Eirik Osmundsen Haug Henrik Flo Jonas Berg Thurmann

No-mix vanadium redoks flytbatteri

Bacheloroppgave i Fornybar Energi Veileder: Jacob Joseph Lamb Medveileder: Simon B. B. Solberg Juni 2022

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet Fakultet for ingeniørvitenskap Institutt for energi- og prosessteknikk



Bacheloroppgave

Oppgavens tittel: No-mix vanadium redoks flytbatterier

Project title: No-Mix Vanadium Redox Batteries Gitt: januar 2022 Innleveringsdato: 07.06.2022

Antall sider/vedlegg: 30 / 12

Prosjektnummer: 22-BIFOREN-017

Gruppedeltakere: Eirik Osmundsen Haug Henrik Flo Jonas Berg Thurmann

Oppdragsgiver:



Veileder: Jacob Joseph Lamb jacob.j.lamb@ntnu.no Simon B. B. Solberg simon.b.b.solberg@ntnu.no

Kontaktperson hos oppdragsgiver: John Trygve Angvik *john@bryte.no*

Fritt tilgjengelig: X

Tilgjengelig etter avtale med oppdragsgiver:

Rapporten frigitt etter: ____

Forord

Denne bacheloroppgaven er skrevet av tre studenter på Norges teknisknaturvitenskapelige universitet, som en del av utdanningen Bachelor Fornybar Energi ved Institutt for prosessteknikk, Fakultet for ingeniørvitenskap. Oppgaven er verdt 20 studiepoeng, og er avsluttende for studiet.

Utarbeidelse av oppgaven er utført i samarbeid med Bryte AS, og omhandler vanadium redoks flytbatterier, virkningsgraden i ulike konfigurasjoner av disse, samt utnyttelse av elektrolytt.

Gruppen ønsker å rette en takk til alle som har bidratt med ressurser, innspill og hjelp under prosjektet. Herunder spesielt interne veiledere fra NTNU; Jacob Joseph Lamb og Simon Birger Byremo Solberg, samt ekstern veileder fra Bryte AS; John Trygve Angvik.

Figurer og tabeller uten uten kilder er laget av forfatterene.

Trondheim, 06.06.2022

Fill O. Harg

Eirik Osmundsen Haug

Menrile 500

Jonas Berg Thurmann

Henrik Flo

Begrepsliste

Forkortelser

LIB	Lithium-ion battery	Litium-ion batteri
NVE	-	Norges vassdrags og energidepartement
RFB	Redox flow batery	Redoks flytbatteri
SoC	State of Charge	Oppladningsgrad
VRFB	Vanadium Redox flow batery	Vanadium Redoks flytbatteri

Greske bokstaver

- η = virkningsgrad [%]
- η_c = Konsentrasjonsoverpotensial [V]
- η_r = Reaksjonsoverpotensial [V]
- τ = Dreiemoment [Nm]
- $\delta \quad = \operatorname{avstand}[m]$
- $\Lambda = \text{spesifikk konduktivitet } [scm^3/molm]$

Latinske bokstaver

с	= Konsentrasjon, mol per liter $[M]$
E	= Potensial $[V]$
E^{rev}	= Reversibel elektronisk energi $[V]$
E^0	= Standardpotensial $[V]$
F	= Faradays konstant $[96485.3C \cdot mol^{-1}]$
$\Delta \bar{g}$	= Gibbs fri energi per $mol[J \cdot mol^{-1}]$
ΔH	= Reaksjonsentalpi $[J]$
Ι	= Strøm $[A]$
j	= Strømtetthet $[mA \cdot cm^{-2}]$
k	= konduktivitet $[S/cm]$
P	= Effekt $[W]$
Q	= flythastighet $[mL/min]$
$Q_{\rm rev}$	= Reversibel varme $[J]$
R	= Motstand $[\Omega]$
ΔH	= Reaksjonsentalpi $[J]$
ΔS	= Entropi $[J]$
Т	= Temperatur $[K&C]$
U	= Spenning $[V]$
V	= Volum $[L]$
$W_{\rm rev}$	= Reversibelt arbeid $[W]$
ΔG	= Gibbs fri energi $[J]$
Wh	= Energi $[Wh]$
z	= overført ladning per mol

Sammendrag

Hensikten med denne oppgaven er å eksperimentelt verifisere litteraturen som peker på at no-mix vanadium redoks flytbatterier (VRFB), utnytter elektrolytten bedre enn, og har høyere virkningsgrad enn, mer konvensjonelle totanksdesign. Selskapet som har bidratt med oppgaven og veiledning, Bryte AS, er et norsk oppstartselskap som utvikler VRFB og jobber med å kommersialisere denne typen batterier i det norske markedet.

