolita. Nonostante ciò, dopo più di un anno di corretto funzionamento si sono verificati dei problemi di misura in uno dei due misuratori, presumibilmente dovuti alla deposizione elettro-chimica del vanadio nelle parti metalliche del sistema di acquisizione. Per risolvere questa problematica si è realizzato inizialmente un lavaggio con acido solforico 5 M durante una notte completa per provare a ridisciogliere lo strato di vanadio depositato, ottenendo scarsi risultati. Dopo di questo si è realizzata una pulizia meccanica tramite uno "spazzolino" di PVC morbido, riuscendo ad ottenere un sensibile miglioramento nella misura fino a risolvere completamente il problema.

- Misuratori di pressione differenziale: L'impianto dispone di due misuratori di pressione differenziale Endress+Hauser Deltabar S PDM75, uno per l'elettrolita positivo e l'altro per il negativo. Questi misurano la differenza di pressione esistente tra ingresso e uscita dello *stack* tramite una *pressure line* dedicata, ottenendo come risultato un valore analogico di corrente compresso tra 0 e 20 mA che entra nel modulo NI 9207. L'alimentazione in questo caso proviene dai canali di misura. In Figura 3-4 si può osservare uno dei misuratori di pressione differenziale, con la *pressure line* che collega ingresso e uscita dello *stack*.

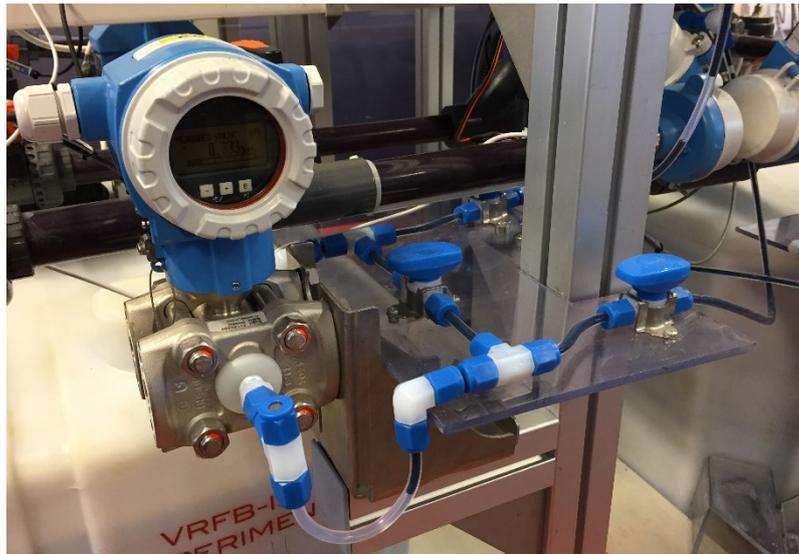


Figura 3-4. Misuratore di pressione differenziale installato nel laboratorio (E+H Deltabar S PDM75)

- Termoresistenze: Per realizzare le misure di temperature degli elettroliti si sono installati quattro resistenze indipendenti, due per l'elettrolita negativo e altre due per il positivo. Una è stata posizionata a monte e l'altra a valle dello *stack*, permettendo così di ottenere la temperatura dell'elettrolita prima e dopo dello *stack*. Ogni resistenza è poi collegata a un modulo dedicato NI 9216 tramite una connessione a quattro fili: uno per fornire la corrente di eccitazione, due per realizzare la misura di tensione e il quarto come riferimento di terra del modulo.
- Analizzatore di rete monofasico: Per rendere possibile il calcolo dell'efficienza si è installato un analizzatore di rete monofase Z203 Seneca. Questo misuratore è usato nell'impianto come un wattmetro, ma permette di ritrasmettere in uscita qualsiasi delle grandezze misurate (valore efficace di tensione, di corrente, ecc.) con un segnale analogico in tensione o in corrente. Nel nostro caso è stato configurato per misurare la potenza attiva con un segnale di tensione compreso tra 0-10 V, in cui i 10 V corrispondono a una potenza misurata di 625 W. La misura è trasmessa nel modulo NI 9207 tramite i cavetti viola (Figura 3-5), collegato a metà della linea di alimentazione degli inverter, rappresentata dai cavi blu che attraversano dall'alto verso il basso il wattmetro (W).

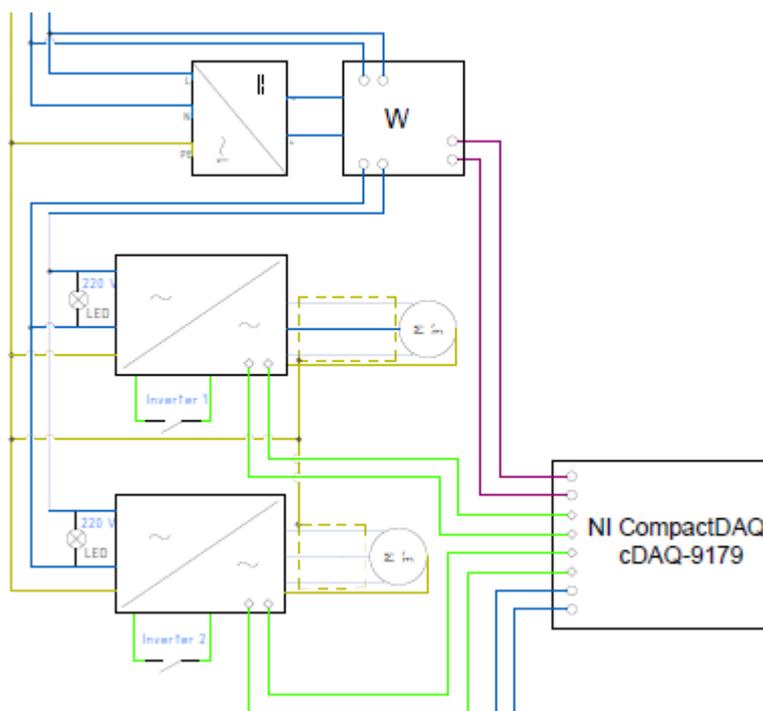


Figura 3-5. Schema elettrico delle connessioni dell'analizzatore di rete

- **Trasduttori di corrente:** Per permettere il calcolo della corrente che attraversa lo *stack* sono usati due trasduttori di corrente diversi: un LEM HASS 50 S e un LEM HASS 200 S. Il primo è stato dimensionato secondo le specifiche iniziali. A causa dell'incremento delle prestazioni della batteria è stato necessario installarne uno con un intervallo di lavoro maggiore per permettere misure a correnti elevate. Questa corrente è trasformata dallo stesso strumento in un segnale analogico in tensione, che poi è misurato dal modulo NI 9207.

3.2.3 PLC e *microswitches*

Per garantire una maggior sicurezza operativa è stato progettato un sistema indipendente tramite un PLC (*Programable Logic Controller*) controllato dai diversi segnali logici che l'impianto genera tramite *microswitches*, funghi di sicurezza e altri. Il PLC installato è un Elsynt Slim Line che funziona autonomamente senza l'intervento di LabVIEW, garantendo anche la sicurezza nell'eventuale caso si verifichi un malfunzionamento del computer. Questo PLC è programmato in ambiente di sviluppo LogicLab, e una volta finalizzata la sua programmazione disabilita il *power supply* per evitare l'alimentazione e l'avvio delle pompe quando le condizioni operative non sono adeguate.

Il PLC è formato da tre moduli: il primo ha la scheda programmabile ed è dove si scrive il codice, il secondo acquisisce i segnali analogici e il terzo è un'interfaccia digitale di segnali d'ingresso e uscita. Il suo schema elettrico è rappresentato in Figura 3-6. È alimentato a 24 V (linee blu a sinistra del PLC) e riferito alla barra equipotenziale di rame (linea giallo a sinistra). Il PLC prende come input analogici i segnali di corrente forniti dai misuratori di portata e dai misuratori di pressione differenziale (linea viola del modulo centrale del PLC). Oltre questi input analogici prende anche cinque input digitali: quattro corrispondenti agli stati delle valvole delle tubazioni (collegamenti viola del terzo modulo) e un altro corrispondente al fungo di sicurezza chiamato *Power Switch* (ultima linea blu a destra). Il PLC analizza tutti questi segnali ed elabora due segnali digitali di uscita collegati ognuno al controllo di un relè, con una massa (collegamenti verdi nella parte inferiore al PLC). Il primo relè comanda l'*interlock* del *power supply*, staccando il circuito se la portata misurata cala al di sotto di un determinato valore stechiometrico. La seconda uscita digitale è connessa ad un altro relè diverso che chiude il circuito di controllo per comandare la fonte di carica/scarica, che può essere il *power supply* oppure il carico resistivo. Questo circuito di controllo dispone anche di un fungo di sicurezza che permette di aprire tutto il circuito in caso di emergenza, staccando la corrente dell'impianto anche in caso il PLC abbia dato il proprio consenso (ovvero nel caso che siano giuste tutte le altre variabili). Per lo stesso scopo, anche il *power supply* dispone di un fungo di sicurezza che apre il circuito.

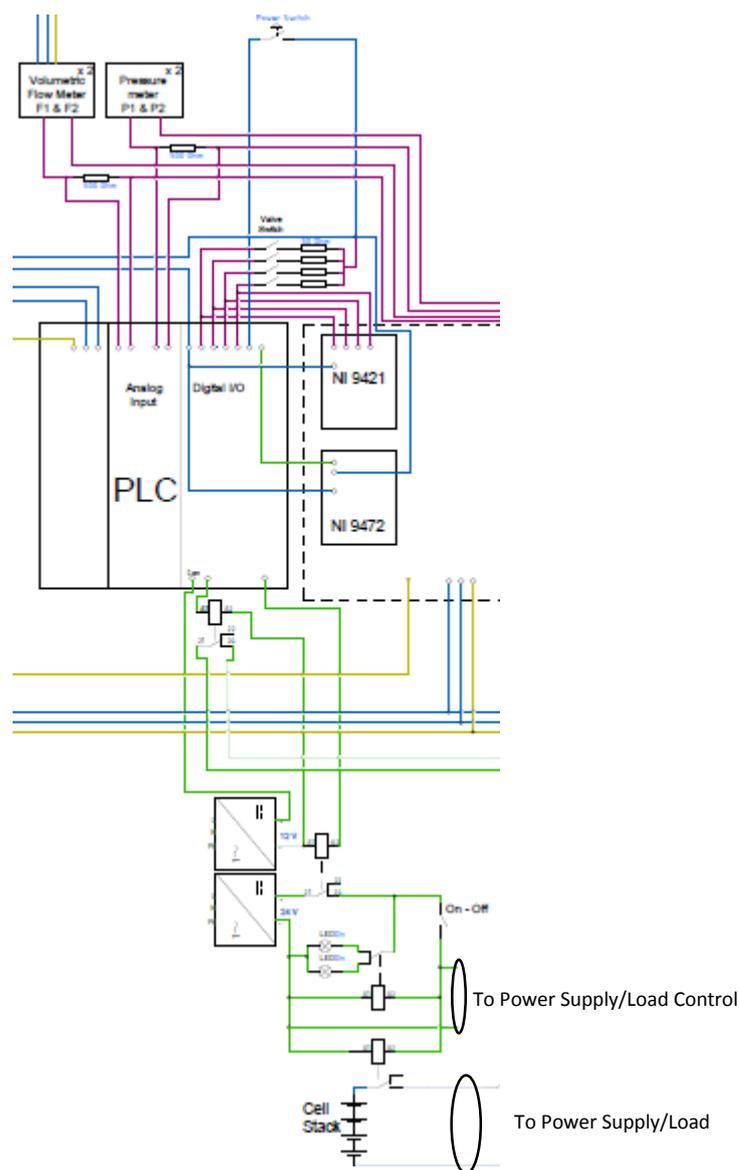


Figura 3-6. Schema elettrico delle connessioni del PLC

Oltre al PLC sono stati installati dei *microswitches* per monitorizzare lo stato delle diverse valvole idrauliche dell'impianto. Quattro di questi *microswitches* servono come appena spiegato per il controllo tramite PLC dell'impianto. Gli altri due, installati a valle dello *stack* nelle tubazioni e che permettono il ritorno degli elettroliti nei serbatoi, comandano due relè installati in serie con il fungo di fermata d'emergenza. Se uno qualunque di questi tre elementi è attivato, si apre il circuito del *power supply* venendo staccato dalla batteria oltre allo spegnimento delle pompe. Questo è stato realizzato per evitare che lo *stack* vada in sovrappressione nel caso che queste valvole siano chiuse, giacché gli elettroliti che alimentano lo *stack* non potrebbero uscirne e questo procurerebbe dei danni nei diversi elementi che lo formano. Lo schema elettrico viene mostrato in Figura 3-7.

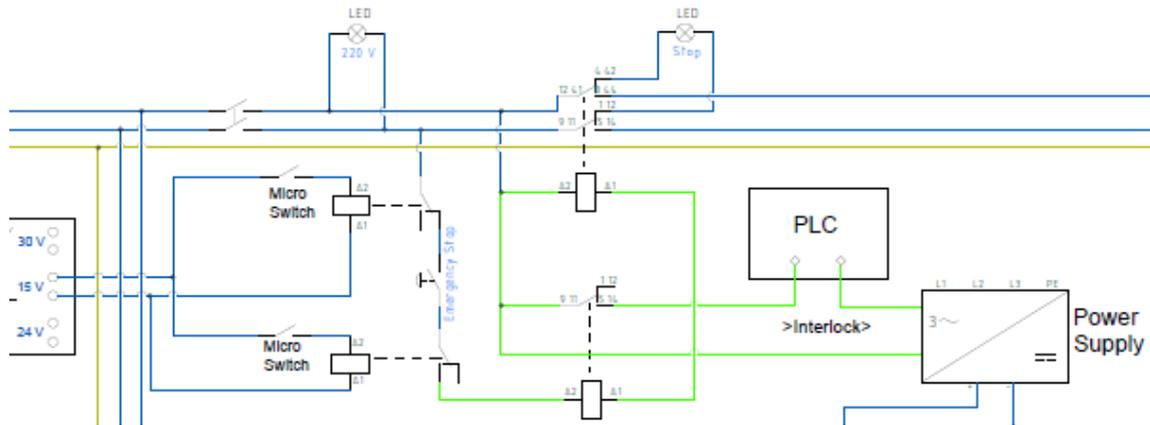


Figura 3-7. Schema elettrico dei microswitches installati a valle dello stack

3.3 Sistema di controllo remoto e di acquisizione: LabVIEW

3.3.1 Circuito di misura e circuito di potenza

Con il software dedicato “AutoCAD Electric” sono stati realizzati i circuiti di controllo delle misure e della potenza dell’impianto sviluppato nel laboratorio. Questi circuiti sono stati disegnati in maniera schematica per permetterne l’attualizzazione e la modifica man mano che nuovi elementi vengono installati e nuove funzionalità vengono aggiunte. Nel suo disegno si è utilizzato il seguente schema di colori:

- Linee blu: Connessioni di potenza sia per corrente continua che alternata;
- Linee viola: Connessioni di misura siano digitale o analogiche;
- Linee verdi: Connessioni di controllo sia in voltaggio che in tensione;
- Linee gialle: Connessioni a terra del sistema.

In Figura 3-8 si osserva lo schema elettrico del sistema di misura sviluppato e costruito in laboratorio. In questo schema sono stati disegnati nella parte superiore i diversi moduli della National Instruments usati nel sistema di acquisizione, così come le connessioni del PLC. A sinistra c’è la sbarra equipotenziale installata dovuta ai problemi già precedentemente menzionati di anomalie riscontrate nelle connessioni a terra del laboratorio. Nella zona centrale si può osservare il PLC di controllo descritto prima, di fianco al CompactDAQ della National Instruments con tutti i suoi moduli. Lo *stack* è rappresentato due volte per semplificare il disegno delle connessioni: uno in collegamento con gli opto-isolatori e i moduli NI 9209 per misurare la tensione di ogni singola cella, e l’altro nel circuito di potenza con il carico resistivo e con il *power supply* nella parte inferiore della figura.

Il circuito di potenza è rappresentato in Figura 3-9. A sinistra si può osservare di nuovo la sbarra equipotenziale in cui sono collegate tutte le connessioni a terra. Ancora a sinistra, dopo la sbarra, possono essere osservate sia la struttura esterna sia quella interna, entrambe a sostegno dello *stack* e collegate anch'esse tramite appositi cavi di terra alla sbarra equipotenziale.

Infine, lo schema del modulo NI 9207 è stato anche rappresentato in Figura 3-10. In esso si possono osservare i due trasduttori LEM: quello installato inizialmente (LEM 50) e quello che si è dovuto aggiungere in seguito (LEM 200). In questo ultimo schema i colori dei cavi non rispettano più la regola utilizzata prima ma ogni cavo è disegnato con lo stesso colore che presenta nella realtà, facilitando così la sua manutenzione/sostituzione essendo un modulo che si modifica spesso.

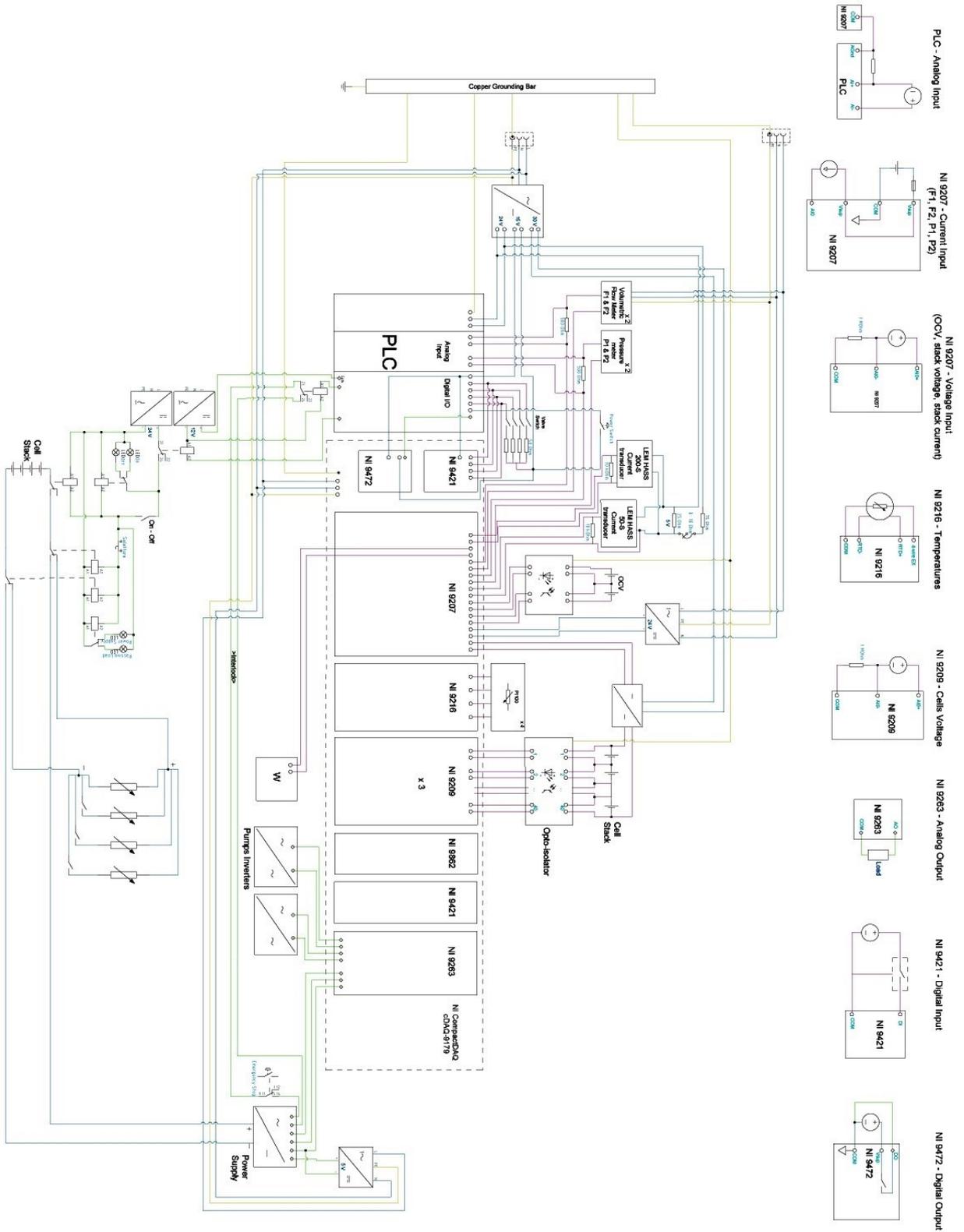


Figura 3-8. Schema elettrico del circuito di misura sviluppato nel laboratorio

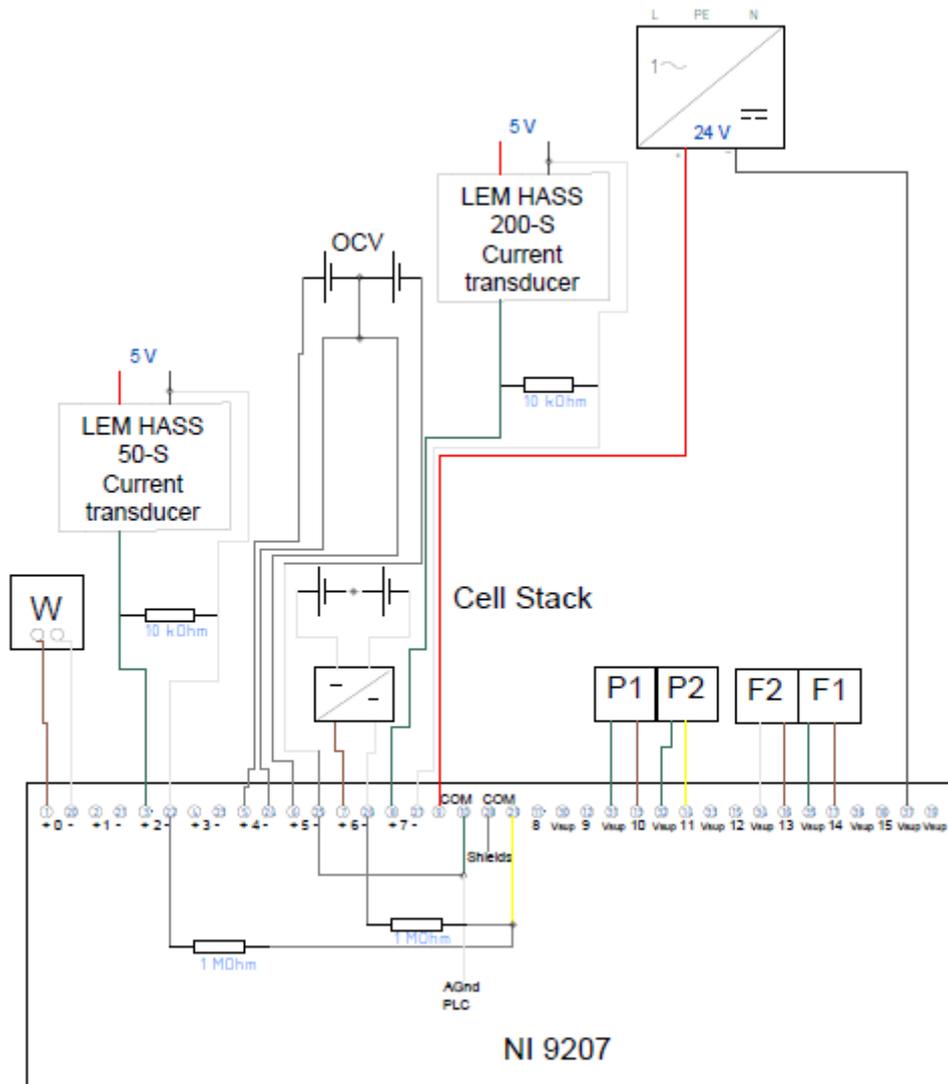


Figura 3-10. Dettaglio delle connessioni del modulo NI 9207

3.3.2 Software LabVIEW sviluppato

Il software sviluppato per l'acquisizione e l'analisi dei dati e il monitoraggio dell'impianto, il suo controllo remoto e una breve introduzione al linguaggio di programmazione usato sono introdotti in seguito. Per un maggiore approfondimento della tematica il lettore può far riferimento a [19]. Il software di programmazione grafica usato è fornito dalla National Instruments: si tratta di LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench*). Questo linguaggio è diviso in due parti principali: il Front Panel o pannello frontale, che rappresenta l'interfaccia utente ed è dove sono presenti tutti i controlli, indicatori e ingressi con cui l'utente può interagire; e il Block Diagram o diagramma a blocchi, che contiene propriamente il codice ed è quindi l'ambiente dove si esegue il lavoro. L'elemento fondamentale di questo linguaggio di programmazione è lo strumento virtuale, che da ora chiameremo VI (*Virtual*

Instrument), formato da un pannello frontale, un diagramma a blocchi e un'icona che rappresenta graficamente la VI con le sue connessioni per gli input e gli output del programma. Questi VI equivalgono alle funzioni o alle sub-routine esistenti in altri linguaggi di programmazione come C e BASIC e possono essere utilizzati come programmi principali o come sub-programmi dentro un VI principale. In questo caso le VI contenute nella VI principale vengono chiamate sub-VI [20].