Eksperimentene har vært utført ved NTNUs fornybarlaboratorie, med utstyr fra NTNU og Bryte AS. For å danne et bilde av karakteristikkene til de to designtypene ble forsøkene utført over flere flythastigheter og strømtettheter på en enkeltcelle, i motsetning til en cellestack som benyttes av et batteri i kommersiell drift. Eksperimentene har vært gjort så enkle som mulig for å gi tilstrekkelig med tid til forsøk, feilsøking og identifisering av potensielle feilkilder.

Fra forsøkene ble det hentet ut data som på bakgrunn av potensielle svakheter ved testmetode ikke nødvendigvis er konklusiv, men viser trender mot at totanksdesign utnytter elektrolytt bedre enn no-mix, samtidig viser de at no-mix-designet er mer energieffektivt enn totank. På tross av disse resultatene har gruppen fortsatt tro på et no-mix design og at underliggende teori er solid, og at bedre kontrollerte forsøk med større tilgjengelig tidsramme vil gi et helt annet bilde.

Abstract

The purpose of this thesis is to experimentally verify the literature which indicates that no-mix VRFB utilize the electrolyte better than, and have a higher efficiency than, more conventional two-tank designs. The company that has contributed with the task and guidance, Bryte AS, is a Norwegian start-up company that develops VRFB and works to commercialize this type of batteries in the Norwegian market.

The experiments have been performed at NTNU's renewable laboratory, with equipment from NTNU and Bryte AS. To form a picture of the characteristics of the two design types, the experiments were performed over several flow rates and current densities on a single cell, as opposed to a cell stack used by a battery in commercial operation. The experiments have been made as simple as possible to provide sufficient time for experimentation, troubleshooting and identification of potential sources of error.

From the experiments, data were extracted which, based on potential weaknesses in the test method, are not necessarily conclusive, but show trends towards twotank design utilizing electrolyte better than no-mix, but they also show that nomix is more energy efficient than two-tank. Despite these results, the group still believes in a no-mix design and that the underlying theory is solid, and that better controlled experiments with a larger available time frame will give a completely different picture.

Innhold

rord			i
egrep	osliste		ii
mme	endrag		iii
ostra	.ct		iv
Inn	ledning	r S	1
Teo	ri		3
2.1	Batter	ier	3
	2.1.1	Generell elektrokjemi i batterier	3
	2.1.2	Li-ion batteri	5
	2.1.3	Flytbatteri	6
2.2	Vanad	ium flytbatteri	7
	2.2.1	Totanks vanadium redoks batteri	7
	2.2.2	No-mix vanadium redoks batteri	8
	2.2.3	Membran	9
	2.2.4	Pumpe	9
	2.2.5	Elektrolytt	10
	2.2.6	Flyt	10
	2.2.7	Massebalanse	11
	2.2.8	Lekkasjestrøm (shunt currents)	12
	2.2.9	Elektrokjemisk potensiale i VRFB	12
	2.2.10	Hydrogenutvikling	13
	2.2.11	Elektrolyttutnyttelse	13
	2.2.12	Virkningsgrad og utnyttelse av elektrolytt	14
	2.2.13	Ladningsgrad	14
	2.2.14	Fordeler med et no-mix design	15
Met	code		16
3.1	Oppse	tt \ldots	16
	egrep ostra Inni 2.1 2.2	Proof of the segres of the	agrepsliste agrepsliste ammendrag bstract Inledning 2.1 Batterier 2.1.1 Generell elektrokjemi i batterier 2.1.2 Li-ion batteri 2.1.3 Flytbatteri 2.1.4 Stract 2.1.5 Vanadium flytbatteri 2.2.1 Totarks vanadium redoks batteri 2.2.2 No-mix vanadium redoks batteri 2.2.3 Membran 2.2.4 Pumpe 2.2.5 Elektrolytt 2.2.6 Flyt 2.2.7 Massebalanse 2.2.8 Lekkasjestrøm (shunt currents) 2.2.9 Elektrolyttutnyttelse 2.2.10 Hydrogenutvikling 2.2.11 Elektrolyttutnyttelse 2.2.12 Virkningsgrad og utnyttelse av elektrolytt 2.13 Ladningsgrad

		3.1.1	$Cellekonfigurajon\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\$	17
		3.1.2	Pumpe	18
		3.1.3	Elektrolytt	18
		3.1.4	Potensiostat	19
	3.2	Forsøk		20
		3.2.1	Oppstart av forsøk	20
		3.2.2	Oppladning	21
		3.2.3	Utladning	22
		3.2.4	Antakelser	22
4	\mathbf{Res}	ultater		23
	4.1	Virkni	ngsgrad og utnyttelse av elektrolytt	23
5	Disl	kusjon		25
	5.1	Virkni	ngsgrad og utnyttelse av elektrolytt	25
	5.2	Effekte	en av flythastighet	26
	5.3	Effekt	av strømtetthet	26
	5.4	Feilkild	der	26
		5.4.1	Oksidasjon	26
		5.4.2	Pumpe	27
		5.4.3	Membran	27
		5.4.4	Volum	28
		5.4.5	Oppsett og utstyr	28
		5.4.6	Elektrode	28
		5.4.7	Elektrolytt	28
	5.5	Tid .		29
		5.5.1	Forsøksantall	29
6	Kor	nklusjo	n	30
	6.1	Videre	arbeid	30
7	Ape	endix		\mathbf{A}
	7.1	What :	not to do!	А
		7.1.1	Førstegangsoppladning	А

	7.1.2	Pumpe og slanger	А
	7.1.3	Oksidering	А
7.2	MatLa	abkode	В

Figurer

1	Totanksystem, skisse
2	No-mix system, skisse
3	Sammensetningen av PINFLOW-cellen [31]
4	Elektrolytten før første opplading 19
5	Totanksystem
6	No-mix system
7	50ml 3000mA
8	50ml 5000mA
9	100ml 3000mA 24
10	100ml 5000mA 24
11	150ml 3000mA 24
12	150ml 5000mA

Tabeller

1	Cellespesifikasjoner for $PINFLOWLab-cell 20 mm^2\;$.	•	•	•	•	 •	18
2	Liste over forsøk				•	 •	20
3	Virkningsgrad for alle flythastigheter og strømtettheter	•	•				23

1 Innledning

Klimaendringer er om mulig den største utfordringen menneskeheten har møtt siden andre halvdel av 1900-tallet, og selv den største klimanekter må innrømme at fossile brennstoffer ikke er en utømmelig ressurs. Foruten økologisk armageddon ved temperaturøkning over 2°C, vil en situasjon der verden går tom for energi uten noen form for erstatning også føre til at den moderne verden bokstavelig talt stopper opp. Alt fra transport og jordbruk, til finansielle institusjoner og dagligdags teknologi, ville fullstendig stoppe opp.

Dette har ført til at dagens kraftmarked opplever massiv omveltning, spesielt i europa. Det er bred politisk enighet om felles innsats mot klimaendringer, kombinert med politisk usikkerhet rundt tradisjonelle leverandører av fossil energi, og nedstenging av kjernekraftverk. I lys av dette settes europa i en situasjon hvor fornybare energikilder er tiltenkt rolle som ryggrad i energisystemene. Variable energikilder som vind- og solkraft er i sterk økning, både fordi det politisk motiveres til å bygge ut, men også fordi prisene på fornybar energi gjennom skalering begynner å konkurrere med eksisterende fossil energi. I motsetning til fossil energi, hvor drivstoffet er en utgiftspost, finnes ikke denne utgiftsposten for fornybare energikilder som sol og vind. Akilleshelen er dog at denne energien ikke produseres etter behov, men når det er sol eller vind, og energi er kun verdifull om den er tilgjengelig når den trengs, der den trengs.

Eksisterende infrastruktur er ikke spesielt godt beregnet på mellomlagring av energi, og man vil i større grad være avhengig av løsninger for energilagring både på byggog nettnivå. Kjemisk lagring av energi, batterier, virker foreløpig å være den mest praktiske og kostnadseffektive måten å lagre energi.

Li-ion batterier har siden 90-tallet vært den dominerende batteriteknologien, spesielt i anvendelser hvor volum og vekt er viktig. Denne batteritypen har riktignok enkelte begrensninger. De kjemiske egenskapene til litium kan skape problemer om et batteri skulle oppleve feil, selv om dette forekommer sjelden. Det kan også være gunstig å ha flere ulike batteriteknologier på markedet, om eksempelvis råvaremangel skulle forårsake produksjonsproblemer for en spesifikk teknologi. Prisen for Litium har mer enn femdoblet seg siden 2008, og selv om skalering av batteriproduksjon har åpnet for stadig billigere batterier, vil prisen for Li-ion batterier på et tidspunkt øke, dersom prisen for Litium gjør det samme.