LabVIEW presenta le strutture tipiche di tutti i linguaggi di programmazione, come ad esempio i cicli *While Loop* e *For Loop*, oppure le *Case Structure* in cui lo sviluppo del programma dipende dal valore in ingresso di una determinata variabile o la programmazione tramite macchine a stati (*State Machine*). Presenta anche diverse tipologie di variabili, trasmesse tramite collegamenti che hanno diversi colori e stili a seconda del tipo di dati. Il funzionamento di questo software segue un modello a flusso di dati, in contrapposizione alla maggior parte dei software attualmente usati che seguono un modello a flusso di controllo. La principale differenza tra i due è che nel primo caso le diverse funzioni e i diversi nodi entrano in esecuzione quando si dispone di tutti i dati in ingresso, eseguono i calcoli e le operazioni che devono essere realizzate al suo interno e infine sono mandati come dati di uscita che diventeranno gli input del prossimo nodo. Al contrario, nel modello a flusso di controllo l'ordine sequenziale degli elementi programmati determina l'ordine di esecuzione del programma [21].

Quando è iniziato lo sviluppo della presente tesi, la struttura del programma LabVIEW e le sue principali funzionalità erano già state definite e sviluppate. È per questo motivo che i lavori realizzati in questo campo si sono basati sul miglioramento, l'ottimizzazione e la semplificazione del codice, come sarà descritto successivamente in §3.3.2.3.

3.3.2.1 Pannello frontale (LabVIEW Front Panel)

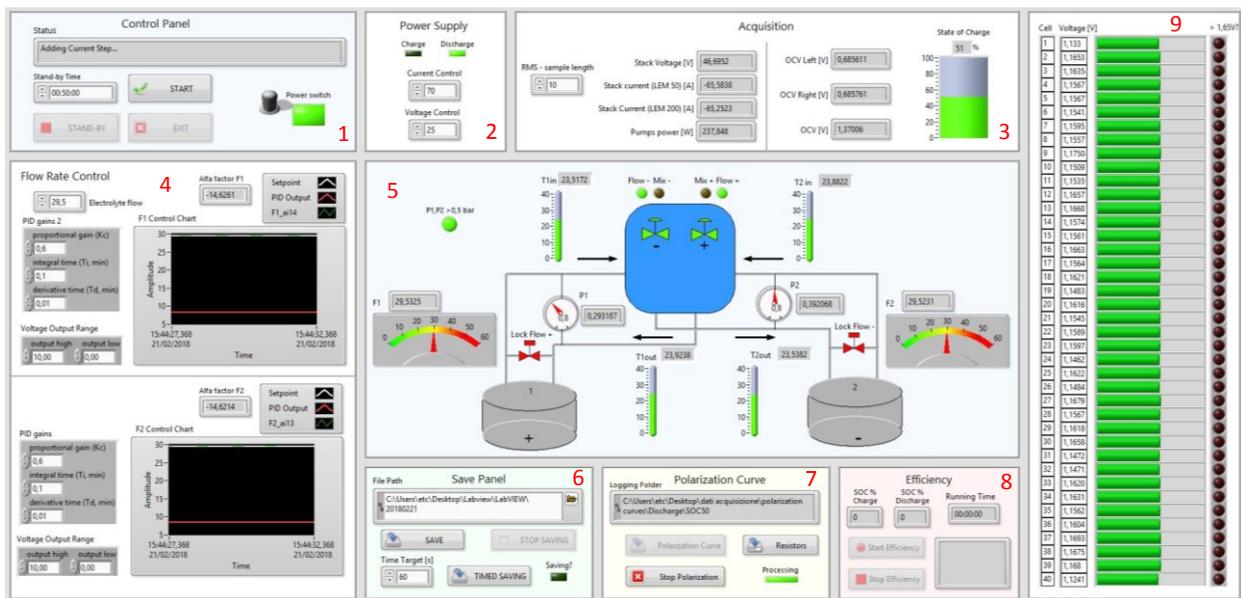


Figura 3-11. Interfaccia del Front Panel sviluppato in LabVIEW

Il Front Panel sviluppato in ambiente LabVIEW e usato attualmente è mostrato in Figura 3-11. È diviso in varie sezioni, ognuna con caratteristiche diverse che permettono di impostare i vari stati di funzionamento dell'impianto, i suoi parametri operativi e le sub-routine. I principi di funzionamento di ognuno sono di seguito descritti:

1. **Control Panel:** Il pannello di controllo è la sezione che permette di avviare o arrestare il programma. In essa è presente un indicatore testuale, la *Status Bar*, che serve ad indicare cosa si sta facendo in ogni momento. Oltre al modo normale di funzionamento o all'impianto spento c'è un'altra possibilità di funzionamento, attivabile dal *Control Panel*, chiamata *Stand-by*, con la quale può essere regolato il tempo tra cicli tramite il controllo numerico. In questa modalità il programma inizia il controllo della temperatura e spegne le pompe. Queste sono avviate solo se la temperatura nello *stack* salisse oltre un certo valore di soglia impostato oppure dopo il raggiungimento dello *Stand-By time* senza aver realizzato nessun ricircolo dell'elettrolita. Infine c'è anche un interruttore che attiva la *power supply* con un LED per la sua visualizzazione.
2. **Power Supply:** Permette di impostare i valori di corrente e tensione con i quali si vuole caricare/scaricare la batteria e visualizzare i valori di questi. Sono presenti due LED che si accendono quando la batteria è in carica oppure in scarica. Questo indicatore è basato sul segno della corrente, positivo per la carica e negativo per la scarica. Dato che il trasduttore di corrente oscilla attorno allo zero quando non rileva corrente, valori minimi di 1 A in valore assoluto sono stati fissati come soglia per far illuminare i LED.

3. Acquisition: Questa sezione del Front Panel è divisa in due parti: una a sinistra dove si può regolare la durata di campionamento tramite un controllo chiamato *RMS – sample length* e indicatori sulla tensione, corrente (sia del LEM50 sia del LEM200) e potenza assorbita dalle pompe; e un'altra a destra dove si può osservare lo stato di carica della batteria sia con un valore percentuale sia con una rappresentazione grafica con diversi colori, e i valori di OCV delle due semi-celle a vuoto così come l'OCV totale della batteria.
4. Flow Rate Control: Serve per la regolazione della portata degli elettroliti tramite le due pompe. Ci sono due strutture completamente uguali che permettono di regolare indipendentemente le due pompe tramite controlli PID (*Proportional-Integral-Derivative controller*), con i diversi controlli sui parametri operativi del controllo (costante proporzionale, integrativa, derivativa e *range* di tensione in uscita). Il *set-point* di portata che si vuole raggiungere, un indicatore sull'*Alfa-Factor* per ogni elettrolita e in ultimo un indicatore grafico dove si traccia l'andamento reale della portata, l'andamento del controllo PID e il valore di riferimento sono anche presenti in questo controllo.
5. Plant Scheme: Questa sezione è una rappresentazione grafica semplificata dell'impianto. In essa si possono osservare diversi indicatori: le due temperature d'ingresso nello *stack* degli elettroliti, la posizione delle due valvole a tre vie installate nella testata per permettere il ricircolo degli elettroliti di un serbatoio all'altro, il valore delle due portate, la posizione delle due valvole di ricircolo dei due serbatoi, un LED per indicare se entrambe le pressioni sono maggiori di 0,5 bar e il valore delle cadute di pressione tra l'ingresso e l'uscita dello *stack* per ogni elettrolita.
6. Save Panel: Permette il salvataggio dei dati acquisiti. In alto si può scegliere dove salvare il *file* generato, scrivendo la sua ubicazione e il suo nome nel *File Path*. Quando ciò è stato determinato, premendo il tasto *Save*, il programma va avanti a salvare finché non viene premuto il tasto *Stop Saving*. Se si vuole salvare un determinato periodo, l'utente può fissare un tempo in secondi nel controllo *Time Target [s]*, e quando l'utente digiterà il pulsante *Timed Saving*, il programma inizierà a salvare quell'intervallo. In ogni caso il LED *Saving?* sarà sempre attivo mentre il programma salva.
7. Polarization Curve: Questa sezione permette di realizzare le curve di polarizzazione della batteria. Per iniziare quelle automatiche che si realizzano tramite il *power supply*, bisogna, per prima cosa, premere il tasto *Polarization Curve* per aprire una finestra, nella quale si imposteranno i diversi valori di lavoro come lo SOC, la portata o l'ampiezza dei gradini di corrente. Automaticamente si crea una cartella di lavoro e nell'indicatore

Logging Folder ne viene mostrato il nome. La polarizzazione va avanti fino alla fine, oppure l'utente può scegliere di fermarla tramite il tasto *Stop Polarization*. In scarica però si possono realizzare anche scariche a correnti molto più elevate che il *power supply* non riesce a fornire. Per questo si è creato un carico passivo variabile fatto apposta per questo scopo. Una volta configurato manualmente questo carico passivo, quando l'utente preme il tasto *Resistors* inizia la procedura per la misura del singolo punto che andrà a formare la curva. C'è presente un indicatore LED chiamato *Processing* che serve a indicare quando si stanno processando dei dati.

8. *Efficiency*: Permette di calcolare le tre efficienze dello *stack*: l'efficienza coulombica integrando le cariche (3.1), l'efficienza di tensione tramite il suo valore medio durante tutto il processo (3.2) e l'efficienza globale tenendo conto dell'energia complessiva erogata e assorbita dall'impianto (3.3). Nella parte superiore ci sono tre indicatori: due per lo SoC sia in carica che in scarica, e uno per mostrare il tempo trascorso dall'inizio. Sotto questi indicatori ci sono due tasti, per attivare e fermare il calcolo dell'efficienza prima di aver finito, e un indicatore di tipo testuale che fornisce informazioni una volta finito il processo. Mandando un messaggio positivo se il calcolo è finito col raggiungimento dello SoC imposto dall'utente, oppure manda il motivo per il quale questo non è stato raggiunto (l'utente lo ha fermato, la tensione delle singole celle ha raggiunto un valore oltre i limiti, ecc.).

$$\eta_{COULOMBICA} = \frac{Q_{SCARICA}}{Q_{CARICA}} \quad (3.1)$$

$$\eta_{TENSIONE} = \frac{V_{STACK\ MEDIA,SCARICA}}{V_{STACK\ MEDIA,CARICA}} \quad (3.2)$$

$$\eta_{ROUND-TRIP} = \frac{W_{OUT} - W_{POMPE,SCARICA}}{W_{IN} - W_{POMPE,CARICA}} \quad (3.3)$$

9. *Cell Voltage Indicator*: Questa sezione è unicamente formata da indicatori e serve per visualizzare lo stato di ogni singola cella. Per ognuna di esse c'è un indicatore numerico con il suo valore di tensione, un indicatore grafico che permette di comparare i valori tra le diverse celle e infine un indicatore LED che si accende quando la tensione della cella va al di sopra di 1,65 V. Questo serve per permettere l'intervento dell'utente prima della fermata automatica del programma, quando il valore di tensione va al di sopra di 1,65 V, valore cautelativo per non danneggiare le celle a seguito di una possibile formazione di idrogeno

Di fianco al pannello di controllo in un secondo schermo ci sono due grafici che tracciano in tempo reale l'andamento di diverse variabili. Il primo grafico è dedicato alle temperature e alle portate, mentre il secondo traccia l'evoluzione delle tensioni delle 40 celle, entrambi in funzione del tempo.

3.3.2.2 Diagramma a blocchi (LabVIEW Block Diagram)

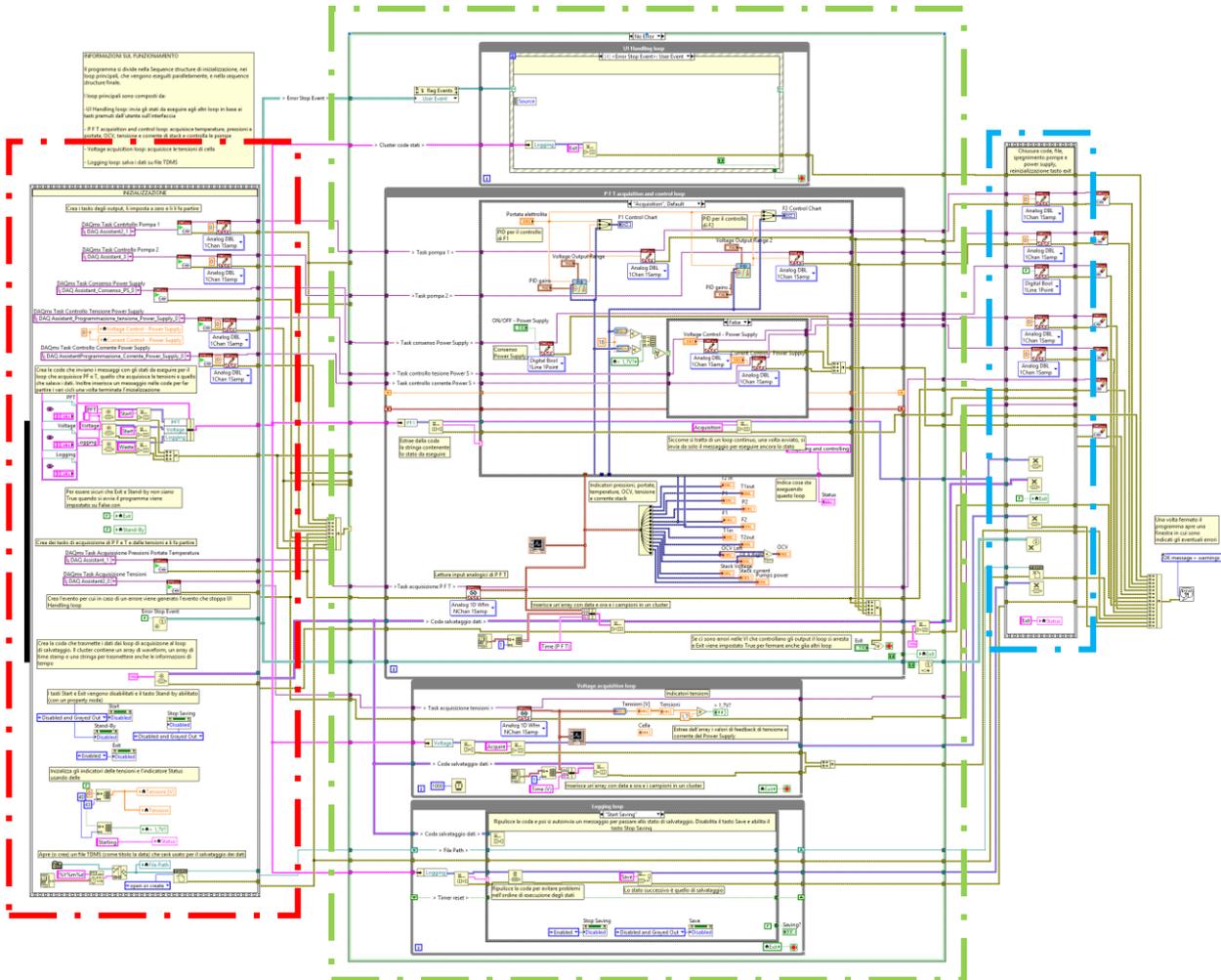


Figura 3-12. Block Diagram del programma LabVIEW sviluppato per controllare l'impianto VRFB-IS

Come si può osservare in Figura 3-12 il diagramma a blocchi è diviso in tre parti principali: una prima parte d'inizializzazione, una parte centrale con il corpo proprio del programma, dove si realizzano tutte le azioni, misure, controlli, ecc., e una parte finale in cui si realizza la chiusura del programma.

- **Inizializzazione:** Questa prima parte del programma è contenuta dentro una *Time Structure*, il che significa che i dati creati non saranno inviati alle prossime operazioni fino a che tutti i processi saranno finiti. In questa parte si creano le variabili necessarie per il funzionamento del programma e si iniziano tutti i protocolli di comunicazioni con

i dispositivi di acquisizione/misura come il CompactDAQ formato dai moduli NI. Qui si resettano le variabili per evitare problemi con valori salvati in precedenti utilizzazioni del programma, e si crea anche una coda di carattere FIFO (*First In First Out*) per controllare le macchine di stato presenti nel corpo principale del programma. Oltre a questo si crea un'ubicazione nella cartella di lavoro di nome "yyyymmdd" con il giorno di lavoro, e tutti i collegamenti con i possibili errori si uniscono in una sola variabile che comanderà il corpo del programma contenuto nell'*Error Case Structure*.

- *Corpo del programma*: Il corpo principale del codice è contenuto dentro una *Error Case Structure*. Questa struttura è comandata da una variabile in ingresso, che nel nostro caso è la presenza o meno di errori provenienti dall'inizializzazione, la cui mancanza è necessaria per il corretto funzionamento del programma. Se si verifica un errore si entra in modalità "Error" e tutti i dati passano dall'ingresso all'uscita per raggiungere la sequenza di chiusura dove l'errore sarà mostrato all'utente prima dell'arresto definitivo del programma. Nel caso contrario, cioè se non si verifica nessun errore nell'inizializzazione, si entra in modalità "No Error" o modalità normale di funzionamento del programma formato da quattro parti principali: *UI Handling Loop* (ciclo while), *P F T Acquisition and Control Loop* (macchina a stati), *Voltage Acquisition Loop* (ciclo while) e *Logging Loop* (macchina a stati). Usando strutture di tipo diverso in parallelo, permette sia la realizzazione allo stesso tempo di diverse azioni e funzionalità, sia la scelta della velocità di lavoro per ogni processo tra la modalità *High-Speed* e *High-Resolution* (alta velocità o alta risoluzione rispettivamente).
 - o *UI Handling Loop*: L'User Interface Handling Loop è formato da un *Event Case* dentro un ciclo *While*, ed è la parte del programma che tiene conto delle azioni dell'utente tramite i diversi tasti o bottoni del *Front Panel*. Questa doppia struttura che lo conforma, permette di evitare il cosiddetto "pooling" in cui il programma controlla continuamente l'esecuzione di uno o più eventi aumentando il consumo di CPU. Tramite l'*Event Case* il programma rimane in attesa finché uno dei comandi cambia valore. In quel momento scrive una stringa nella coda corrispondente per comandare una macchina a stato, tramite il selettore di casi. Ogni stringa corrisponde a uno stato o "case" delle macchine a stati e per ogni "case" queste contengono le azioni da eseguire.
 - o *P F T Acquisition and Control Loop*: Questa macchina a stati permette di leggere e controllare le principali variabili di funzionamento dell'impianto, cioè portate degli elettroliti, tensione e corrente (sia in carica che in scarica), temperature e

pressioni. Queste variabili sono continuamente acquisite per permettere la loro visualizzazione e controllare che siano sempre dentro gli intervalli definiti per ognuna. La coda che comanda questa *state machine* si chiama "P F T" (*Pressure Flow Temperature*). Il funzionamento normale o *Default* si basa sulla semplice acquisizione e controllo delle variabili, e si realizza nel caso *Start and Acquisition (Default)*. In esso si regolano le pompe tramite un controllo PID che determina la portata della soluzione, e si mostrano tutte le misure oltre alla realizzazione dei controlli sulla tensione di cella, sull'*Alfa-Factor* e sulle temperature. In questa macchina a stati si realizzano anche delle sub-routine formate da vari "case" nel momento in cui l'utente le attiva tramite il Front Panel. Esempi di sub-routine sono: il controllo di temperatura in *Stand-By*, in cui si devono fare ricircolare le soluzioni dentro lo *stack* se la temperatura di almeno una delle quattro termoresistenze sale sopra i 33 °C oppure trascorso l'intervallo di tempo determinato dall'utente (*Stand-By period*); la realizzazione delle curve di polarizzazione o il calcolo dell'efficienza.

- *Voltage Acquisition Loop*: Questo ciclo è dedicato integralmente alla lettura, visualizzazione e controllo della tensione di ogni singola cella dello *stack*, proveniente dai tre moduli NI 9209 installati. I suoi valori sono mostrati nel secondo grafico a destra del pannello di controllo e rappresentati nel *Cell Voltage Indicator* in Figura 3-11. Oltre a ciò si controllano anche come sono posizionate le diverse valvole del sistema.
- *Logging Loop*: Creato come una macchina a stati, il Logging Loop è dedicato a realizzare i salvataggi dei dati in formato TDMS. Questo formato binario, creato appositamente per interagire con i prodotti della National Instruments, è completamente compatibile con Excel e occupa uno spazio molto ridotto sul disco, oltre a vantare una velocità di streaming elevata [22]. La macchina a stati presenta 4 possibili routine: il salvataggio manuale, attivato o disattivato dall'utente o che si interrompe automaticamente alla chiusura del programma; il salvataggio chiamato *Timed Saving* per un determinato intervallo di tempo, impostato anche dall'utente; il salvataggio della routine delle curve di polarizzazione, realizzato in automatico; e infine il salvataggio della routine dell'efficienza, anche questa automatica.
- *Sequenza finale e arresto*: Questa è l'ultima parte del programma necessaria alla chiusura dello stesso. In essa tutte le code create sono svuotate, tutti gli output analogici

sono impostati a zero per sicurezza e appare "Exit" sulla barra di stato. Tutti i *tasks* vengono cancellati e gli errori vengono uniti e portati ad una VI specifica che mostra all'utente una finestra di dialogo con il primo errore presente negli input, se esistente.

3.3.2.3 Refactoring

Come già detto, la struttura principale del programma era stata sviluppata prima dell'inizio di questa tesi ed è per questo motivo che i lavori basati sulla parte del software sono stati indirizzati all'aumento e al miglioramento delle funzionalità già presenti; ciò sia tramite la creazione di nuove sub-routine e sub-VIs sia per mezzo del cosiddetto *refactoring*. Il *refactoring* è definito come il processo di ridisegno di un determinato software per renderlo più comprensibile e gestibile [23]. A scopo illustrativo, in Figura 3-13 si può osservare l'utilizzo di una sub-VI realizzata dove si contengono i controlli PID che avviano e controllano le portate delle pompe. Oltre la semplificazione nel codice del programma, questa sub-VI è stata usata per l'ampliamento delle funzionalità necessarie nella seconda campagna di raccolta di dati sperimentali, durante la quale si è reso necessario il controllo preciso della portata in funzione dello stato di carica per riuscire a lavorare con un valore di *Alfa-Factor* costante.

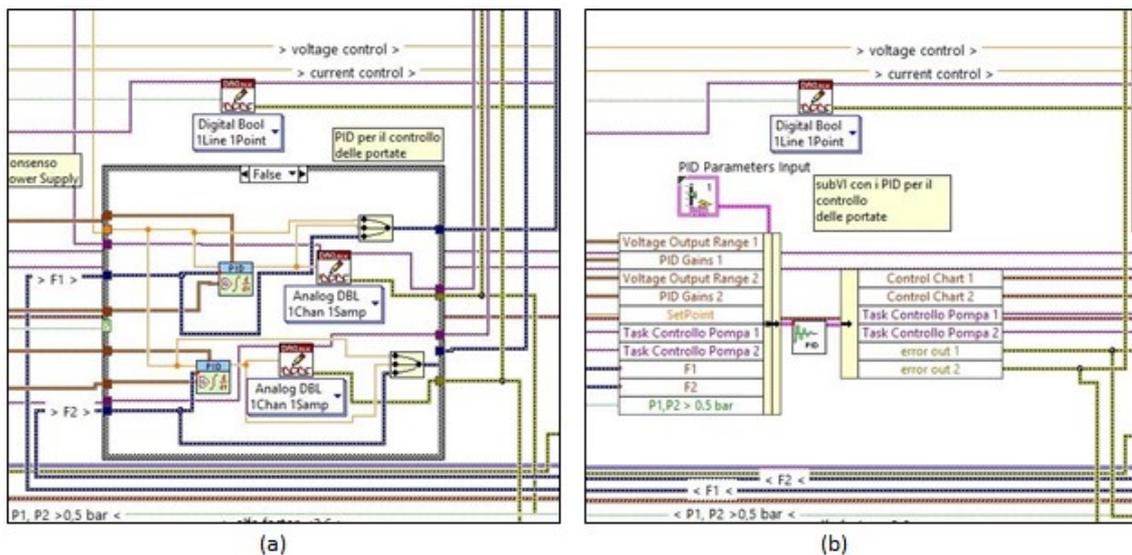


Figura 3-13. Dettaglio di una parte del Block Diagram prima (a) e dopo (b) della creazione della sub-VI per il controllo tramite PID delle portate

3.4 Interferenza elettromagnetica

Uno dei principali problemi che si è dovuto affrontare durante lo sviluppo e ottimizzazione dell'impianto è stata l'interferenza elettromagnetica e i disturbi che questa genera nei diversi sistemi di misura, specialmente nei trasduttori di corrente LEM. La sorgente di questi problemi è stata individuata principalmente nel controllo degli inverter tramite la modulazione PWM

(*Pulse-Width Modulation*) o modulazione di larghezza d'impulso, che crea disturbi sia condotti nei propri cavi sia nell'ambiente circostante in forma radiante.

Per eliminare questi disturbi e dopo aver sperimentato diversi rimedi (installazione di filtri, installazioni di capacità a monte o a valle degli inverter, ecc.) si è deciso di installare dei cavi schermati tra gli inverter e le pompe, appositamente disegnati a questo scopo. Questi cavi, come può essere osservato nella Figura 3-14 (a), presentano le tre fasi contenute dentro una schermatura in rame che assorbe gran parte delle radiazioni derivanti del collegamento con gli inverter, mentre il cavo di terra rimane fuori da questa schermatura. Per mezzo dell'utilizzo di questi cavi si riesce a ridurre in gran parte il disturbo trasmesso, ma rimane ancora una parte dell'errore. Per ridurlo ancora si è realizzata una schermatura esterna in rame di tutto il cavo situato tra inverter e pompe, come mostrato in Figura 3-14 (b).

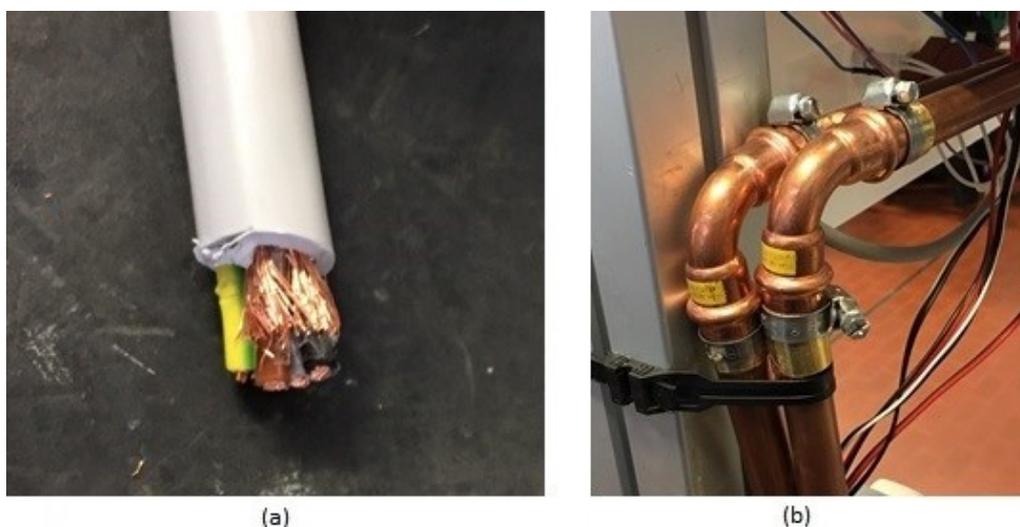


Figura 3-14. Dettaglio del cavo schermato usato per l'alimentazione delle pompe (a) e dettaglio della schermatura esterna realizzata a questi (b)

Con le procedure appena spiegate si riesce a ridurre la componente d'interferenza relativa ai cavi, ma gli inverter sono anche una fonte di disturbi. L'ultimo lavoro eseguito al fine di ridurre questo disturbo è stata la costruzione e installazione di uno schermo dentro il quale contenere gli inverter. Così si riducono le emissioni degli inverter e si aumenta anche la sua schermatura elettromagnetica [24].

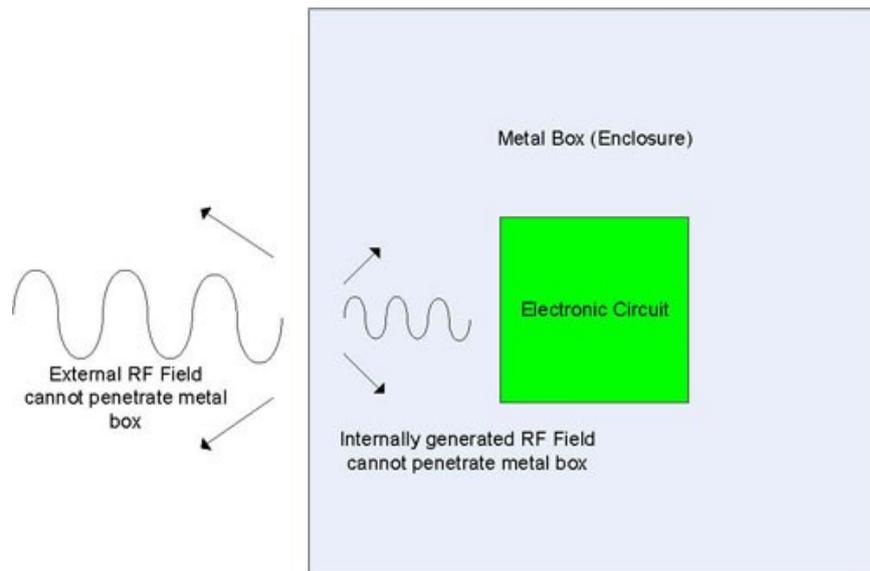


Figura 3-15. Schema di funzionamento di una schermatura elettromagnetica [24]

L'efficacia di una schermatura è definita come la capacità di un determinato materiale metallico di operare come protezione contro i disturbi elettromagnetici esterni e come barriera per evitare che i disturbi generati al suo interno danneggino altri dispositivi. Per calcolarla bisogna calcolare le tre componenti di cui è formata: le perdite per assorbimento A , le perdite per riflessione R e il fattore correttivo di ri-riflessione o perdite multiple di riflessione C come mostrato in (3.4):

$$SE_{magnetic/electric} = A + R_{magnetic/electric} - C_{magnetic/electric} \quad (3.4)$$

dove SE sta per *Shielding Effectiveness* oppure efficacia della schermatura. Il primo termine A , cioè le perdite per assorbimento, sono una funzione dello spessore della schermatura e della radice quadrata della frequenza, la permeabilità e la conduttività. Il secondo termine R , le perdite per riflessione, sono una funzione logaritmica che dipende dalla distanza tra fonte della radiazione e schermo, e come prima dalla frequenza, permeabilità e conduttività. In questo caso però non dipendono dallo spessore. Riguardo all'ultimo termine C , il fattore correttivo di ri-riflessione è necessario solamente quando le perdite per assorbimento sono minori di 10 dB e possono quindi essere trascurate nella maggioranza dei casi quando la schermatura non è troppo sottile [24].

Installando anche uno schermo in alluminio con uno spessore di 4 mm come mostrato nella Figura 3-16, oltre alla installazione già menzionata dei cavi schermati e la sua copertura in rame, si sono ridotti quasi completamente i problemi di disturbi esistenti nell'impianto.



Figura 3-16. Schermo installato per ridurre l'effetto dei disturbi generati negli inverter

3.5 Power Supply e carico resistivo

La batteria è collegata a un *Power Supply* che permette sia l'erogazione dell'energia elettrica necessaria durante la carica, sia l'assorbimento dell'energia elettrica ceduta dalla batteria durante la scarica. Il *power supply* usato è della Dana, con un *range* di corrente tra 0 e 75 A. La corrente massima di lavoro, sia in carica che in scarica, doveva essere sufficiente per realizzare cariche veloci e scariche profonde riguardo alle specifiche cautelative iniziali dello *stack*. Nonostante ciò, a causa della sottovalutazione delle prestazioni scoperta durante la prima fase di acquisizione dei dati, è stata necessaria la creazione di un carico resistivo per permettere la scarica ad elevati correnti.

Per la creazione del carico resistivo sono stati ritenuti indispensabili due fattori: la sicurezza nel suo uso, dovuto alle elevate correnti che devono circolare, e la facilità d'uso da parte degli operatori. A tali scopi il primo intervento realizzato è stato la sostituzione dei teleruttori con altri capaci di commutare e interrompere correnti maggiori, stabilendone un valore massimo di 400 A. Oltre a ciò si è disegnato un circuito e un pannello di controllo che permettono all'utente di scegliere il carico a cui si collega la batteria tra il *power supply* o il carico resistivo e permette

anche di chiudere o aprire il circuito di connessione tra carico e batteria. Per aumentare la sicurezza, tutto il circuito non sarà operativo senza il consenso del PLC che garantisce che tutti i parametri presentano valori ammissibili. In Figura 3-17 si possono osservare i nuovi teleruttori installati nell'impianto(a) e il pannello di controllo installato per comandare il collegamento con il carico(b).

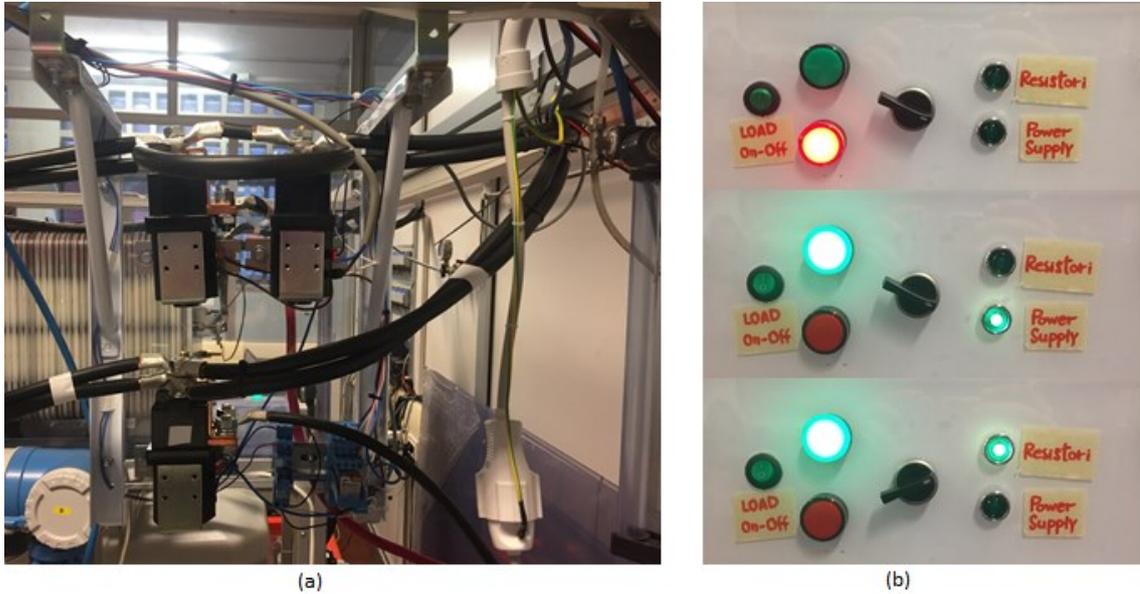


Figura 3-17. Dettaglio dei nuovi teleruttori installati (a) e del pannello di controllo per comandare il collegamento con il carico (b)

Il carico creato a tale scopo è formato da 4 resistenze variabili ognuna con un *range* di valore di resistenza tra 0 e 1Ω , che permettono la sua regolazione tramite lo spostamento di un anello che chiude il contatto. Queste resistenze variabili sono dimensionate correnti massime di 100 A, quindi con una potenza massima di 10 kW. Collocando le quattro resistenze in parallelo si riesce a raggiungere correnti massime di 400 A, limite dei teleruttori installati. Il carico resistivo creato è mostrato in Figura 3-18, dove si possono osservare anche i ventilatori usati per aumentare lo scambio termico in convezione forzata ed essere in grado di dissipare il calore generato così come il suo schema elettrico del carico e il suo controllo in Figura 3-19.



Figura 3-18. Immagine del carico passivo creato (a) e dettaglio della regolazione delle resistenze (b)

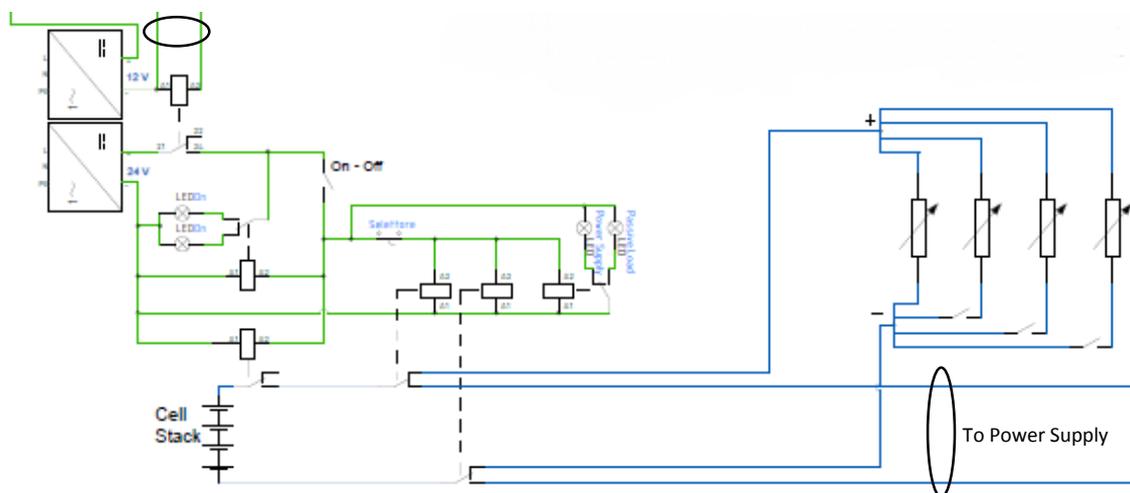


Figura 3-19. Schema elettrico del carico resistivo e del suo controllo tramite il pannello installato

4 Studio sulla determinazione dello stato di carica

Conoscere in maniera precisa e affidabile lo stato di carica del sistema VRFB è un fattore fondamentale per garantire la sicurezza durante l'utilizzo e per prevenire sovraccarichi/scarichi che potrebbero danneggiare gli elementi interni dello *stack*. Essere in grado di determinare accuratamente lo stato di carica di ogni elettrolita permette di evitare e ripristinare le perdite di capacità dovute al *crossover* e ai fenomeni di reazioni secondarie che si producono sia nell'elettrolita sia nei serbatoi; così come la minimizzazione e il controllo di quelle dovute al fenomeno del cosiddetto "aging" o invecchiamento.

Lo stato di carica, come già introdotto in §2.2 è definito come il rapporto di concentrazione di specie cariche sul totale. Per l'elettrolita positivo quindi lo SoC è individuato dal rapporto di V(V) rispetto alla somma di V(V) più V(IV), mentre per quello negativo è il rapporto tra V(II) su la somma tra di esso con il V(III) (4.1).

$$\frac{[V(V)]}{[V(IV)] + [V(V)]} = \frac{[V(II)]}{[V(III)] + [V(II)]} = SOC \quad (4.1)$$

4.1 Possibile metodologie

Attualmente esistono diverse metodologie per conoscere lo stato di carica di un impianto VRFB, i quali sono descritti in seguito, evidenziando i suoi pregi e difetti principali.

4.1.1 Equazione teorica della cella a vuoto

Questa metodologia è attualmente la più usata nelle batterie a flusso di vanadio per individuarne lo stato di carica. È basata sull'installazione di una piccola singola cella a vuoto all'esterno dello *stack* attraverso la quale si fa circolare lo stesso elettrolita che circola attraverso le celle normali, con la particolarità che questa piccola cella è elettricamente isolata dal resto dello *stack*. Misurando la tensione di cella si individua l'OCV o *Open Circuit Voltage*, che tramite correlazione teoriche serve per risalire allo stato di carica dell'impianto. Questo metodo calcola l'OCV sia dell'elettrolita positivo che del negativo, dalla la somma d'entrambi i valori si ottiene così il valore di OCV totale. Trascurando gli effetti del *crossover* e altri effetti indesiderati, con una buona approssimazione l'OCV totale di cella coincide con la forza elettromotrice dell'elettrolita.

$$E(SOC) = E^{0'} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{SOC}{1 - SOC} \quad (4.2)$$

La forza elettromotrice di cella reale E , dipendente dalla concentrazione delle specie negli elettroliti e quindi dello SoC, è ottenuta tramite l'equazione di Nernst corretta (4.2), dove $E^{0'}$ ha un valore pari a 1,37 V ed è la emf corrispondente a uno SoC del 50%, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta in Kelvin e F è la costante di Faraday.

Riassumendo, da una semplice misura dell'OCV tramite la cella a vuoto esterna allo *stack* si riesce a determinare per via teorica lo SoC della batteria VRFB. In Figura 4-1 si osserva l'andamento teorico dell'OCV come funzione dello stato di carica degli elettroliti.

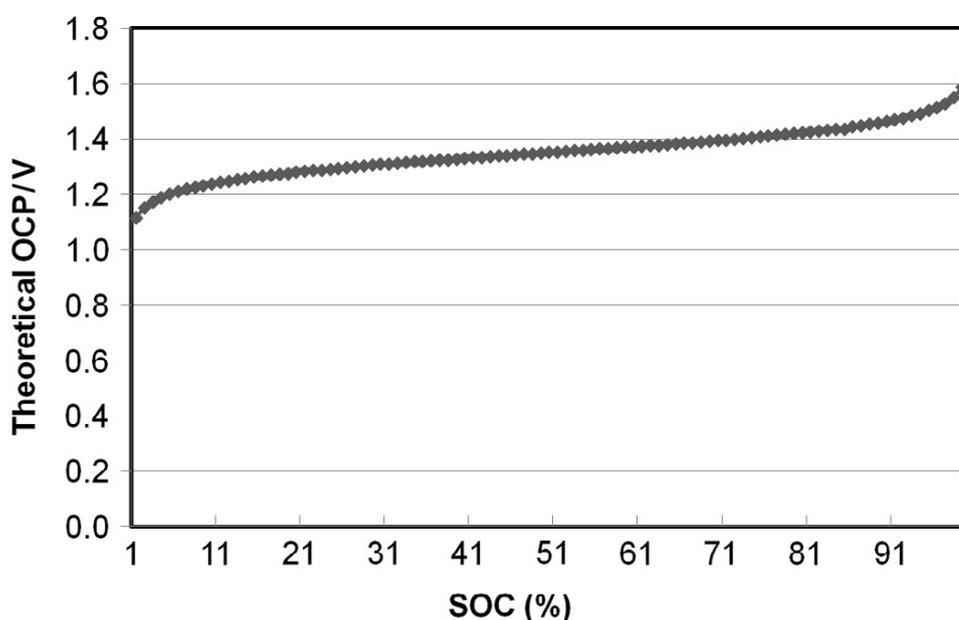


Figura 4-1. Andamento teorico dell'OCV in funzione dello SoC di una batteria VRFB [9]

Questa metodologia è attualmente la più usata per via della sua relativa semplicità, ma presenta diversi problemi per un controllo e gestione dell'elettrolita ottimale. Innanzitutto è una metodologia teorica e non sperimentale, quindi non ha un riscontro sperimentale diretto sull'impianto su cui si vuole misurare lo SoC. Oltre a questo, è un metodo che permette l'individuazione dello SoC globale del sistema, ma non permette di realizzare la lettura dello stato di carica dell'elettrolita contenuta in ogni serbatoio. Questa è una mancanza importante perché non permette di individuare o quantificare né il *crossover* né lo sbilanciamento delle soluzioni, impossibilitando quindi l'attuazione delle contromisure per mitigarne le conseguenze.

4.1.2 Spettrofotometria UV-visibile

Questa tecnologia permette di risalire allo stato di carica di un impianto VRFB basandosi sui differenti valori di assorbanza che presentano i quattro stati in cui il vanadio si presenta. Come riassunto in Tabella 2-1, il vanadio è un elemento che presenta quattro ioni associati ai quattro diversi stati di ossidazione, ed ognuno di questi è caratterizzato da un colore perfettamente differenziabile dagli altri. La spettrofotometria è di solito basata sulla legge di Beer-Lambert, ma dovuto all'alta concentrazione del vanadio (solitamente circa 2 M totale nella soluzione) e all'interferenza che si crea fra ioni di diversa valenza a queste elevate concentrazioni, l'applicazione di questa legge non risulta possibile [25]. Lo spettro visibile della luce nell'aria varia indicativamente dai 380 ai 780 nm.