Flytbatterier har begynt å bli kommersielt tilgjengelig de senere år, og med NVEs anslag på 18TWh fornybar energi produsert i et norsk normalår, økes behovet for å kunne mellomlagre denne energien. Innenfor storskala mellomlagring av energi har VRFB stort potensiale. De er stabile, kan tilby nærmest uendelig skalerbar lagring av energi, og har lang levetid. VRFB har, på tross av kontinuerlig utvikling, relativt lav energitetthet sammenlignet med Li-ion batterier, men det jobbes med utvikling, både innenfor energitetthet og virkningsgrad. Denne bacheloroppgaven er rettet mot om det er mulig å utnytte elektrolytt bedre i no-mix VRFB, enn man kan i to-tanksdesign. Det finnes mye litteratur som gjennom teoretiske studier antyder høyere grad av elektrolyttutnyttelse i no-mix fremfor to-tank. Studier som ettergår dette gjennom eksperimenter er derimot begrenset.

Problemstilling

Temaet i denne oppgaven er no-mix VRFB og om disse kan oppnå en høyere virkningsgrad enn totanks-varianter, som er standard i dag. De siste årene har det blitt publisert flere artikler som ved hjelp av teoretiske simuleringer har funnet at dette skal stemme, så det denne rapporten skal se videre på er om dette også kan bevises ved praktiske forsøk. Videre skal det også sees på om den eventuelle forskjellen mellom systemene endrer seg når variabler som strømtetthet eller flythastighet endres.

2 Teori

Denne seksjonen vil først ta for seg hvordan batterier virker kjemisk for så å fortelle kort om Li-ion-batteri (LIB) for å kunne sammenligne, og deretter vil rapporten gå dypere ned i kjemien og virkemåten til et VRFB.

2.1 Batterier

Elektriske batterier er en elektrokjemisk metode for å ta opp, lagre og avgi elektrisk energi. Et batteri består av en eller flere elektrokjemiske celler koblet sammen. Hver celle består av en halvcelle med positivt ladde kationer og negativt ladde anioner. Mellom halvcellene er det som regel en membran eller et diafragma, en barriere som hindrer elektrolytt fra hver halvcelle i å blande seg, samtidig som det tillater ionevandring mellom elektrolytten i hver halvcelle. [1]

I et batteri omtales katoden som den positive elektroden, og anoden som den negative elektroden. Under lading foregår en oksidasjonsreaksjon ved katoden og en reduksjonsreaksjon ved anoden. Under utlading vil reduksjonsreaksjonen foregå ved katoden og oksidasjonsreaksjonen ved anoden. [1]

Energien som lagres, er oftest i form av bindingsenergi mellom grunnstoffer eller molekyler som gjennomgår en reversibel elektrokjemisk reaksjon. Virkningsgraden i et batteri som sådan avhenger av hvor mye arbeid som går tapt gjennom friksjon i nevnte reaksjoner. I elektrokjemi opplever man flere former for friksjon, forståelsen av disse er nødvendige for å kunne designe et batterisystem med optimal funksjon og varmekarakteristikk, da tapt arbeid i systemet avgis som varme. [1]

2.1.1 Generell elektrokjemi i batterier

Tilgjengelig reversibel energi og varme i et elektrokjemisk system vises i ligning 2.1, som kommer fra termodynamikkens første lov.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = W_{rev} - Q_{rev} \tag{2.1}$$

Her er Δ H reaksjonsentalpi, T er temperatur, W_{rev} er reversibelt arbeid, Q_{rev} er reversibel varme og ΔS entropi.

Ligning 2.1 kan skrives om med hensyn på ΔG , Gibbs fri energi, til ligningen 2.2.

$$\Delta \bar{g} = -zFE^{rev} \tag{2.2}$$

 \bar{g} viser Gibbs fri energi per mol, z
 viser ladning overført per mol reaktant i reaksjonen, F er Faradays konstant og
 E^{rev} er reversibel elektrisk energi.