Diversi studi sono stati realizzati in questo campo [7], [26], e la principale conclusione che viene raggiunta è sempre la stessa: questa tecnologia funziona per l'elettrolita negativo ma non per quello positivo, dovuto agli elevati valori di assorbanza che questo presenta per tutte le lunghezze d'onda dallo spettro visibile a concentrazioni superiori a 0,1 M. Nonostante ciò, per l'elettrolita negativo si ottengono risultati soddisfacenti che permettono di creare una relazione lineare tra l'assorbanza a 750 nm e lo stato di carica dell'elettrolita per valori di questo ultima compresi tra il 5 ed il 100%, come può essere osservato in Figura 4-2. Questo metodo però presenta una bassa precisione, con errori compresi tra il 2 e il 6%.

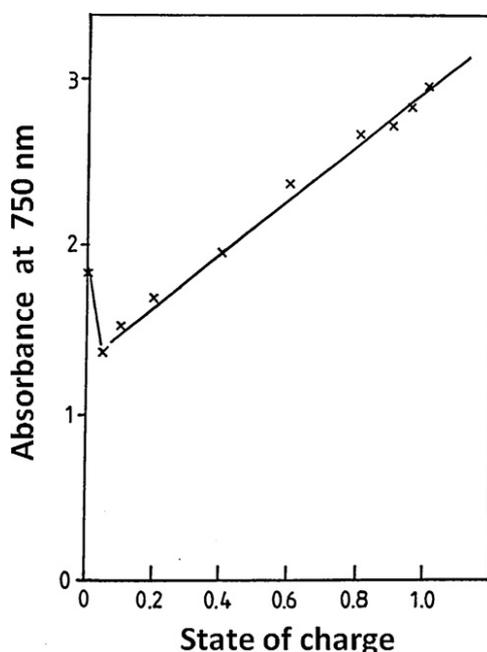


Figura 4-2. Andamento dell'assorbanza a una lunghezza di onda di 750 nm in funzione dello stato di carica dell'elettrolita negativo [26]

Anche se per la misura dello stato di carica questo metodo non risulta valido, permette di controllare quello che succede nell'elettrolita negativo. Se lo SoC di questo presenta un andamento diverso da quello che presenta la batteria complessivamente, questo è attribuibile direttamente all'ossidazione del V(II) al reagire con l'aria oppure all'evoluzione di idrogeno nel elettrodo negativo durante la carica [26]. Per realizzare questo processo però, la misura accurata dello SoC è assolutamente necessaria; così come un'adeguata calibrazione basata sulla composizione e sulla temperatura di lavoro dell'elettrolita, variabile durante i cicli di carica-scarica.

4.1.3 Titolazione potenziometrica

La titolazione potenziometrica è una procedura chimica basata sul far reagire un campione di soluzione con un altro composto chiamato titolante per riuscire ad individuare le concentrazioni di ognuna delle specie in essa presenti. Tramite la misura della variazione del potenziale elettrochimico tra due elettrodi, uno di riferimento e uno di lavoro, si riesce a determinare la quantità di soluzione che è ancora in grado di reagire (V(IV) per l'elettrolita positivo e V(III) per l'elettrolita negativo) nella mostra studiata [27].

Questa metodologia, se implementata correttamente, permette di risalire allo SoC per via chimica in maniera precisa e affidabile perché misura chimicamente le concentrazioni delle specie senza essere influenzata da fenomeni secondari, permettendo così di risalire ad ogni possibile sbilanciamento o effetti indesiderati negli elettroliti [28].

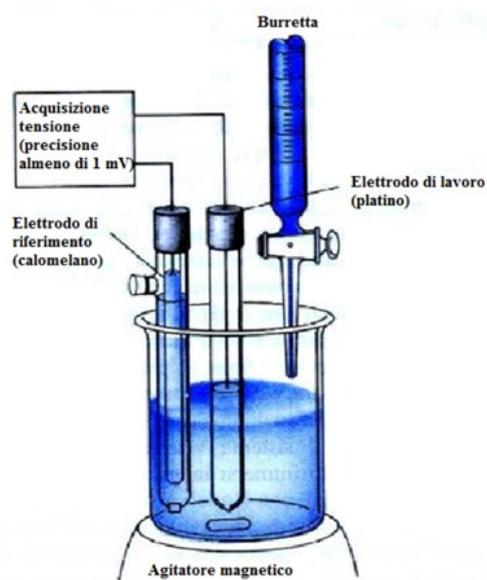


Figura 4-3. Schema dell'apparecchiatura necessaria per realizzare la titolazione potenziometrica

Per realizzare la titolazione potenziometrica servono: un elettrodo di riferimento con potenziale noto, costante nel tempo e inerte alle soluzioni di vanadio e alla sua composizione; un elettrodo di lavoro o indicatore per misurare la variazione del potenziale elettrochimico o potenziale di ossido-riduzione; un dispositivo di misura e visualizzazione dei valori acquisiti. La strumentazione necessaria per realizzare questa metodologia in maniera manuale può essere osservata in Figura 4-3. I titolanti utilizzati per realizzare titolazioni di vanadio sono di solito il permanganato di potassio (KMnO_4), ossidante molto forte con un potenziale standard di riduzione di 1,51 V; oppure il bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), leggermente più debole e che presenta un valore di 1,33 V.

Tramite l'acquisizione dei valori del potenziale elettrochimico, al variare del volume di titolante aggiunto si riesce a ottenere un grafico a forma di "S" formato da un primo tratto, quasi costante, caratterizzato dalla presenza di più specie scariche con potenziale minore; una zona centrale circa verticale dove avviene la transizione da una specie all'altra; e finalmente un'ultima zona simile alla prima caratterizzata dalla presenza della specie carica, anche questa costante. Nella zona di transizione si può individuare il punto di equivalenza che rappresenta l'equilibrio di cariche tra le due specie in coesistenza. In Figura 4-4 può essere osservata una generica curva di titolazione per un composto con due diversi stati di ossidazione titolato con acido perclorico, dove il secondo grafico permette l'individuazione del punto di equivalenza tramite la derivata del potenziale elettrochimico rispetto il volume di titolante aggiunto.

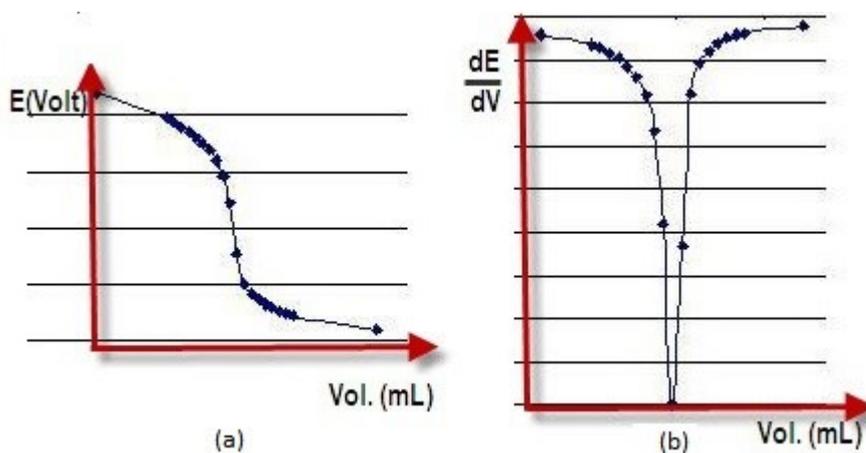


Figura 4-4. Curva di titolazione generica (a) e derivata dell'andamento della tensione (b) in funzione del volume di titolante

Le principali criticità di questa metodologia sono rappresentate dall'elevato tempo per realizzare ogni misura, dovendo estrarre un campione di ogni serbatoio per poi procedere alla sua titolazione manuale (questo potrebbe essere evitato con l'ausilio di una stazione automatica

per titolazione, ma avrebbe un elevato costo); inoltre la necessità di evitare che il V(II) entri in contatto con l'atmosfera e si ossidi perdendo la carica ottenuta. Per evitarlo solitamente si lavora in ambiente inerte (bagno di azoto), ma la presenza di questo ultimo può creare dei disturbi nelle misure.

4.1.4 Assorbimento della radiazione IR

Questa metodologia è molto simile alla spettrofotometria di luce visibile però utilizza lunghezze d'onda leggermente superiori a essa, nello spettro dell'infrarosso. È basata sullo stesso principio dell'assorbanza, e ha bisogno di un LED infrarosso e di un diodo rivelatore IR. Negli studi realizzati, a causa della presenza di micro-bolle nelle soluzioni si creano dei disturbi molto elevati ed è per questo che per essere utilizzata è necessario far scorrere gli elettroliti all'interno di tubi di vetro che si comportano come delle lenti. Con l'utilizzo di questi tubi vetrati si riesce ad aumentare l'intensità del segnale fino a 24 volte, evitando così i problemi di disturbo [29]. In Figura 4-5 si può osservare uno schema di funzionamento di questa tecnologia per il monitoraggio dello stato di carica.

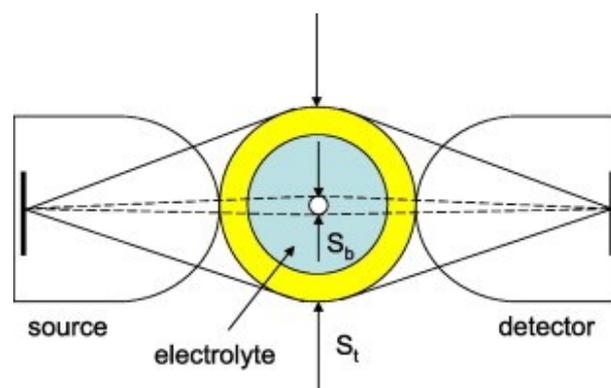


Figura 4-5. Schema di funzionamento del sistema di misura dello SoC tramite l'utilizzo di radiazione infrarossa [29]

Questa tecnologia permette un controllo continuo a tempo reale durante l'operazione della batteria, e permette di ottenere errori inferiori all'1% nell'andamento dello SoC dell'elettrolita negativo. Per l'elettrolita positivo, a sua volta, permette di individuare solamente la completa presenza di V(IV) oppure V(V), corrispondente rispettivamente a valori di SoC del 0 e del 100%. Anche se non serve per realizzare un controllo continuo dello stato di carica per questo elettrolita, permette di individuare gli sbilanci tra i due ed evitare la sovraccarica del positivo, evitando fenomeni di degradazione e corrosione della grafite. L'altro svantaggio principale di questa metodologia è il fatto di richiedere una conoscenza dello SoC tale da permettere la calibrazione del sensore.

4.1.5 Misura della conduttività delle soluzioni elettrolitiche

Questa metodologia è basata sulla variazione della resistività elettrica delle soluzioni al variare della loro composizione. All'aumentare dello stato di carica la conduttività totale di entrambe le soluzioni sale perché le specie cariche, V(V) e V(II), presentano valori più alti di quelle scariche, V(IV) e V(III). In Tabella 4-1 si può osservare la conduttività dei quattro ioni di vanadio a una temperatura di 22 °C per diverse concentrazioni di vanadio e di acido solforico. Per una determinata composizione, la conduttività delle specie cariche è sempre più elevata di quella delle specie scariche. Dalla Tabella 4-1 si può anche capire che, nonostante un'elevata concentrazione di vanadio permetta di realizzare un accumulo di energia maggiore, aumentare la concentrazione significa anche avere una conduttività maggiore e quindi un aumento delle perdite ohmiche nelle celle [26].

Vanadium ion	Vanadium ion concentration (M) ±0.1 M	Total sulfate concentration (M) ±0.1 M	Conductivity (mS cm ⁻¹) ±5%
V(V)	2.0	5.0	365
	2.0	4.5	350
	2.0	4.0	335
	1.5	4.0	385
	1.0	4.0	420
	0.5	4.0	440
V(IV)	2.0	5.0	200
	2.0	4.5	200
	2.0	4.0	175
	1.5	4.0	229
	1.0	4.0	285
	0.5	4.0	340
V(III)	2.0	5.0	220
	2.0	4.5	190
	2.0	4.0	160
	1.5	4.0	210
	1.0	4.0	270
	0.5	4.0	339
V(II)	2.0	5.0	240
	2.0	4.5	230
	2.0	4.0	210
	1.5	4.0	260
	1.0	4.0	320
	0.5	4.0	370

Tabella 4-1. Conduttività degli ioni vanadio in funzione della concentrazione di vanadio e acido solforico a una temperatura di 22 °C [26]

Questa metodologia permette di ottenere risultati affidabili e precisi per entrambi gli elettroliti (Figura 4-6), ma presenta due principali problemi. Il primo problema è la necessità di un'accurata calibrazione che ha bisogno della conoscenza reale dello SoC, e questa calibrazione deve tener conto sia della composizione dell'elettrolita sia della temperatura di lavoro, variabile lungo i cicli di carica/scarica. Per realizzare una calibrazione adeguata bisogna quindi creare delle mappe

che contengano SoC, temperatura e composizione. Il secondo problema è il fenomeno del *crossover*, giacché la diffusione di ioni vanadio altera la misura della conduttività, risultando in una determinazione dello stato di carica non abbastanza preciso.

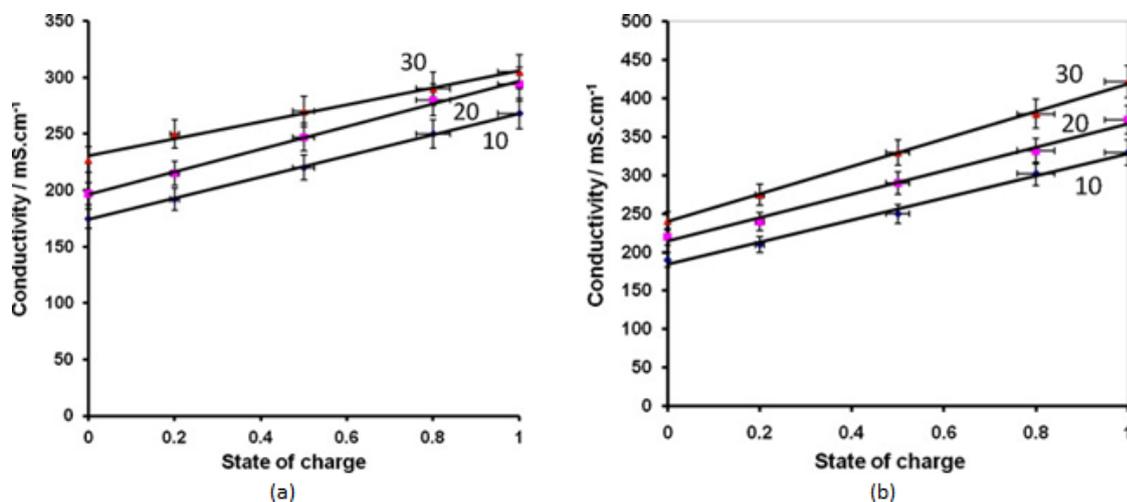


Figura 4-6. Andamento della conduttività per l'elettrolita negativo (a) e positivo (b) in funzione dello stato di carica a temperatura di 10, 20 e 30 °C [26]

4.2 Metodologia usata attualmente e risultati

Attualmente nell'impianto del Laboratorio di Energy Storage dell'Università degli Studi di Padova si usa la prima metodologia descritta per misurare lo stato di carica, cioè la determinazione teorica attraverso la misura dell'OCV della cella a vuoto installata all'esterno dello *stack*. Questa cella a vuoto è mostrata in Figura 4-7, così come un dettaglio di essa smontata durante i lavori di manutenzione straordinari che saranno trattati in §6. Come spiegato precedentemente, questo permette un facile monitoraggio dello stato di carica in tempo reale ma è basato su un metodo teorico e non empirico, quindi i risultati ottenuti possono differire leggermente del comportamento reale dell'impianto. Oltre a questo non permette di quantificare il *crossover* che avviene nello *stack*, né fornisce informazioni per evitare le possibili sovraccariche ad elevati SoC.

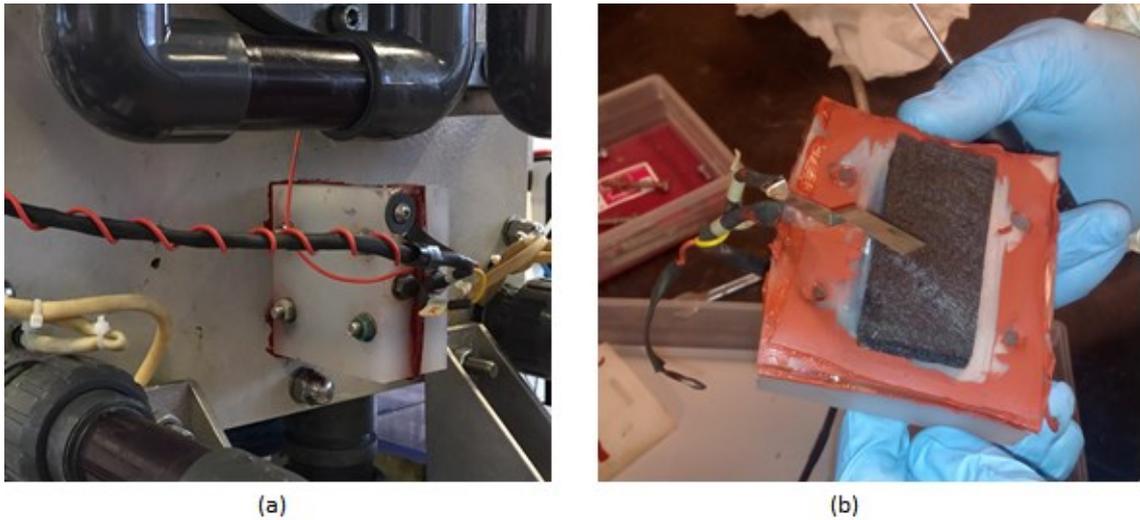


Figura 4-7. Cella a vuoto installata all'esterno dello stack (a) e dettaglio della cella a vuoto smontata durante i lavori di manutenzione straordinaria (b)

Per la determinazione e il monitoraggio dello stato di carica è stata creata una curva con delle correlazioni teoriche tra tensione di circuito aperto OCV, in ordinata, e percentuale dello stato di carica in ascissa, esistenti in letteratura. Questo grafico permette di trasformare il segnale acquisito di tensione nel suo equivalente SoC, ed è mostrato in Figura 4-8.

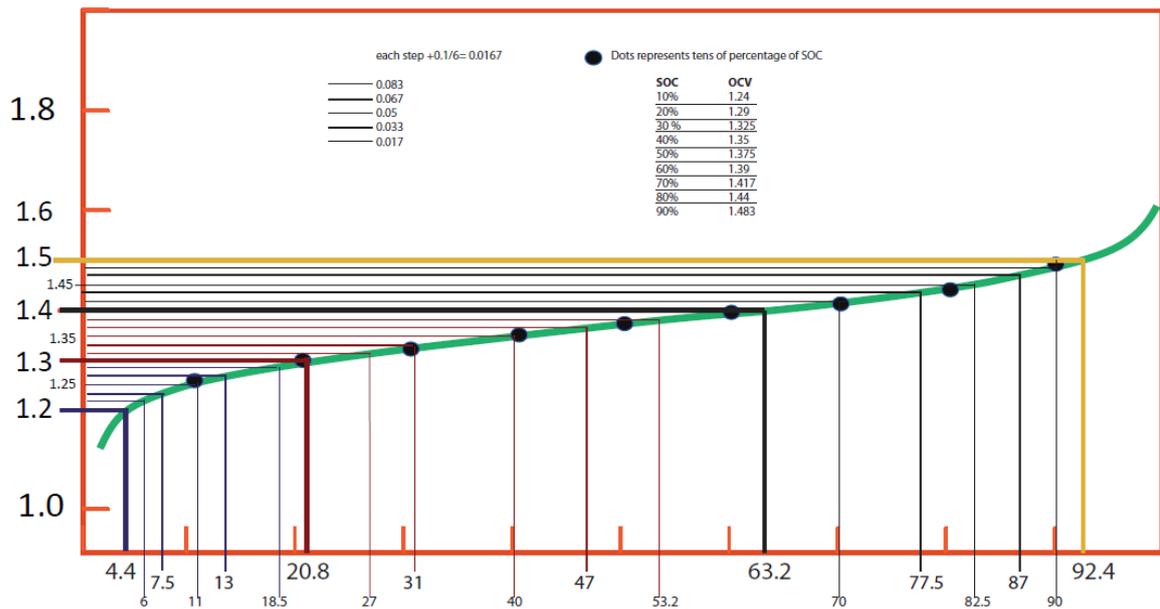


Figura 4-8. Curva con la correlazione teorica tra valore di OCV e stato di carica

4.3 Prospettive e miglioramenti futuri

Nel periodo concluso di questo lavoro di tesi sono stati avviati numerosi progetti volti al miglioramento dell'impianto a seguito della necessità di un controllo e della conoscenza più precisa dello stato di carica, anche se non sono ancora state implementati.

La principale linea di sviluppo è stata l'implementazione della tecnica di titolazione potenziometrica su entrambi gli elettroliti per riuscire a individuare il comportamento reale del sistema presente nel laboratorio, evitando così il fatto di dover basarsi su una equazione elettrochimica teorica che non riesce ad aver conto delle condizioni operative reali. Per realizzare la titolazione si è deciso di utilizzare il permanganato di potassio KMnO_4 come titolante, un elettrodo di carbone vetroso o di platino come elettrodo di lavoro e un elettrodo al calomelano come riferimento. Come già descritto prima, per l'elettrolita positivo questa procedura non presenta grandi problematiche, ma per quello negativo bisogna avere conto dell'ossidazione del V(II) con l'idrogeno presente nell'atmosfera. Inizialmente si era pensato di realizzare tutta la procedura in un ambiente inerte all'interno di una *glove box* (contenitore sigillato), ma il fatto di avere i cavi dedicati all'acquisizione in presenza di azoto creava dei disturbi e degli errori significativi nella misura. Per evitare queste interferenze si è deciso di lavorare senza l'utilizzo della *glove box* ma mantenendo l'ambiente inerte unicamente nella provetta dove ci sarà il campione di soluzione, inserendovi dunque gli elettrodi ma non i cavi che collegano questi con il sistema di acquisizione.

Con questa metodologia si riesce a conoscere lo stato di carica in maniera precisa risalendo direttamente al rapporto tra concentrazioni, essendo quest'ultimo la definizione di stato di carica come mostrato in (4.1). Nonostante ciò, con questa metodologia manuale non si riesce a realizzare un controllo in tempo reale dello stato di carica degli elettroliti, quindi il *crossover* e reazioni secondarie non possono essere né misurate né controllate.

5 Curve di polarizzazione

Le curve di polarizzazione servono a descrivere la batteria e le sue prestazioni e si costruiscono graficando l'andamento della tensione in funzione della corrente oppure della densità di corrente. Queste curve presentano generalmente un andamento a forma di "S" con tre aree perfettamente definite e differenziate tra loro: una prima parte dove predominano le perdite per attivazione, una seconda caratterizzata per le perdite ohmiche e un'ultima dove si può notare un immediato e brusco calare della tensione dovuto ai fenomeni di trasporto, azzerando la tensione. Questo comportamento può essere osservato Figura 5-1, con le tre aree appena descritte disegnate in colori diversi.

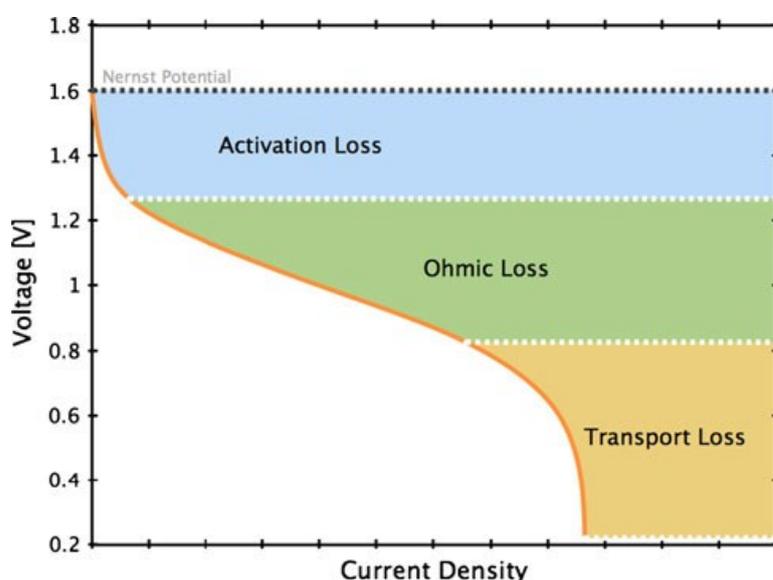


Figura 5-1. Esempio di curva di polarizzazione generica [30]

La prima parte di una curva di polarizzazione è dominata dalle perdite d'attivazione ed appare ad elevata tensione e a bassa densità di corrente (o corrente). Questa zona è caratterizzata dalle perdite dovute alla sovratensione necessaria per superare l'energia di attivazione delle reazioni elettrochimiche, cioè l'innesco della trasformazione dei reagenti in prodotti.

La zona ohmica di una curva di polarizzazione presenta un andamento lineare ed è dominata dalle perdite per il trasporto di cariche attraverso i componenti della cella o, nel nostro caso, dello *stack*. Comprende le perdite per trasporto ionico degli elettroliti e le membrane, la resistenza elettrica negli elettrodi e tutte le resistenze di contatto tra elementi delle celle.

Infine, nella terza parte della curva il fenomeno predominante è il trasporto di massa e appare ad elevate densità di corrente. In questa zona il flusso di nuovi reagenti non è abbastanza elevato

per sostenere le reazioni oppure questi reagenti sono consumati troppo velocemente. Questo può essere dovuto a una concentrazione troppo ridotta di specie attive nella soluzione oppure a una portata d'elettroliti eccessivamente bassa nello *stack*. In entrambi i casi si verifica una caduta quasi verticale di tensione.

5.1 Metodologia per l'acquisizione

Precedentemente allo sviluppo di questo lavoro di tesi era già stata realizzata una prima campagna d'acquisizione di dati tramite il *power supply* presentato in §3.5. Questo elemento può essere usato sia come alimentatore sia come carico, ma bisogna aver presente la limitazione dei 75 A che riesce a tenere. Dopo diverse misure preliminari è stato deciso di aumentare il carico tramite l'utilizzo di un carico passivo variabile per permettere di raggiungere correnti fino a 150 A in scarica. I primi dati sperimentali sono stati ricavati attraverso questa campagna iniziale e sono stati utilizzati per constatare che le prestazioni dichiarate dello *stack* erano state chiaramente sottovalutate. Per un maggior approfondimento su questa campagna d'acquisizione il lettore può nuovamente far riferimento a [19].

La seconda campagna per ricavare le curve di polarizzazione dell'impianto è stata realizzata tramite l'utilizzo sia del *power supply* sia del carico resistivo progettato e costruito appositamente a questo scopo, come descritto in §3.5. La procedura eseguita per l'acquisizione delle curve è stata sempre la stessa per rendere possibile il confronto tra le curve ottenute e per facilitarne la sua ripetibilità, modificando solamente lo SoC. A causa delle limitazioni del *power supply*, le curve in carica riescono ad arrivare solamente fino ai 74 A mentre quelle in scarica fino a circa 400 A, limitati sia per il carico sia per i teleruttori. Le curve in scarica sono state divise in due parti: una realizzata dal *power supply* completamente automatizzata e un'altra realizzata semi-manualmente con il carico resistivo.

5.1.1 Acquisizione tramite il *power supply*

La procedura eseguita per realizzare l'acquisizione tramite il *power supply* è completamente automatizzata e si realizza in maniera autonoma. Questa procedura è esattamente la stessa sia in carica che in scarica, invertendo il senso della corrente erogata o assorbita rispettivamente dall'alimentatore. Questa procedura è formata da una prima parte d'acquisizione tramite LabVIEW e una seconda parte di elaborazione dei dati tramite il software matematico MATLAB.

La parte d'acquisizione tramite LabVIEW presenta il diagramma di flusso mostrato in Figura 5-2, nel quale una volta impostate le condizioni operative da parte dell'utente il programma entra in un ciclo *While Loop* dal quale non esce finché non è raggiunto il limite di corrente o si verifica qualche errore. Questa procedura parte da una corrente nulla, aspetta inizialmente 10 secondi per evitare gli effetti dei possibili transitori e inizia il *loop* di acquisizione. Questo *loop* è costituito inizialmente da un'attesa di 5 secondi per evitare i transitori tra correnti diverse. Dopodiché inizia il salvataggio della tensione per 15 secondi, genera un file con tutti i dati salvati più le caratteristiche di lavoro (SoC, corrente e portata), realizza il segnale per lo *step* di corrente di 2 A e prima di applicarlo esegue un controllo sui limiti operativi. Nel caso la corrente massima non sia stata ancora superata e non ci siano altri problemi (tensioni di cella troppo alte o basse, *Alfa-Factor* troppo basso, ecc.) il programma dà il consenso e il *power supply* applica il gradino di corrente. In caso contrario, il programma esce dal *loop* e realizza il salvataggio e la chiusura del processo.

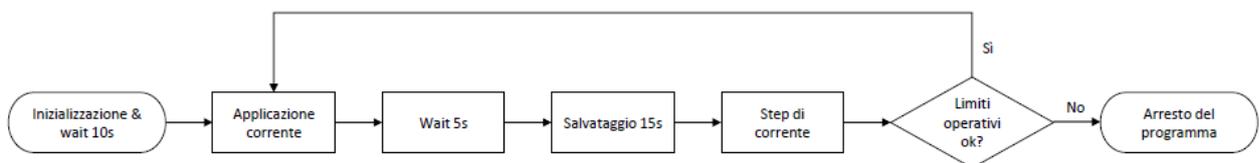


Figura 5-2. Diagramma di flusso della sub-routine LabVIEW per il ricavo delle curve di polarizzazione

La parte dell'elaborazione dei dati è realizzata in MATLAB. Il programma creato prende tutti i *file* generati da LabVIEW e realizza la media di tutti i valori di tensione per ogni *step* di corrente del *power supply*. Questo permette di ottenere una coppia di punti tensione-corrente per ogni *file*, che successivamente sono inseriti in un grafico per ottenere le curve di polarizzazione.

5.1.2 Acquisizione tramite il carico resistivo

L'acquisizione tramite il carico resistivo è un processo semi-manuale dovuto alle limitazioni del *power supply* e al non disporre di un carico elettronico che riesca a tenere le elevate correnti con cui lavora. È usato solamente in operazioni di scarica e la procedura è simile a quella usata durante l'acquisizione automatica: una volta iniziato aspetta cinque secondi e dopo realizza il salvataggio per 15 secondi, generando un file con i dati salvati prima di fermarsi. La principale differenza è che in questo caso il carico è passivo e non attivo come nel caso del *power supply*, quindi questo deve essere regolato manualmente prima dall'inizio della scarica. Per realizzare questa regolazione sono stati posti in essere precedentemente lavori di calibrazione del carico resistivo.

Anche in questo caso si è creato un codice MATLAB che realizza esattamente la stessa funzionalità del caso precedente, cioè apre tutti i file e crea delle coppie tensione-corrente realizzando la media di tutti i valori sia di corrente sia di tensione per procedere poi a produrre le curve di polarizzazione.

5.2 Risultati ottenuti

Le curve di polarizzazione ottenute tramite le procedure appena dettagliate sono mostrate e spiegate in seguito. In Figura 5-3 si mostra la curva di polarizzazione della batteria in carica (andamento della tensione in funzione del corrente), mentre in Figura 5-4 la curva della potenza assorbita in funzione del corrente dove si può osservare un massimo di circa 5 kW. Nei grafici sono stati sovrapposti stati di carica dal 10 al 90%. Nelle curve di polarizzazione ottenute si può osservare un comportamento lineare o quasi lineare per tutti gli stati di carica. Nei casi a SoC elevato, si può osservare come negli ultimi punti non si è raggiunta la corrente massima perché la tensione di cella è andata sopra il limite operativo di 1,65 V.

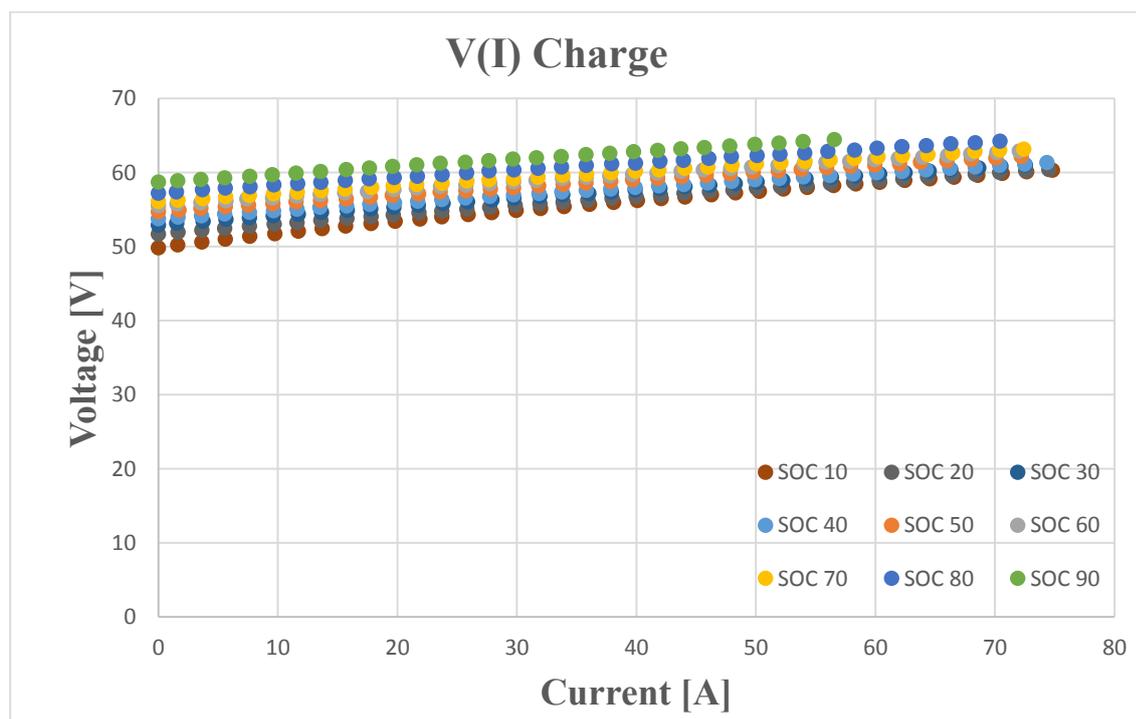


Figura 5-3. Curve di polarizzazione ottenute in fase di carica per SoC dal 10 al 90%

Non è raccomandabile superare il 90% di SoC senza un sistema apposito di misura e controllo della creazione di idrogeno nei serbatoi. Il principale problema è che l'elettrolita si riempie di elettroni che cercano le specie scariche V(III) e V(IV) per reagire e diventare specie cariche, ma a causa della sua bassa concentrazione non tutti gli elettroni riescono a realizzare questo

processo. Gli elettroni devono reagire con qualcosa e poiché si trovano in una soluzione in base acquosa di acido solforico iniziano un processo di elettrolisi generando idrogeno che mette i serbatoi in sovrappressione e fa calare l'efficienza del processo.

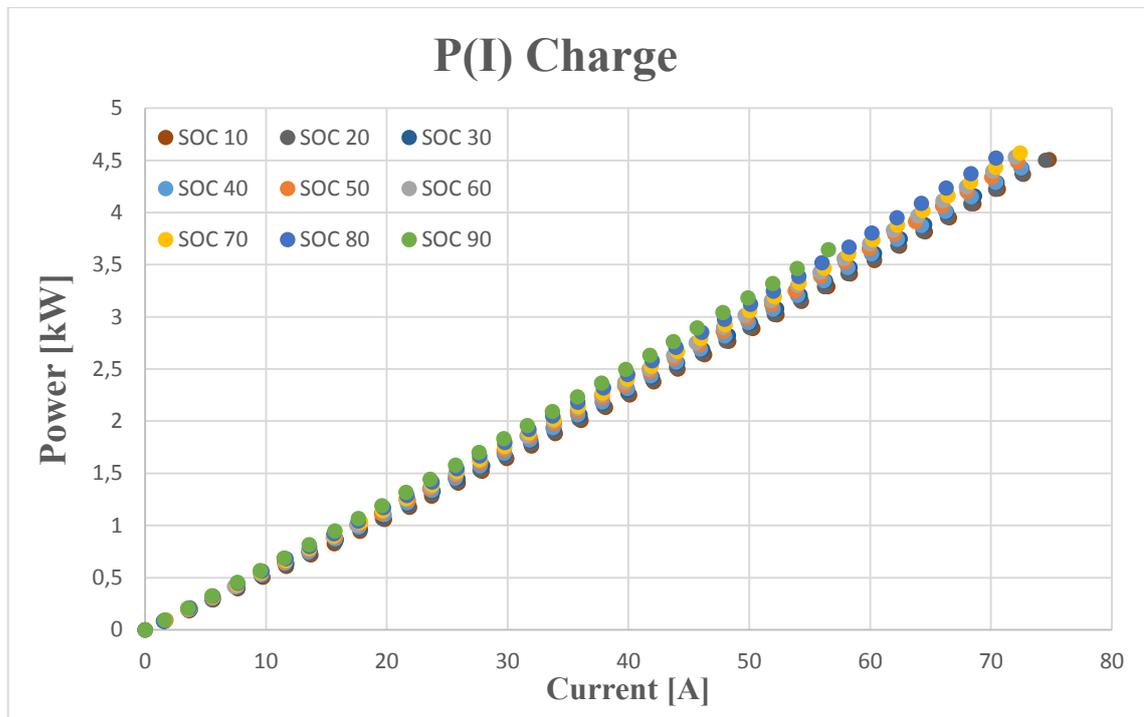


Figura 5-4. Curve potenza-corrente in fase di carica per SoC dal 10 al 90%

Figura 5-5 e Figura 5-6 mostrano rispettivamente la curva di polarizzazione in scarica e la potenza erogata dalla batteria, per stati di carica compresi tra il 10 e il 90%. Nelle curve di polarizzazione la prima parte dell'andamento risulta essere molto regolare, realizzata tramite il *power supply* per correnti fino a circa 70/75 A, e per una seconda parte realizzata manualmente tramite l'utilizzo del carico resistivo. Nelle curve di polarizzazione si può osservare che alla portata di lavoro fissata pari a 29,5 litri al minuto, la zona dominata dalle perdite di attivazione non appare a nessun stato di carica. Questo è dovuto al grosso spessore dei feltri usati come elettrodi, che forniscono un'elevata superficie attiva dove fare avvenire la reazione. L'elevato spessore dei filtri è controproducente per quanto concerne la zona di perdite ohmiche in quanto genera una resistenza maggiore, ma permette di eliminare completamente le perdite per attivazione. Per elevati stati di carica non si riesce neanche ad arrivare nella zona di perdite caratterizzata dal trasporto di massa, mentre a SoC ridotti appare la forma tipica a "ginocchio" con un calo quasi immediato della tensione. Questo è spiegabile col fatto che, anche mantenendo la portata costante e quindi il flusso di elettroliti che arriva ad ogni semi-cella, le concentrazioni delle specie reagenti V(II) e V(V) a bassi stati di carica sono molto minori e quindi non ne arriva abbastanza,

impossibilitando la reazione redox e facendo crollare la tensione. Le curve sono quindi principalmente caratterizzate dalla zona ohmica, quindi l'ottimizzazione dei materiali che formano le celle e lo *stack* conduce direttamente a un netto aumento delle prestazioni della batteria riuscendo a fornire una potenza maggiore.

Nelle curve di polarizzazione si può anche osservare che la tensione dello *stack* non cala mai sotto i 10/20 V. Questo è causato dal controllo imposto sulla tensione delle singole celle consistente nella fermata del processo se la tensione di almeno una sola cella scende sotto un valore di soglia 0,1 V. Questo controllo è stato impostato per evitare la polarizzazione inversa della cella in cui la sua tensione apparente, acquisita tramite LabVIEW, appare negativa a causa del carico anche se la tensione di Nernst della cella rimane chiaramente positiva.

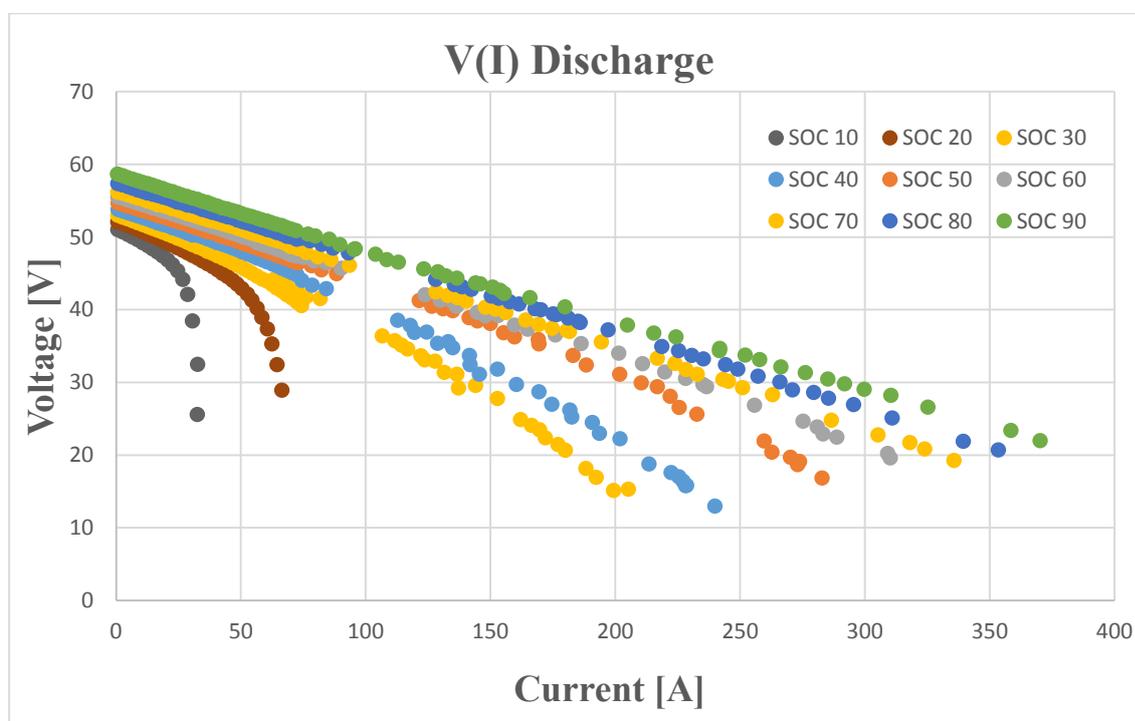


Figura 5-5. Curve di polarizzazione ottenute in fase di scarica per SoC dal 10 al 90%

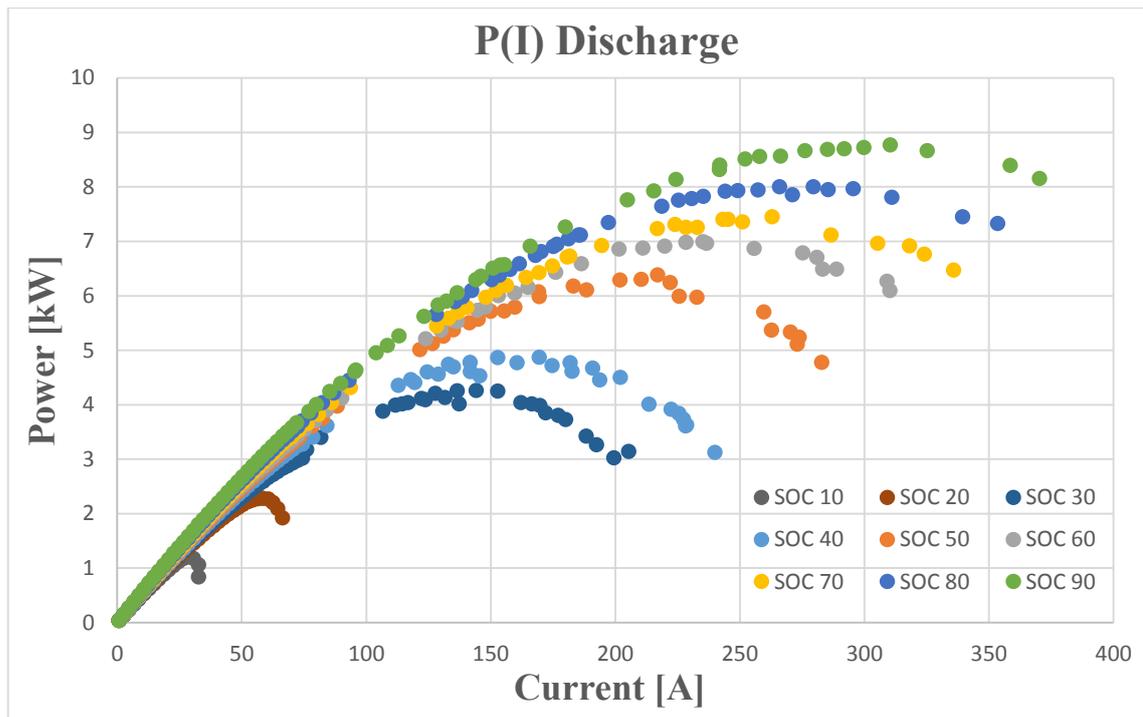


Figura 5-6. Curve potenza-corrente in fase di scarica per SoC dal 10 al 90%

Le curve ottenute sono state sempre realizzate nelle stesse condizioni operative, con le stesse tempistiche e a portata costante con valore pari a 29,5 l/min. Per studiare però se con questi tempi si evita effettivamente il transitorio è stato deciso di realizzare una curva corrente-tempo ad elevato stato di carica (SoC 90%) per un periodo di 3 minuti. La Figura 5-7 mostra l'andamento ottenuto, da dove è possibile individuare due fattori importanti: le tempistiche utilizzate non eliminano completamente il transitorio e i tempi necessari per farlo. Grazie a questa prova si è riuscito a capire meglio il comportamento dinamico e si è deciso di realizzare una comparazione con curve che sono state chiamate Steady-State o stazionarie. Per l'acquisizione di queste curve è stata eseguita la stessa procedura di prima realizzando degli aggiustamenti nei tempi: la fase di attesa prima di iniziare il salvataggio passa dai 5 ai 30 secondi e poi è salvata per 20 secondi invece dei 15 precedenti. All'aumentare del tempo totale di ogni punto acquisito dai 20 ai 50 secondi e alla vista della linearità delle curve finora ottenute è stato deciso di aumentare i gradini di corrente applicati dal *power supply* dai 2 ai 5 A, evitando così anche la scarica eccessiva della batteria nel processo.