Reaktantkonsentrasjon påvirker også fri energi fra reaksjon, og vises i ligning 2.3, hvor c_{ab} viser konsentrasjon før reaksjon og c_a samt c_b viser komponentenes konsentrasjon etter reaksjon.

$$\Delta \bar{g} = \Delta \bar{g}^{\circ} + \bar{R}T \ln \left[\frac{[c_{ab}]}{[c_a][c_b]} \right]$$
(2.3)

Tap i reaksjonen er uunngåelig, tap i form friksjon som oppstår under ionevandring i elektrolytten kalt rj, r viser resistivitet mens j viser strømtetthet. Dette kalles her ohmske tap. Videre sees Butler-Volmer overpotensial i form av friksjon som oppstår under elektronutveksling mellom reaktanter og elektrode, og diffusjon av reaktantene mot overflate av elektrode. De to sistnevnte omtales sammen som η , og må ikke forveksles med det generelle symbolet for virkningsgrad η . Reversibelt elektrisk potensiale er summen av elektrisk potensiale og irriversible tap.[1]

$$E^{rev} = E^{cell}_{\text{spont}} + rj + \eta \tag{2.4}$$

Resistivitet i celle og resulterende spenningstap, avhenger av konduktivitet i elektrolytt κ og avstand δ , og følger ligningen 2.5.[1]

$$r_{cell} = \frac{\delta}{\kappa_{cell}} \tag{2.5}$$

Hvor κ er avhengig av konsentrasjon c og spesifikk konduktivitet Λ i elektrolytt, gitt i ligning 2.6.[1]

$$\kappa = \Lambda \bar{c} \tag{2.6}$$

Overpotensiale senker den generelle virkningsgraden til elektrodene, og dermed energien og potensiale som kan hentes ut av en reaksjon. Overpotensialene deles inn i konsentrasjonsoverpotensial η_c og reaksjonsoverpotensial η_r . η_c avhenger av konsentrasjon reaktanter i elektrolytt generelt og konsentrasjon reaktanter ved elektrodeoverflate, og regnes ut ved ligning 2.7. [1]

$$\eta_{\bar{c}} = \frac{\bar{R}T}{zF} \left| \ln \frac{\bar{c}_{\text{surf}}}{\bar{c}_{\text{bulk}}} \right|$$
(2.7)

Gradient mellom konsentrasjon på elektrode $\frac{dc_i}{dx}$ og i elektrolytt generelt følger Ficks diffusjonslov, hvor J_i er transportraten gjennom elektrolytt, D_i er diffusjonskoeffisient.[1]

$$\frac{dc_i}{dx} = -\frac{J_i}{D_i} \tag{2.8}$$

Transportraten, J_i , beskrives i ligning 2.9.[1]

$$J_i = -zFj \tag{2.9}$$

Kombinasjonen av ligning 2.8 og ligning 2.9 gir konsentrasjonsgradient fra elektrode i ligning 2.10. [1]

$$\frac{d\bar{c}_i}{dx} = \frac{zFj}{D_i} \tag{2.10}$$

Når elektrisk energi omgjøres til kjemisk energi, er ikke lenger systemet i kjemisk likevekt, og det oppstår friksjon utover det ohmske potensialet rj. Ved strøm ut eller inn, blir anodestrømtetthet j_a større enn katodestrømtetthet j_k , og vica versa. Resulterende reaksjonsoverpotensial η_r som oppstår i dette tilfellet er gitt i tilnærming ved Tafel-ligningen 2.14 som er utledet fra Butler-Volmer-ligningen 2.11. [1]

$$j = j_0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)zF}{\bar{R}T}\eta_r\right]$$
(2.11)

$$\eta_r = \frac{\bar{R}T}{(1-\alpha)zF} \ln \frac{j}{j_0} \tag{2.12}$$

$$\eta_r = -\frac{2.303\bar{R}T}{(1-\alpha)zF}\log j_0 + \frac{2.303\bar{R}T}{(1-\alpha)zF}\log j$$
(2.13)

$$\eta_r = a + b \log j \tag{2.14}$$

Koeffisienten
ea og ber tabulerte verdier som finnes relativ
t lett tilgjengelig i elektrokjemisk litteratur.