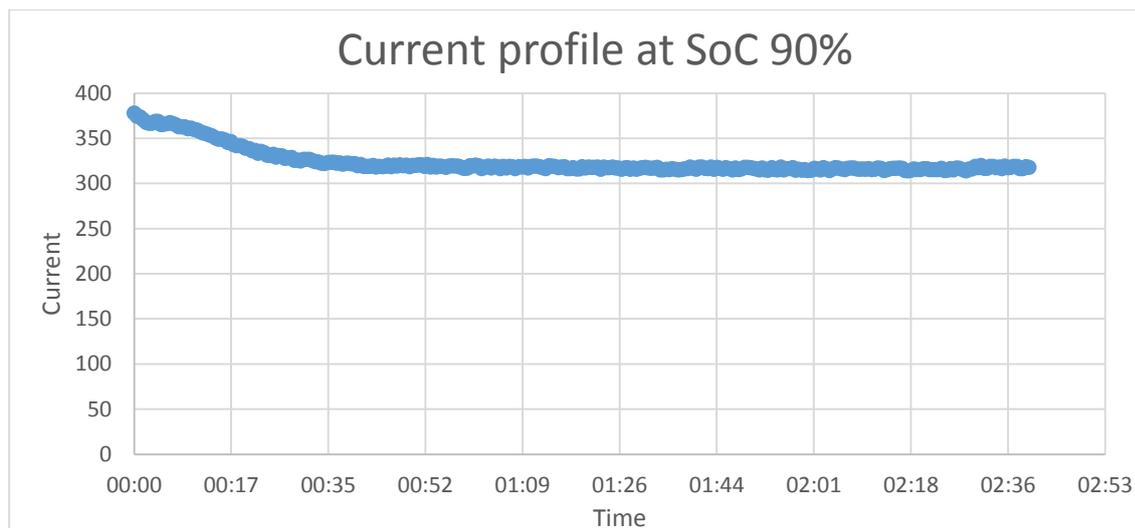


Figura 5-7. Andamento della corrente in funzione del tempo a SoC 90%

In Figura 5-8 possono essere osservate le curve di polarizzazione ottenute prima e dopo la modifica nei tempi d’acquisizione di due stati di carica generici, in questo caso 50 e 90%. Le due curve presentano un comportamento molto simile, specialmente a bassa densità di corrente (o bassa corrente). Quando questa aumenta si può osservare che la curva ad elevato stato di carica presenta un comportamento più simile nelle due condizioni (stazionaria e dinamica) che quella al 50% di SoC, dove il distacco tra l’una e l’altra è più evidente.

Rispetto all’erogazione di potenza, mostrato in Figura 5-9, questa è circa un kilowatt minore sia in stazionario che in dinamico, ma presentando comunque valori che al minimo duplicano i valori dichiarati dello *stack*. Questo fatto però è molto interessante per quanto concerne le possibilità di utilizzo di questa tecnologia, che come già precedentemente menzionato in §1 può servire a soddisfare le costanti fluttuazioni della rete elettrica. Il fatto di poter erogare una sovratensione di più di un kilowatt per *stack*, anche se per un breve periodo di tempo, permette una elevata flessibilità progettuale e di funzionamento.

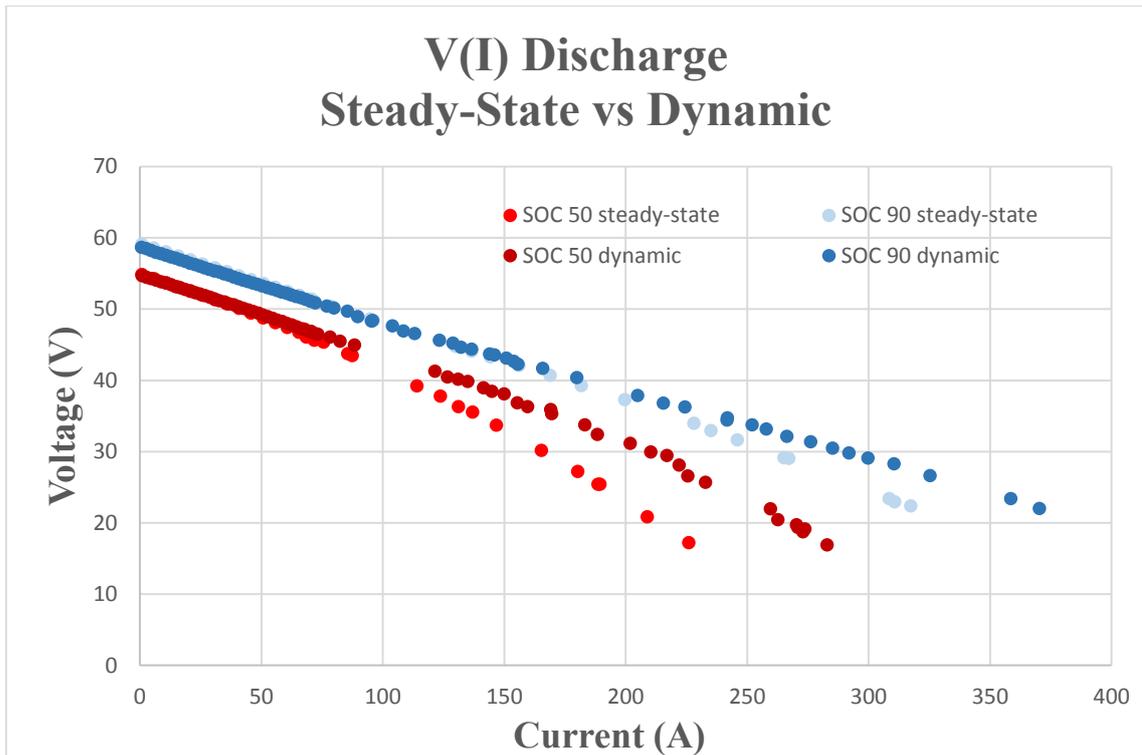


Figura 5-8. Confronto curve di polarizzazione in condizioni stazionarie (Steady-State) e dinamiche (Dynamic) per SoC al 50% e al 90% durante la scarica

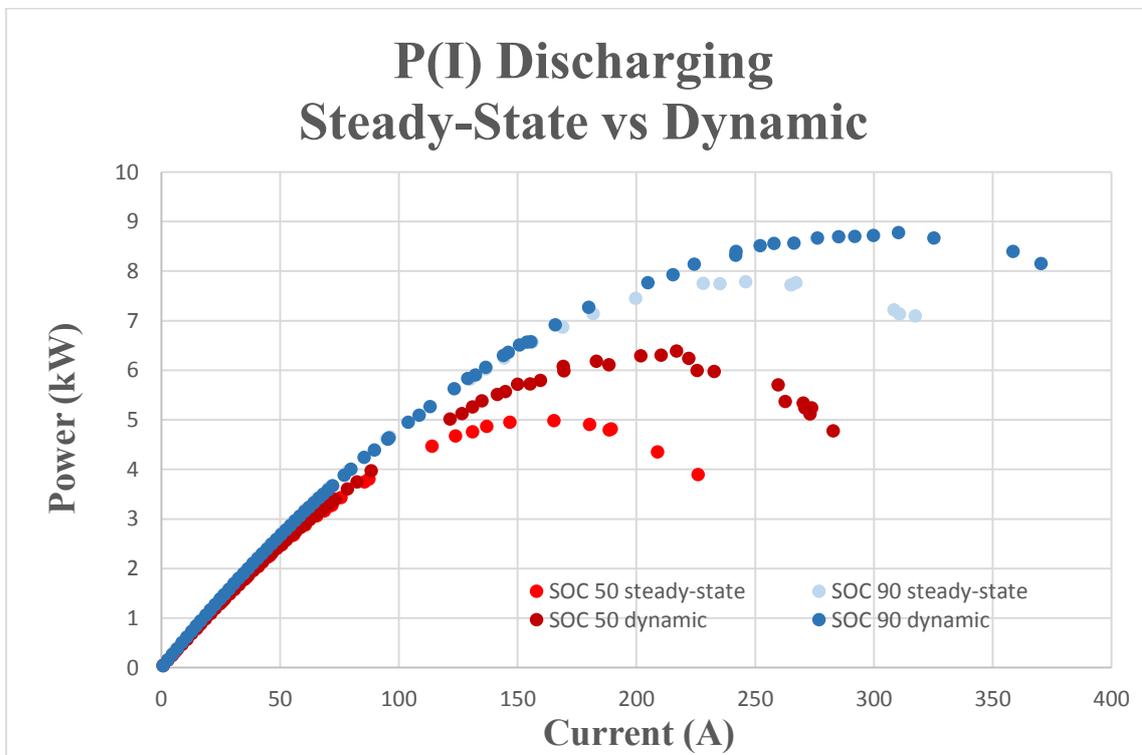


Figura 5-9 Confronto curve di potenza in condizioni stazionarie (Steady-State) e dinamiche (Dynamic) per SoC al 50% e al 90% durante la scarica

Nonostante tutti i risultati ottenuti e l'aver concluso la seconda campagna di acquisizione in modo soddisfacente, i lavori in questo campo non si considerano conclusi. Sono state individuate principalmente due vie future di approfondimento: la prima è l'acquisto di un *power supply* con prestazioni maggiori per permettere sia la realizzazione di scariche ancora più profonde oltre i 400 A, sia l'automatizzazione del processo senza dover usare il carico resistivo e così diminuire il fattore umano e standardizzare ancora più il processo. La seconda linea d'indagine su cui si sta lavorando è il raggiungimento di tensione di *stack* più vicine allo zero, giacché come può essere osservato nelle curve di polarizzazione in scarica (Figura 5-5 e Figura 5-8) per nessun valore di SoC si riesce ad andare sotto un valore di 10/20 V. Questo è dovuto al comportamento non omogeneo delle celle che formano lo *stack*, le quali per motivi di sicurezza non si portano sotto la tensione di 0,1 V. Ciò causa il fatto che quando la prima cella delle 40 che formano lo *stack* oltrepassa questa soglia, la polarizzazione si ferma anche se la tensione dello *stack* si trova ancora lontano dallo zero.

Oltre queste due linee principali, ulteriori campagne d'acquisizione sono state pianificate modificando le condizioni operative, principalmente lavorando a diversi valori di portata fissi e lasciando l'*Alfa-Factor* variare liberamente oppure fissando un valore di *Alfa-Factor* costante adeguando la portata a ogni SoC tramite il controllo PID sviluppato per le pompe.

6 Manutenzione straordinaria dello *stack*

Dopo più di un anno di funzionamento si è resa necessaria la realizzazione di una manutenzione straordinaria dello *stack*. In questo capitolo si descrive la procedura necessaria per l'esecuzione dei lavori corrispondenti, partendo dalla fase iniziale di preparazione e spostamento fino alla richiusura dello *stack* e al suo rimontaggio nell'impianto, così come le corrispondenti verifiche in tutte le fasi e operazioni.

6.1 Preparazione e spostamento

La fase preliminare è stata un'accurata pianificazione di tutti i processi e operazioni, ognuno con la sua tempistica e l'attrezzatura ausiliaria necessaria. Oltre alle diverse scatole e contenitori, i due principali elementi per questa procedura sono stati una gru manuale e una pressa idraulica. La gru è necessaria per il sollevamento e lo spostamento dello *stack*, mentre la pressa idraulica è stata necessaria per realizzare una compressione dello *stack* una volta finiti i lavori pertinenti per permetterne la richiusura. Per eseguire i lavori iniziali e la compressione con la presa previa all'introduzione delle sbarre filettate è stata necessaria la costruzione di un *rack* o supporto in alluminio specificamente progettato per questo scopo mostrato in Figura 6-1.

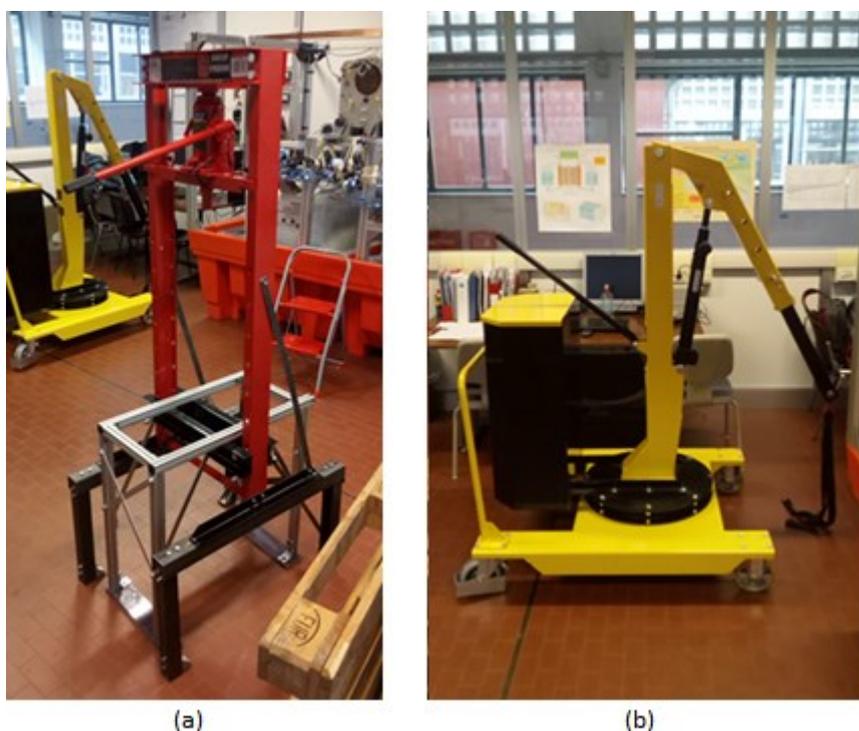


Figura 6-1. Dettaglio del rack creato in alluminio con la pressa (a) e gru usata per lo spostamento dello *stack* (b)

La prima operazione da realizzare è lo svuotamento nei corrispettivi serbatoi dell'elettrolita contenuto dentro lo *stack*. Così facendo si permette che l'elettrolita rimanente nei condotti interni e nei feltri si svuoti per gravità mentre si svolgono le altre operazioni, minimizzando il contenuto di soluzione dentro lo *stack* nelle successive fasi. Le connessioni elettriche tra ogni cella e il suo canale di misura sono state scollegate numerando sia la cella che il cavo, e sono anche stati smontati i trasduttori di corrente LEM e la cella a vuoto. Finito questo processo lo *stack* si trova isolato elettricamente e senza nessuna connessione. Per poter spostare lo *stack* si devono scollegare le connessioni idrauliche di ingresso e uscita degli elettroliti, facendo attenzione alla soluzione che sarà rimasta nei bocchettoni.

In questo momento lo *stack* può già essere spostato poiché non è più collegato a nessun altro elemento. Per rendere più semplice questa operazione la sbarra superiore frontale è stata smontata insieme a tutte le connessioni e agli altri elementi presenti, come ad esempio le luci o il pannello con le tensioni di cella. Infine, le due valvole a tre vie della parte frontale superiore che permettono il mescolamento delle due soluzioni sono state smontate. In Figura 6-2 si possono osservare sia l'impianto sia lo *stack* prima di iniziare lo spostamento. A sinistra si può osservare come lo *stack* ha ancora installate le due valvole a tre vie, mentre a destra sono state già smontate.

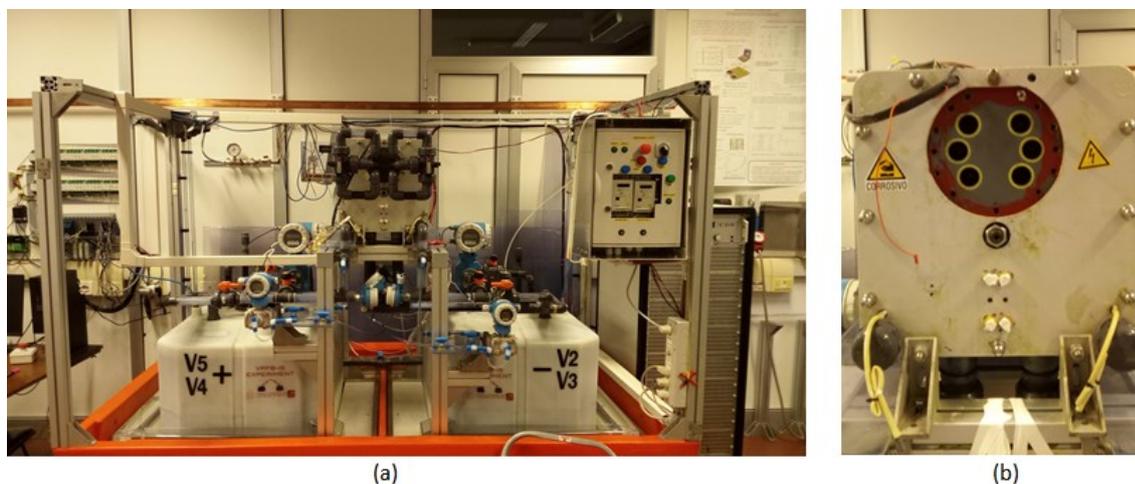


Figura 6-2. Immagine dell'impianto prima dello spostamento dello stack però con le valvole a tre vie ancora per smontare (a), e dettaglio dello stack pronto per lo spostamento (b)

Lo spostamento è stato realizzato in due fasi tramite l'utilizzo di diverse cinghie, di grilli uniti ai golfari che sono avvitati alle sbarre di chiusura dello *stack* e in ultimo della gru mostrata in Figura 6-1 (destra). Nella prima fase lo *stack* è stato sollevato tramite la gru e posizionato orizzontalmente sul *rack* di alluminio; mentre nella seconda è stato sollevato di nuovo per posizionarlo verticalmente sul banco di lavoro con la parte frontale sotto, facilitando così la

precipitazione del vanadio rimasto dentro verso i bocchettoni d'ingresso. Il processo di preparazione e sollevamento può essere osservato in Figura 6-3, così come uno dei grilli unito al golfare.

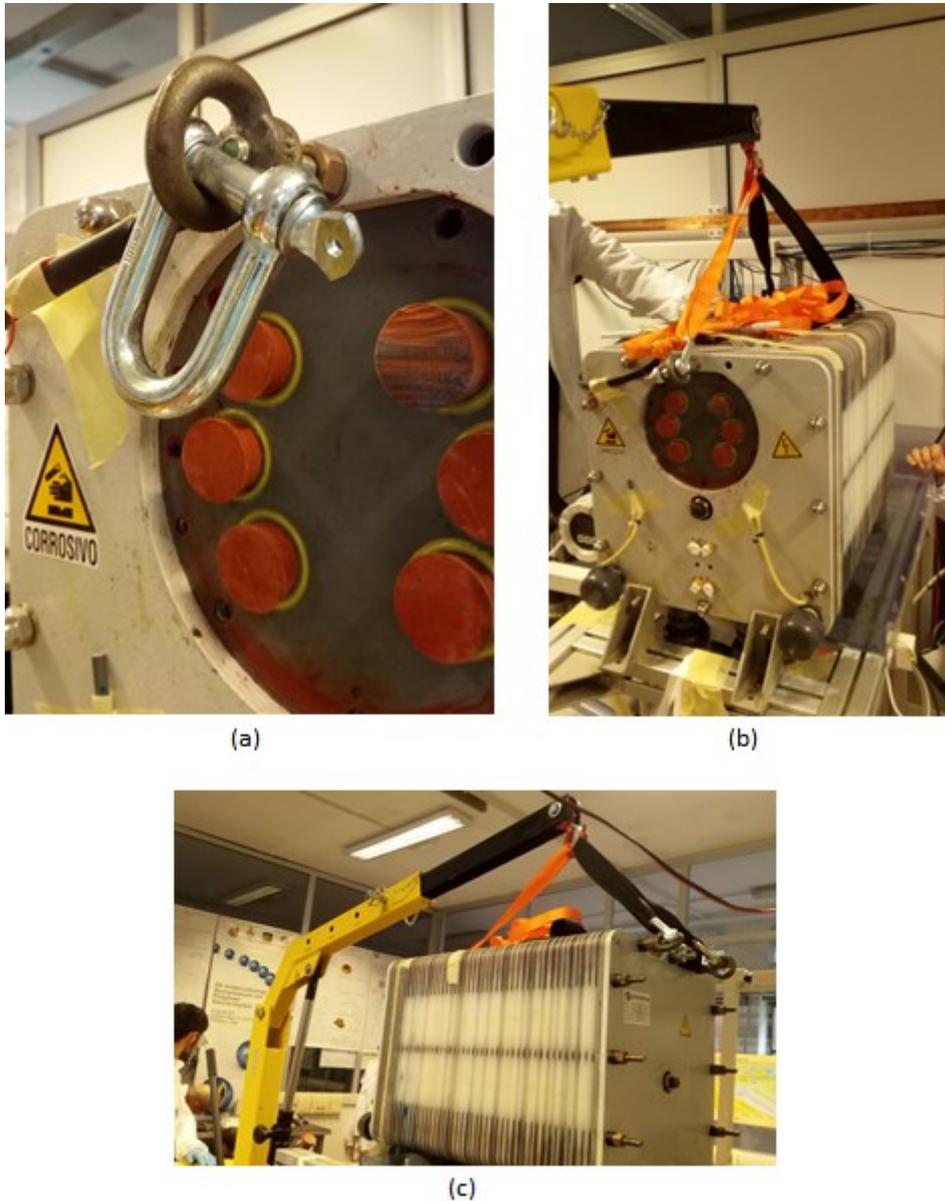


Figura 6-3. Dettaglio di un grillo unito a un golfare usato per l'attacco delle cinghie (a), preparazione (b) e sollevamento (c) dello *stack* per posizionarlo inizialmente nel rack e poi nel banco di lavoro

6.2 Apertura dello *stack*

Una volta che lo *stack* è posizionato verticalmente si procede all'inserimento di graffette per evitare l'apertura dei piatti bipolari che, come spiegato in §2.3.3, sono formati da due semi-piatti in polietilene uniti con silicone acetico (per permettere il posizionamento del collettore di grafite tra di loro). Durante il funzionamento normale i piatti sono compressi però quando si smonta lo

stack e diminuisce la pressione applicata su di loro, questi potrebbero aprirsi dato che il silicone può non essere in perfette condizioni, come si può osservare nel piatto numero 34 in Figura 6-4. I piatti sono stati numerati per permettere il rimontaggio nelle stesse condizioni in cui si trovavano prima dell'apertura.

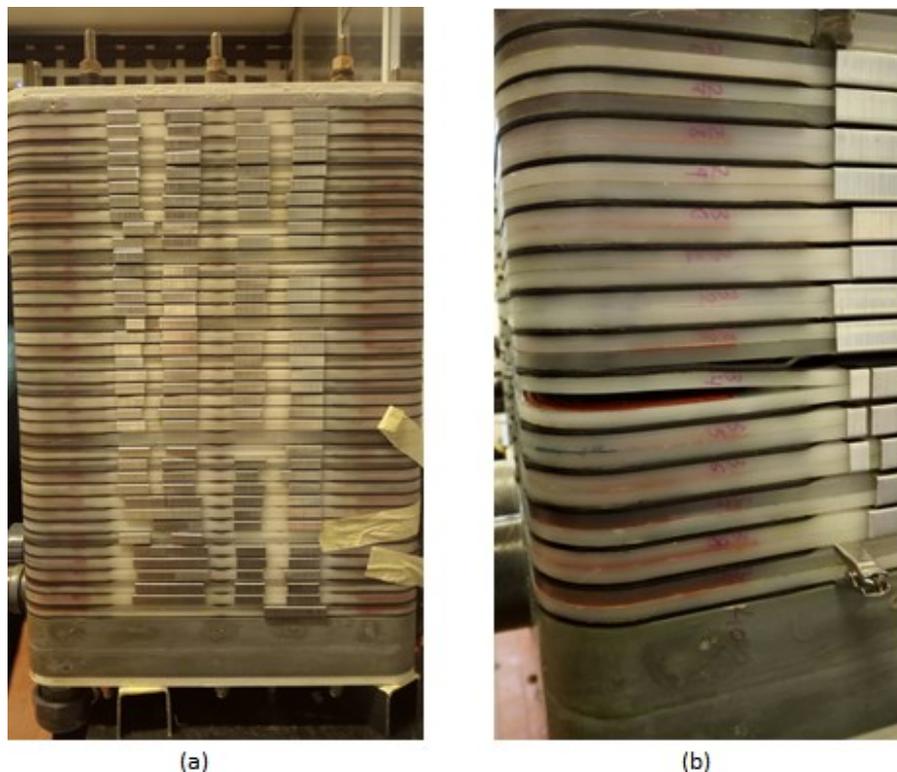


Figura 6-4. Collocazione delle graffette (a) e dettaglio dell'apertura di due semi-piatti (b)

Con tutte le graffette posizionate correttamente si procede allo svitamento progressivo dei dadi delle sbarre filettate per aprire lo *stack*, allentandone uno alla volta solo di una frazione di giro per ridurre la pressione gradualmente su tutta la testata. Il carico al quale sono sottoposte le sbarre è dell'ordine di circa 5 tonnellate, quindi uno squilibrio nella sua distribuzione potrebbe danneggiare sia le sbarre sia i componenti interni dello *stack*.

Con le sbarre rimosse si procede allo smontaggio e allo stoccaggio degli elementi dello *stack* per poi procedere al lavaggio e alle verifiche necessarie. Feltri, membrane, piatti bipolari e la testata posteriore sono posizionati separatamente in diverse scatole. Le membrane sono depositate in una scatola umidificata con acqua demineralizzata per evitarne l'essiccazione. Infine si smonta la testata anteriore, formata da una prima parte in PVC attraverso la quale fluiscono gli elettroliti, e una seconda parte consistente in una piastra di acciaio verniciato dove si appoggiano le sbarre filettate per chiudere lo *stack*.

6.3 Studio delle criticità e gli effetti prodotti dell'“aging”

Il primo problema individuato durante la manutenzione straordinaria è stato la perdita di elettrolita nella parte inferiore quando lo *stack* è stato messo in verticale, come può essere osservato in Figura 6-5 (a). Venendo posizionato verticalmente l'elettrolita restante dentro dello *stack* ha iniziato a scorrere verso il basso sia per gravità sia per la compressione degli strati superiori, favorendo il suo accumulo nei piatti inferiori vicino ai bocchettoni. La formazione di cristalli blu di V(IV) indica l'esistenza di perdite tra i piatti o nei bocchettoni, possibilmente derivati dalle operazioni fino al momento eseguite poiché durante il funzionamento normale non erano apparse. Questi residui di vanadio sono stati adeguatamente puliti e non sono riapparsi nelle fasi seguenti. Oltre alla perdita di elettrolita si sono anche osservati dei residui di PVC nei collettori degli elettroliti come si può notare in Figura 6-5 (b). Questi residui sono stati attribuiti a lavori di manutenzione precedenti sui bocchettoni, in cui non tutti i residui generati erano stati rimossi correttamente.

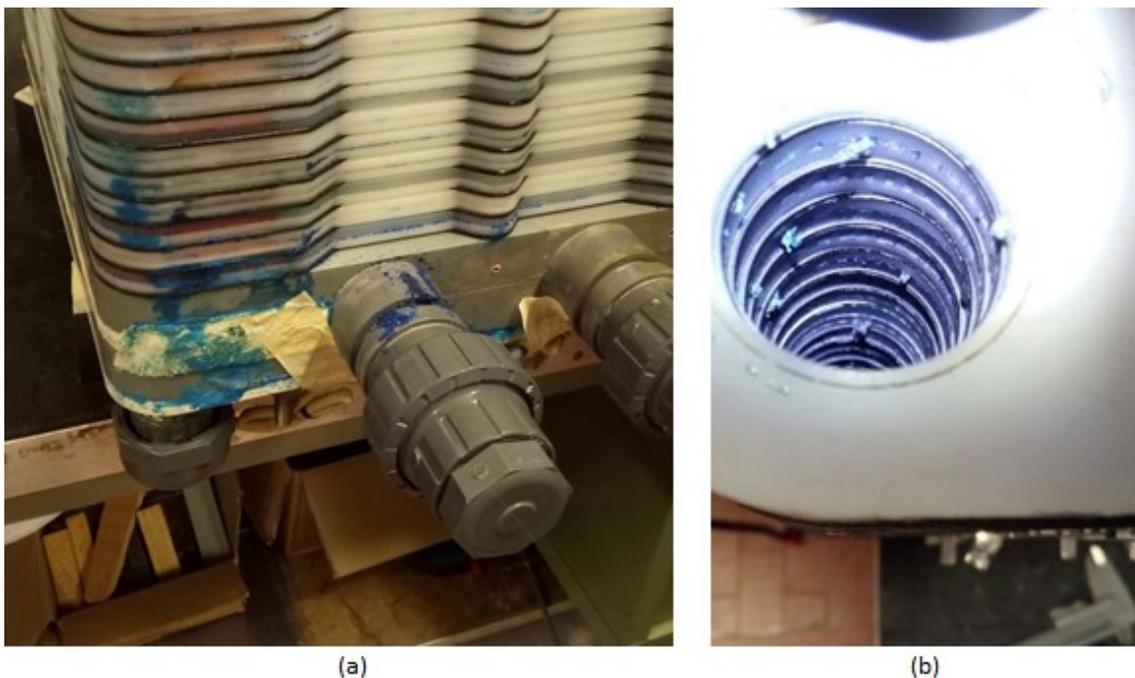


Figura 6-5. Dettaglio delle perdite di elettrolita posizionando lo *stack* in verticale (a) e residui nei collettori degli elettroliti (b)

La seconda criticità è stata l'apertura di alcuni piatti bipolari nonostante l'utilizzo delle graffette. In Figura 6-4 (a) si può osservare nel piatto numero 34 la separazione tra i due semi-piatti che lo formano, rendendo necessaria la sua sostituzione con un nuovo piatto. Oltre al piatto 34 si è sostituito anche il piatto 17 per lo stesso motivo, una separazione irreversibile dei due semi-piatti.

L'ultima fase dello smontaggio è stata la separazione della piastra d'acciaio dalla parte in PVC della testata. Nella sua giunzione è stata individuata la presenza di elettrolita, come mostrato in Figura 6-6. Un test di tenuta tra l'ingresso e l'uscita è stato eseguito senza rivelare perdite significative o collegamenti tra di loro. La presenza di soluzione è stata quindi attribuita a piccole perdite dovute al processo di costruzione della testata e non ad un malfunzionamento dell'impianto.

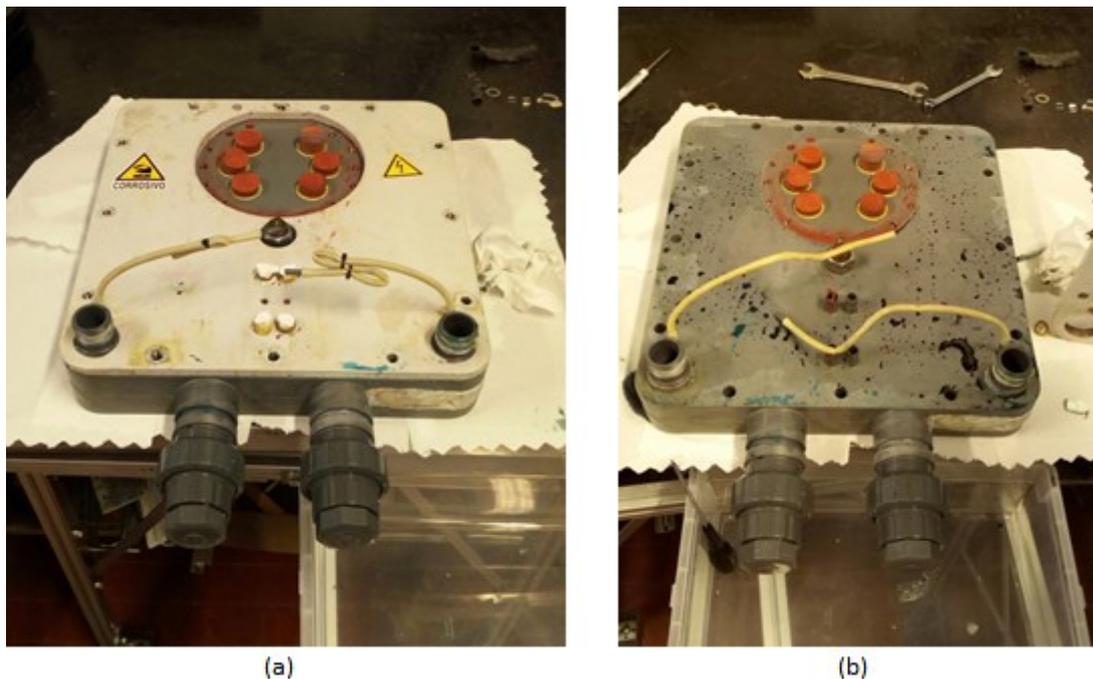


Figura 6-6. Dettaglio dei residui di vanadio scoperti durante lo smontaggio della piastra d'acciaio della testata anteriore

Prima di procedere con il rimontaggio dello *stack* è stata realizzata un'ispezione di tutti gli elementi che lo formano, individuando diverse criticità collegate all'effetto del tempo e dell'uso nei diversi materiali. Questo potenziale effetto è conosciuto come "aging", e causa la riduzione della vita dei componenti e il calo dell'efficienza dell'impianto. In Figura 6-7 si possono osservare tutti gli effetti causati dell'"aging" individuati durante questa fase, presenti maggiormente nei piatti bipolari. Essi presentano problemi sia superficialmente sia causati dal degradamento del silicone acetico usato per l'unione dei due semi-piatti. In (a) e (b) si possono osservare i problemi superficiali presenti nel collettore di grafite, siano locali oppure graffi superficiali. Questi difetti però non sono stati causati da un malfunzionamento dell'impianto né dalla corrosione dovuta al vanadio visto che il suo aspetto è completamente diverso, e sono quindi stati attribuiti a difetti locali del materiale prima del suo assemblaggio. Oltre ai difetti superficiali la degradazione del silicone è un'altra fonte di problemi. In (c) si può osservare la sua evoluzione dall'aspetto iniziale, in colore rosso e consistenza solida, a quello finale in cui si forma una sostanza semi-solida

formata da vanadio e silicene degradato che si disgrega al minimo contatto. Questa degradazione è causata dall'ambiente corrosivo e del campo elettrico a cui il silicene è esposto.

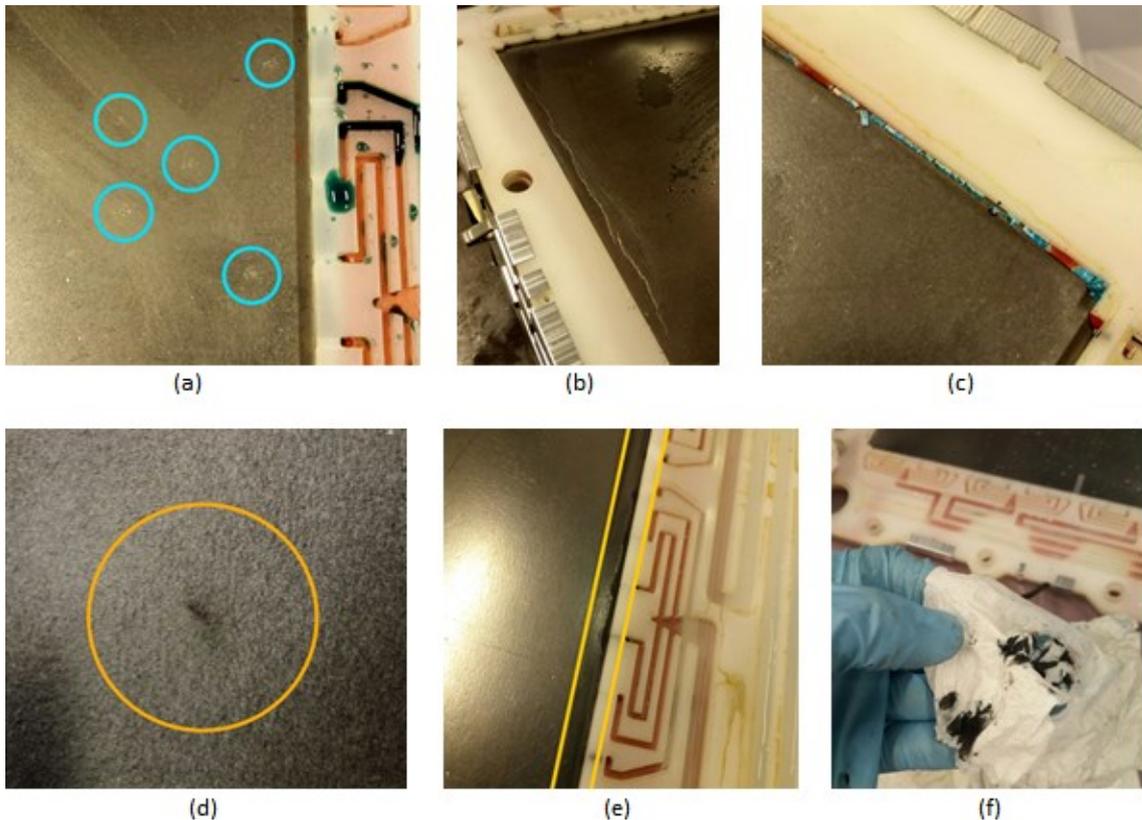


Figura 6-7. Problemi e difetti individuati durante il processo di manutenzione straordinaria: Problemi superficiali locali (a) e graffi (b) nei collettori a grafite dei piatti; degradazione del silicene (c); difetti superficiali nei feltri (d); deposizione di residui dei feltri a carbonio vicino alle scanalature (e), (f)

Le membrane sono state tutte esaminate visivamente e nessun difetto o degradazione è stato rilevato.

Anche per quanto riguarda i feltri sono stati trovati diversi problemi. Innanzitutto qualcuno presenta dei difetti superficiali come buchi o graffi, come si può osservare in (d), anche se questo non si ripercuote nelle loro prestazioni. L'altro problema individuato è stata la deposizione di materiale degradato o corrosivo appartenente ai feltri vicino alle scanalature di ingresso ed uscita dei piatti come mostrato in (e) e (f). Questa deposizione riduce leggermente l'area attiva dei collettori di corrente che comunque rimane sufficientemente grande da rendere il problema trascurabile, ma può causare l'occlusione dei condotti in cui devono fluire gli elettroliti inabilitando la cella e compromettendo il corretto funzionamento della batteria.

Infine si è realizzata un'analisi esaustiva della cella 16 a causa dei problemi nelle normali condizioni di funzionamento osservabili in Figura 6-8. Quest'analisi ha rivelato numerose tracce di PVC e di residui di carbonio provenienti dai feltri nelle scanalature di ingresso della cella.

Anche se non è stato provato che il problema provenisse dalla quasi completa occlusione dei canali di ingresso, il fatto di non aver abbastanza reagenti nell'elettrolita che alimenta la cella provoca un aumento della sua resistenza elettrica. Durante il funzionamento normale dell'impianto a corrente costante questo aumento della resistenza si traduce direttamente in un calo della tensione.

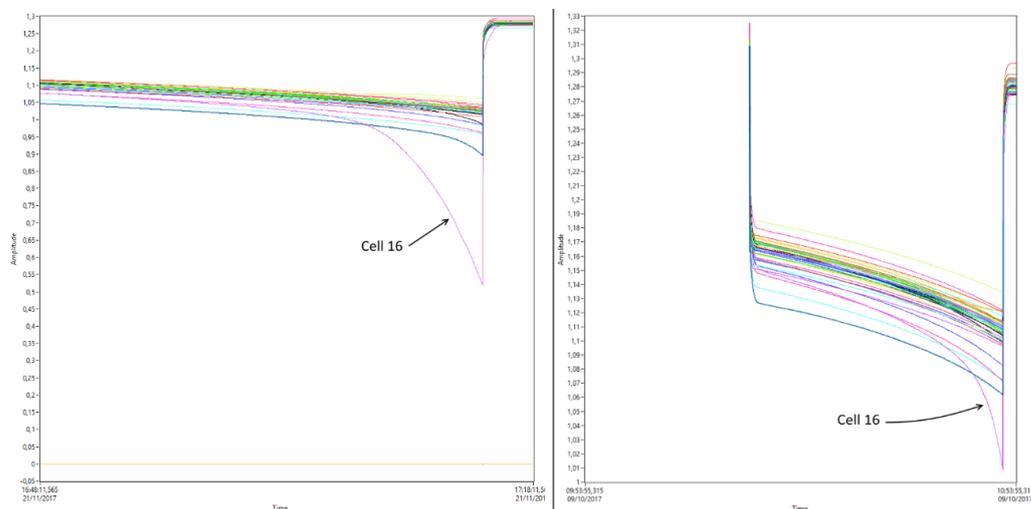


Figura 6-8. Andamento della tensione in funzione del tempo per ogni cella. In viola è segnalato il comportamento inusuale della cella 16

6.4 Rimontaggio e chiusura

Finiti i lavori di analisi, individuazione e risoluzione dei problemi esistenti nei diversi componenti dello *stack*, si procede alla chiusura e al rimontaggio. Innanzitutto si procede con un lavaggio manuale dei piatti bipolari con acqua distillata per eliminare i possibili residui rimasti. Dopodiché, per sicurezza dopo i problemi trovati nella cella 16 si procede con una ispezione visiva e una pulizia manuale di tutti i canali d'ingresso e di uscita delle celle, eliminando completamente le possibili tracce che potrebbero causare l'occlusione delle scanalature. I lavori di pulizia possono essere osservati in Figura 6-9.

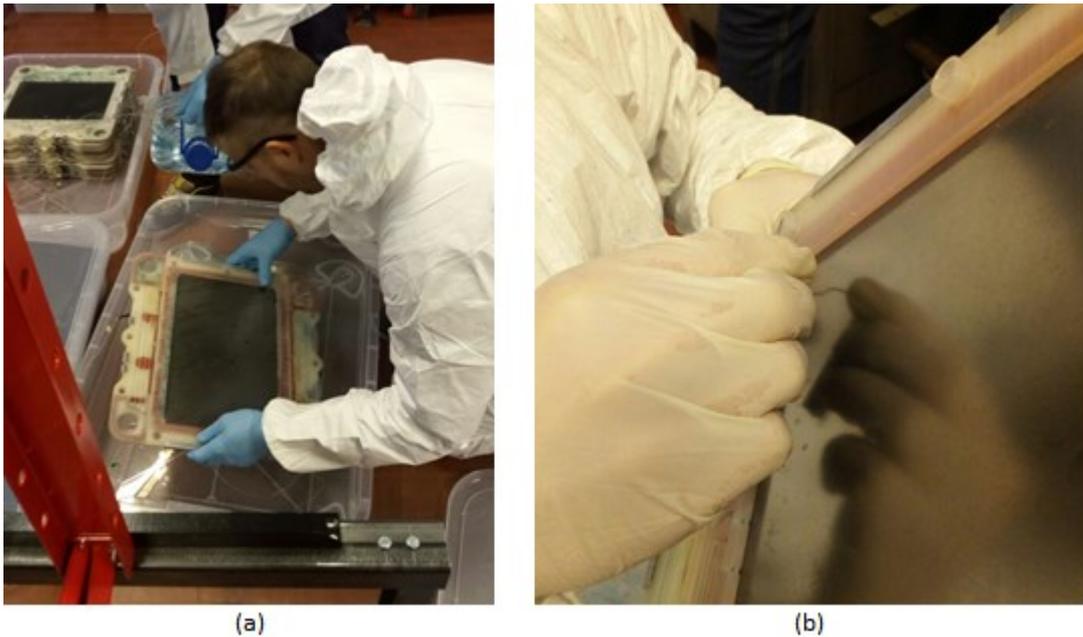


Figura 6-9. Pulizia tramite acqua demineralizzata dei piatti (a) e pulizia manuale dei residui rimasti nelle scanalature (b)

Con tutti gli elementi perfettamente puliti e revisionati si procede al rimontaggio verticale dello *stack*, partendo dalla testata posteriore in basso e concludendo con quella anteriore posizionata in alto. Prima dell'assemblaggio si fa un'ultima verifica di tutti gli elementi e si procede con la loro ricollocazione nello stesso ordine in cui si trovavano prima, utilizzando il *rack* in alluminio come base per il rimontaggio. Una volta collocate tutte le celle si procede al posizionamento delle due piastre che formano la testata anteriore. In Figura 6-10 si possono osservare le diverse fasi del rimontaggio dello *stack*. Con questa operazione conclusa, per permettere la chiusura dello *stack* bisogna comprimerlo prima utilizzando la pressa e successivamente tramite le sbarre filettate e i dadi in ottone. Questo processo è molto delicato e bisogna eseguirlo progressivamente per l'elevata pressione alla quale lo *stack* sarà sottoposto, misurando costantemente la lunghezza di tutte le facce per evitare squilibri (Figura 6-11).

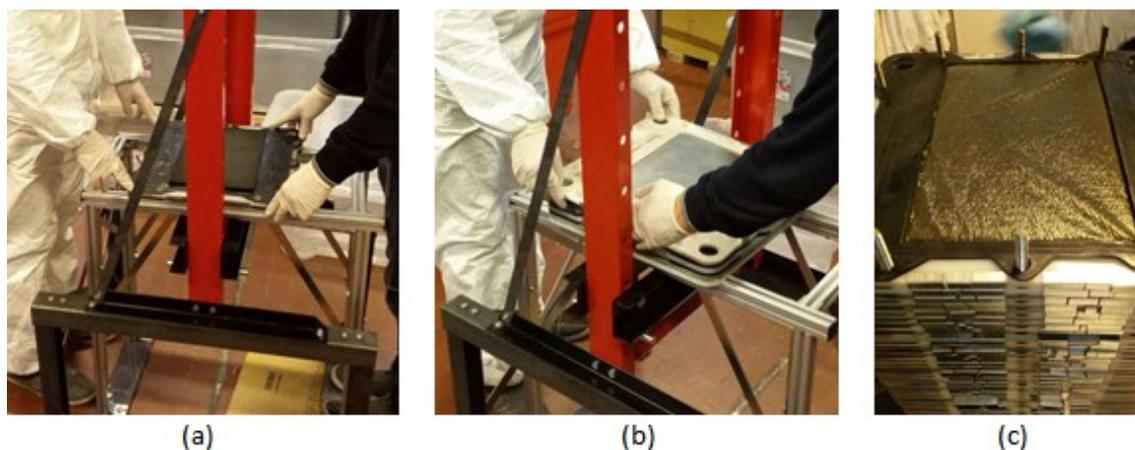


Figura 6-10. Fasi del rimontaggio dello stack

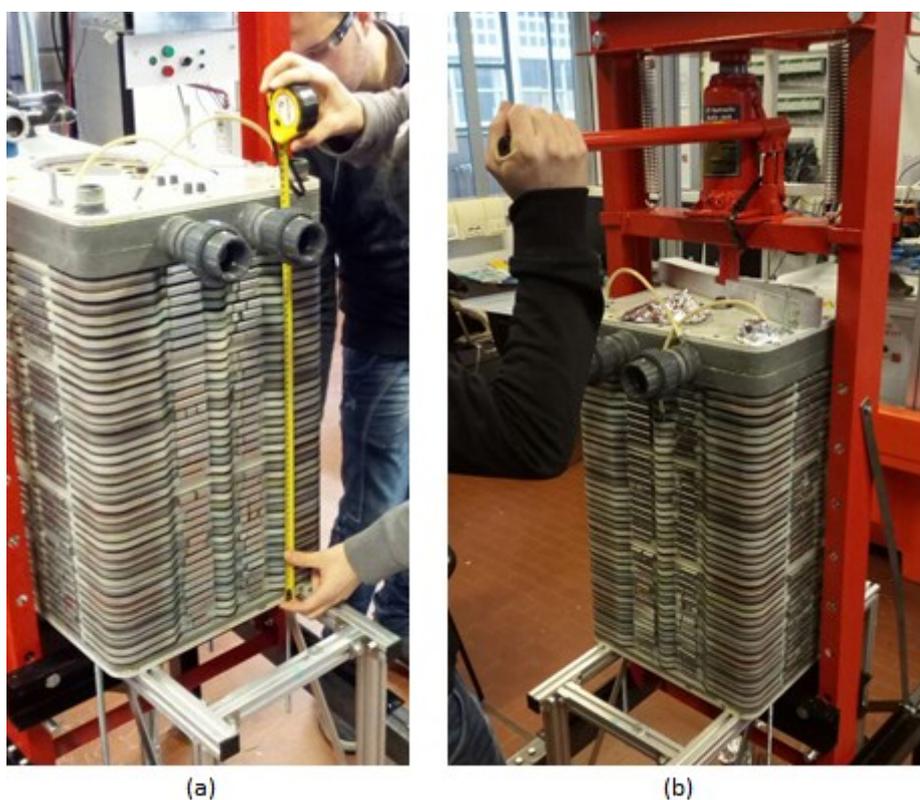


Figura 6-11. Compressione(b) e controllo (a) per la chiusura dello stack

Prima di riposizionare lo *stack* nell'impianto i cavi per le tensioni delle celle sono stati rimessi a posto e numerati per permettere il loro collegamento con i canali di misura, come può essere osservato in Figura 6-12. Per lo spostamento si è proceduto come nella prima fase, ovvero spostandolo dalla precedente posizione verticale in orizzontale, per poi trasferirlo sempre in posizione orizzontale fino alla sua ubicazione finale.

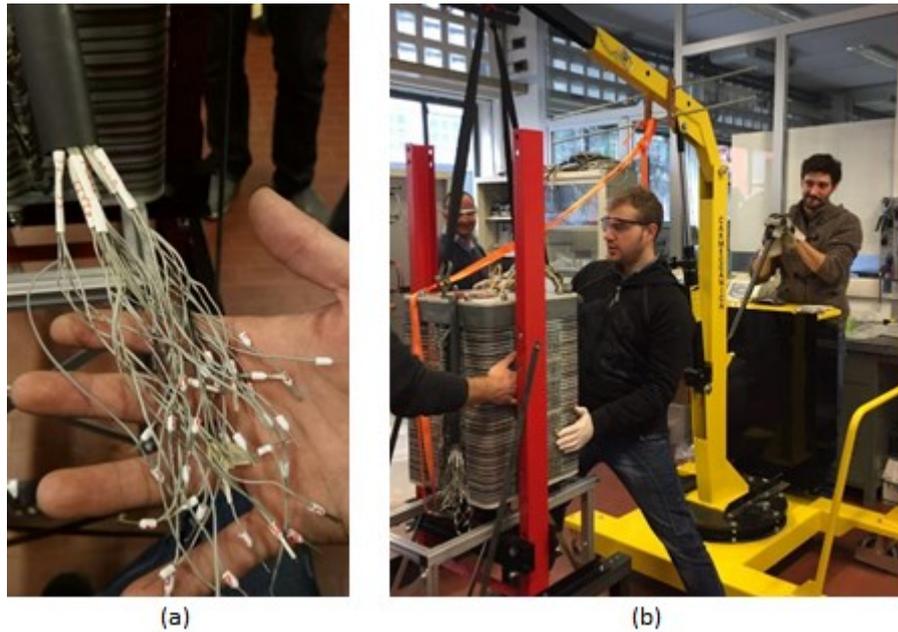


Figura 6-12. Dettaglio dei cavi pronti per il ricollegamento con i canali di misura (a) e fase di spostamento finale dalla posizione verticale a quella orizzontale per permettere la collocazione dello stack nell'impianto (b)

Infine, con lo *stack* posizionato nuovamente nella sua posizione operativa si è realizzato un test di tenuta mediante l'utilizzo di acqua e sapone, facendo circolare azoto all'interno dello *stack* a una pressione di 0,5 bar. Anche se il fluido di lavoro usato è un gas invece di un liquido non si sono osservate perdite né formazione di bolle nel sapone che indicherebbero fuoriuscite di gas. In Figura 6-13 si può osservare il test realizzato. Concluso questo test si può procedere all'assemblaggio di tutte le connessioni elettriche, elementi ausiliari di misura e/o controllo e connessioni idrauliche per rendere di nuovo l'impianto operativo finita la manutenzione.



Figura 6-13. Test di tenuta realizzato tramite l'utilizzo di azoto a 0,5 bar

Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato sviluppato sull'impianto VRFB all'interno del laboratorio di Energy Storage dell'Università degli Studi di Padova. L'impianto è formato da uno *stack* di 40 celle con 600 cm² di superficie attiva ognuna, collegate elettricamente in serie ed idraulicamente in parallelo, alimentate dagli elettroliti provenienti dai due serbatoi di 550 L ciascuno. Dispone di un software sviluppato in ambiente LabVIEW che permette l'acquisizione e il controllo di tutti i parametri di processo, così come di un sistema di sicurezza autonomo con PLC sviluppato in ambiente LogicLab che impedisce il verificarsi di situazioni pericolose per l'impianto. Durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi numerose migliorie e perfezionamenti sono stati realizzati nel programma di acquisizione e controllo volte allo sviluppo di nuove funzionalità necessarie al corretto funzionamento dell'impianto per adattarsi alle richieste emerse durante il suo utilizzo. Grazie alla struttura flessibile del codice di partenza in ambiente LabVIEW (sviluppato precedentemente all'inizio di questa tesi) è possibile implementare nuove funzionalità che possono eseguirsi parallelamente all'acquisizione/visualizzazione dei segnali e al funzionamento regolare dell'impianto.

Oltre ai lavori eseguiti sul software dell'impianto VRFB è stato realizzato uno studio approfondito sulle possibili metodologie per misurare precisamente ed in modo affidabile lo stato di carica dell'elettrolita positivo e negativo. Al concludere della stesura di questo lavoro di tesi è stata sviluppata una metodologia basata sulla titolazione potenziometrica. Questo test verrà eseguito al termine di una vasta campagna sperimentale volta all'ottenimento dei valori di efficienza e delle curve di polarizzazione al variare delle condizioni operative. Questa procedura prevede l'utilizzo di permanganato di potassio come titolante, di un elettrodo di carbone vetroso o di platino come elettrodo di lavoro e di un elettrodo al calomelano come riferimento. Ulteriori metodologie come ad esempio la spettrofotometria all'ultravioletto e del visibile, l'assorbimento all'infrarosso oppure la misura della conduttività degli elettroliti sono state studiate al fine di una loro possibile implementazione allo scopo di visualizzare lo stato di carica in tempo reale per la quantificazione e lo studio dei fenomeni di *crossover*.

È stata anche completata una seconda campagna di acquisizione di curve di polarizzazione che ha permesso di studiare e capire in modo più approfondito i fenomeni che accadono dentro lo *stack* durante il funzionamento, così come la caratterizzazione sperimentale delle prestazioni dell'impianto misurando una potenza di picco di quasi 9 kW al 90% dello stato di carica. Per renderla fattibile è stata necessaria la costruzione di un carico resistivo appositamente

progettato, poiché durante la prima campagna di acquisizione si sono individuate delle prestazioni molto superiori a quelle cautelative che si credeva avesse l'impianto (3,6 kW). Il *power supply* di cui si dispone non è in grado di erogare una corrente superiore ai 75 A e durante i test di scarica fatti nella seconda campagna sperimentale sono state raggiunte correnti di picco di quasi 400 A, limite costruttivo del carico resistivo e dei teleruttori usati. Future campagne sperimentali dovranno essere realizzate con l'ausilio di un carico passivo maggiore e con un alimentatore con prestazioni più elevate.

Altri lavori sperimentali sono stati eseguiti sull'impianto e sono risultati essere di fondamentale importanza per lo studio degli effetti di *"aging"* o invecchiamento dei componenti dopo un anno di funzionamento. Questa procedura ha permesso di smontare completamente lo *stack* e studiare ogni elemento singolarmente, realizzando tutti i lavori correttivi e di pulizia che sono risultati necessari. Non sono stati individuati problemi importanti nelle membrane e nei feltri, però la corrosione del silicone acetico dei piatti bipolari è una delle criticità che bisognerà studiare in futuro prima della costruzione di un nuovo *stack*. Questa corrosione non è causata dalle caratteristiche corrosive del vanadio, ma dal fatto che a queste si sovrappone un campo elettrico (tensione di cella). Oltre a questa criticità due piatti bipolari sono stati sostituiti a causa della loro apertura avvenuta durante lo smontaggio dello *stack*. Altri lavori minori sono stati eseguiti sull'impianto, come l'installazione di dispositivi di sicurezza volti a ridurre il pericolo di danneggiamenti dell'impianto a seguito di errori umani e la schermatura degli inverter e dei loro cavi per ridurre i disturbi elettromagnetici sul sistema di acquisizione.

Indice delle figure

Figura 1-1. Distribuzione delle capacità delle tecnologie di accumulo di energia elettrochimica (ECES) nell'anno 2016 [5].....	2
Figura 2-1. Schema dei componenti e del funzionamento di un impianto VRFB formato da una singola cella [6]	4
Figura 2-2. Estrusione di una singola cella (a) e disegno di uno stack assemblato (b) [14]	9
Figura 2-3. Struttura dei costi di uno stack VRFB di 250 kW con membrana di Nafion™ (a) e con membrana SPEEK (b) [17].....	14
Figura 2-4. Ripartizione dei costi di un impianto VRFB [15].....	14
Figura 3-1. Immagine del laboratorio di Energy Storage dell'Università di Padova	15
Figura 3-2. Schema P&ID dell'impianto del laboratorio VRFB-IS	19
Figura 3-3. Misuratore di portata installato nel laboratorio (Proline Promag 50 P).....	20
Figura 3-4. Misuratore di pressione differenziale installato nel laboratorio (E+H Deltabar S PDM75)	21
Figura 3-5. Schema elettrico delle connessioni dell'analizzatore di rete.....	22
Figura 3-6. Schema elettrico delle connessioni del PLC.....	24
Figura 3-7. Schema elettrico dei microswitches installati a valle dello stack	25
Figura 3-8. Schema elettrico del circuito di misura sviluppato nel laboratorio	27
Figura 3-9. Schema elettrico del circuito di potenza installato nel laboratorio.....	28
Figura 3-10. Dettaglio delle connessioni del modulo NI 9207	29
Figura 3-11. Interfaccia del Front Panel sviluppato in LabVIEW	31
Figura 3-12. Block Diagram del programma LabVIEW sviluppato per controllare l'impianto VRFB-IS.....	34
Figura 3-13. Dettaglio di una parte del Block Diagram prima (a) e dopo (b) della creazione della sub-VI per il controllo tramite PID delle portate.....	37
Figura 3-14. Dettaglio del cavo schermato usato per l'alimentazione delle pompe (a) e dettaglio della schermatura esterna realizzata a questi (b)	38
Figura 3-15. Schema di funzionamento di una schermatura elettromagnetica [24]	39

Figura 3-16. Schermo installato per ridurre l'effetto dei disturbi generati negli inverter	40
Figura 3-17. Dettaglio dei nuovi teleruttori installati (a) e del pannello di controllo per comandare il collegamento con il carico (b)	41
Figura 3-18. Immagine del carico passivo creato (a) e dettaglio della regolazione delle resistenze (b).....	42
Figura 3-19. Schema elettrico del carico resistivo e del suo controllo tramite il pannello installato	42
Figura 4-1. Andamento teorico dell'OCV in funzione dello SoC di una batteria VRFB [9]	44
Figura 4-2. Andamento dell'assorbanza a una lunghezza di onda di 750 nm in funzione dello stato di carico dell'elettrolita negativo [26]	45
Figura 4-3. Schema dell'apparecchiatura necessaria per realizzare la titolazione potenziometrica	46
Figura 4-4. Curva di titolazione generica (a) e derivata dell'andamento della tensione (b) in funzione del volume di titolante.....	47
Figura 4-5. Schema di funzionamento del sistema di misura dello SoC tramite l'utilizzo di radiazione infrarossa [29]	48
Figura 4-6. Andamento della conduttività per l'elettrolita negativo (a) e positivo (b) in funzione dello stato di carica a temperatura di 10, 20 e 30 °C [26]	50
Figura 4-7. Cella a vuoto installata all'esterno dello stack (a) e dettaglio della cella a vuoto smontata durante i lavori di manutenzione straordinaria (b).....	51
Figura 4-8. Curva con la correlazione teorica tra valore di OCV e stato di carica	51
Figura 5-1. Esempio di curva di polarizzazione generica [30]	53
Figura 5-2. Diagramma di flusso della sub-routine LabVIEW per il ricavo delle curve di polarizzazione	55
Figura 5-3. Curve di polarizzazione ottenute in fase di carica per SoC dal 10 al 90%	56
Figura 5-4. Curve potenza-corrente in fase di carica per SoC dal 10 al 90%.....	57
Figura 5-5. Curve di polarizzazione ottenute in fase di scarica per SoC dal 10 al 90%.....	58
Figura 5-6. Curve potenza-corrente in fase di scarica per SoC dal 10 al 90%	59
Figura 5-7. Andamento della corrente in funzione del tempo a SoC 90%	60
Figura 5-8. Confronto curve di polarizzazione in condizioni stazionarie (Steady-State) e dinamiche (Dynamic) per SoC al 50% e al 90% durante la scarica.....	61

Figura 5-9 Confronto curve di potenza in condizioni stazionarie (Steady-State) e dinamiche (Dynamic) per SoC al 50% e al 90% durante la scarica	61
Figura 6-1. Dettaglio del rack creato in alluminio con la pressa (a) e gru usata per lo spostamento dello stack (b).....	63
Figura 6-2. Immagine dell'impianto prima dello spostamento dello stack però con le valvole a tre vie ancora per smontare (a), e dettaglio dello stack pronto per lo spostamento (b)	64
Figura 6-3. Dettaglio di un grillo unito a un golfare usato per l'attacco delle cinghie (a), preparazione (b) e sollevamento (c) dello stack per posizionarlo inizialmente nel rack e poi nel banco di lavoro	65
Figura 6-4. Collocazione delle graffette (a) e dettaglio dell'apertura di due semi-piatti (b)	66
Figura 6-5. Dettaglio delle perdite di elettrolita posizionando lo stack in verticale (a) e residui nei collettori degli elettroliti (b)	67
Figura 6-6. Dettaglio dei residui di vanadio scoperti durante lo smontaggio della piastra d'acciaio della testata anteriore	68
Figura 6-7. Problemi e difetti individuati durante il processo di manutenzione straordinaria: Problemi superficiali locali (a) e graffi (b) nei collettori a grafite dei piatti; degradazione del silicone (c); difetti superficiali nei feltri (d); deposizione di residui dei feltri a carbonio vicino alle scanalature (e), (f).....	69
Figura 6-8. Andamento della tensione in funzione del tempo per ogni cella. In viola è segnalato il comportamento inusuale della cella 16	70
Figura 6-9. Pulizia tramite acqua demineralizzata dei piatti (a) e pulizia manuale dei residui rimasti nelle scanalature (b)	71
Figura 6-10. Fasi del rimontaggio dello stack.....	72
Figura 6-11. Compressione(b) e controllo (a) per la chiusura dello stack	72
Figura 6-12. Dettaglio dei cavi pronti per il ricollegamento con i canali di misura (a) e fase di spostamento finale dalla posizione verticale a quella orizzontale per permettere la collocazione dello stack nell'impianto (b)	73
Figura 6-13. Test di tenuta realizzato tramite l'utilizzo di azoto a 0,5 bar.....	73

Nomenclatura

BoP	=	Bilancio d'impianto	PLC	=	<i>Programable Logic Controller</i>
CompactDAQ	=	<i>Compact Data Acquisition</i>	PP	=	Polipropilene
DII	=	Dipartimento di Ingegneria Industriale	PV	=	Fotovoltaico
ECES	=	Accumulo di energia elettrochimico	PVC	=	Cloruro di polivinile
EMF	=	Forza elettromotrice	PWM	=	<i>Pulse-Width Modulation</i>
ES	=	Accumulo di energia	REDOX	=	Ossido-riduzione
FIFO	=	<i>First In First Out</i>	RESs	=	Fonti di energia rinnovabili
HCl	=	Acido cloridrico	RFB	=	Batteria a flusso redox
H ₂ SO ₄	=	Acido solforico	SE	=	Efficacia della schermatura
KMnO ₄	=	Permanganato di potassio	SoC	=	Stato di carica
K ₂ Cr ₂ O ₇	=	Bicromato di potassio	SS	=	Stato stazionario
LED	=	Diodo a emissione di luce	UV	=	Radiazione ultravioletta
MS	=	Sistema di controllo	V(x)	=	Vanadio (x sta per gli ioni)
NI	=	<i>National Instruments</i>	VI	=	<i>Virtual Instrument,</i>
OCV	=	Tensione a vuoto o di circuito aperto	VRFB	=	Batteria Redox a Flusso di Vanadio
P&ID	=	Schema di tubazioni e strumentazione	VRFB-IS	=	<i>Vanadium Redox Flow Battery - Industrial Scale</i>
PID	=	<i>Proportional Integral Derivative</i>	W	=	Wattmetro

Bibliografia

- [1] BP Global, «BP Statistical Review of World Energy 2017» 2017.
- [2] Enerdata, «Global Energy Statistical Yearbook 2017» 2017.
- [3] D. Parra et al., «An interdisciplinary review of energy storage for communities: Challenges and perspectives» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 730-749, 2017.
- [4] I. E. Agency, «Renewables 2017» 2017.
- [5] C. Zhang, Y. Wei, P. Cao e M. Lin, «Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system» *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2018.
- [6] M. Guarnieri, P. Mattavelli, G. Petrone e G. Spagnuolo, «Vanadium Redox Flow Batteries» *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2016.
- [7] C. Chanyong, K. Soohyun, K. Riyul, C. Yunsuk, K. Soowhan, J. Ho-young, Y. J. Hoon e K. Hee-Tak, «A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 263-274, 2017.
- [8] P. Vanýsek e V. Novák, «Redox flow batteries as the means for energy storage» *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 435-441, 2017.
- [9] M. Skyllas-Kazacos e J. McCann, «Vanadium redox flow batteries (VRBs) for medium- and large-scale energy storag,» *Advances in Batteries for Medium- and Large-scale Energy Storage*, 2015.
- [10] P. Alotto, M. Guarnieri e F. Moro, «Redox flow batteries for storage of renewable energy: A review» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 29, pp. 325-335, 2014.
- [11] S. Won, K. Oh e H. Ju, «Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries» *Electrochimica Acta*, vol. 177, pp. 310-320, 2015.

- [12] D. Kim e J. Jeon, «A high-temperature tolerance solution for positive electrolyte of vanadium redox flow batteries» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, pp. 92-97, 2017.
- [13] S. Xiao et al., «Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery - Part 1: Electrolyte research» *Electrochimica Acta*, vol. 187, pp. 525-534, 2016.
- [14] L. Arenas, C. P. d. León e F. Walsh, «Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage» *Journal of Energy Storage*, vol. 11, pp. 119-153, 2017.
- [15] S. Ha e K. Gallagher, «Estimating the system price of redox flow batteries for grid storage» *Journal of Power Sources*, vol. 296, pp. 122-132, 2015.
- [16] Y. Zeng, T. Zhao, L. An, X. Zhou e L. Wei, «A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage» *Journal of Power Sources*, vol. 300, pp. 438-443, 2015.
- [17] C. Minke, U. Kunz e T. Turek, «Techno-economic assessment of novel vanadium redox flow batteries with large-area cells» *Journal of Power Sources*, vol. 361, pp. 105-114, 2017.
- [18] Y. Zhang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu e X. Qiu, «The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries» *Applied Energy*, vol. 204, pp. 373-381, 2017.
- [19] G. Marini, «Attività di commissioning per un impianto sperimentale VRFB» 2017.
- [20] R. Bitter, T. Mohiuddin e M. Nawrocki, *LabVIEW: Advanced Programming Techniques*, CRC Press, 2006.
- [21] National Instruments, «Basi della programmazione grafica a flusso di dati di NI LabVIEW» [Online]. Available: <http://www.ni.com/getting-started/labview-basics/i/dataflow>. [Consultato il giorno 21 02 2018].
- [22] National Instruments, *LabVIEW Core 1 Participant Guide*, 2014.
- [23] National Instruments, *LabVIEW Core 2 Participant Guide*, 2014.

-
- [24] S. Loya e Habibullakhan, «Analysis of Shielding Effectiveness in the Electric Field and Magnetic Field and Plane Wave for Infinite Sheet Metals» *International Journal of Electromagnetics and Applications*, vol. 6 (2), pp. 31-41, 2016.
- [25] L. Liu, J. Xi, Z. Wu, W. Zhang, H. Zhou, W. Li e Y. He, «Online Spectroscopic Study on the Positive and the Negative Electrolytes in Vanadium Redox Flow Batteries» *Journal of Spectroscopy*, 2013.
- [26] M. Skyllas-Kazacos e M. Kazacos, «State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control» *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8822-8827, 2011.
- [27] K. Ngamsai e A. Arpornwichanop, «Analysis of measurement of the electrolyte imbalance in a vanadium redox flow battery» *Journal of Power Sources*, vol. 282, pp. 534-543, 2015.
- [28] S. Calcaterra, F. Nobili e R. Marassi, «Completamento e sviluppo dei modelli per celle a flusso Vanadio/Vanadio» 2014.
- [29] S. Rudolph, U. Schröder, I. Bayanov, K. Blenke e D. Hage, «High resolution state of charge monitoring of vanadium electrolytes with IR optical sensor» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 694, pp. 17-22, 2013.
- [30] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew e T. A. Zawodzinski, «Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 41, pp. 1175-1182, 2011.