Helhetlig følger tilgjengelig energi fra en battericelle ligning 2.15 og ligning 2.16 ved henholdsvis utladning og oppladning.

$$E_{\text{Utladning}}^{\text{Cell}} = E^{rev} - rj - \eta_{\text{r}} - \eta_{\text{c}}$$
(2.15)

$$E_{\text{Oppladning}}^{\text{Cell}} = E^{rev} + rj + \eta_{\text{r}} + \eta_{\text{c}}$$
(2.16)

2.1.2 Li-ion batteri

LIB er per i dag den mest energitette og utbredte batteriteknologien. LIB respresenterer en rekke forskjellige kjemiske sammensetninger, men felles for alle er litium. Karakteristisk for disse batteriene er den høye energikapasiteten i forhold til vekt og volum. Samtidig kan LIB levere høy effekt over en moderat tidsperiode. Gitt prisøkning i litium, kombinert katodematerialer som også ser økende priser, begynner prisene for LIB å presses på tross av fordelene ved storskalaproduksjon. Katodematerialene involverer vanligvis stoffer som kobolt, mangan, jern og fosfor. Med litium som utgjør 0.002 % av jordskorpen er dette det mest sjeldne av grunnstoffene som vanligvis inngår i produksjon av LIB, noe som på sikt kan bety mangel på litium, pressede priser på råvarer og derav på batterier.[1][2]

LIB kan forventes å kunne utføre 2000-20000 sykluser i løpet av levetiden, hvor levetiden generelt sett settes til batteriet degraderer til å bare kunne holde 80% av opprinnelig ladning. Dette avhenger av kvalitet på batteriet, hvilken temperatur det opererer ved, hvor ofte det lades opp og ut, samt hvor stor andel av kapasiteten som lades opp og ut. [1] Kjemien i et LIB gjør at det under spesifikke omstendigheter kan risikere såkalt thermal runaway", hvor enkelte celler varmer seg opp raskere enn de kan kjøles ned, og de i verste fall sprekker og sprer seg til andre celler. I et slikt tilfelle vil litium bli eksponert for omgivelsene, og sjansene for brann er til stede. Skulle brann oppstå vil det ikke kunne slukkes med vann, et åpenbart problem for dagens nødetater.[1][3] For de fleste formål som er tenkt mobile og oppladbare er i dag LIB den mest utbredte løsningen, fra smartklokker og mobiltelefoner til elbiler.

2.1.3 Flytbatteri

Et flytbatteri er et batteri hvor elektrokjemisk aktive reaktanter er oppløst i væske, og brukes som elektrolytt. Elektrolytten flyter gjennom en celle fra to adskilte reservoarer, og blir i battericellen adskilt av en membran. Energien hentes ut ved ionetransport over membranen, og elektrokjemiske reaksjoner ved elektrode. For hver passering gjennom celle returnerer delvis (ut)ladet elektrolytt tilbake til reservoar, og batteriet (ut)lades gradvis.[1][4]

En av de største fordelene med flytbatterier er hvor skalerbare de er, både på energilagringskapasietet og momentaneffekt. Effekten i et flytbatteri blir generelt bestemt av elektrodens overflateareal, men kan også økes ved å endre antall celler eller størrelsen på celle i seg selv. Lagringskapasitet bestemmes av konsentrasjon aktive reaktanter i løsning, og volum av løsning. På mange måter ligner denne typen batterier på brenselceller, og de har blitt omtalt som regenerative brenselceller. Flytbatterienes akilleshel sett i forhold til batterityper som LIB, er deres moderate energitetthet i området 20-40Wh/L, hvor kommersielle LIB typisk ligger rundt 200-250Wh/L. Denne typen batterier egner seg derfor ikke spesielt godt i anvendelser hvor vekt og volum er kritisk. Transport og mindre teknologiske enheter er utelukket, det samme er til en viss grad urbane boliger hvor plass betyr betydelig kostnad. Flytbatterier er derimot godt egnet i applikasjoner hvor vekt og volum ikke trenger hensyntas i like stor grad. Eksempelvis egner flytbatterier seg i lagring av energi for strømnett, boligkompleks, energiproduserende bygg hvor egenbehovet er mindre enn produksjonskapasiteten og såkalte microgrids, som er mindre strømnett med mulighet til å mer eller mindre frakoble seg strømnettet for øvrig. Dette er en teknologi som er under stadig utvikling, så tall som energitetthet gjør stadige hopp etter hvert som nye aktører legger ressurser i forskning og utvikling.[1][4]

Flytbatterier kan deles inn i to typer: Redoks og konsentrasjonsbatterier. Redoks benytter seg av fri energi fra redoks-reaksjoner for å lagre energi, og selv om det kan teoretisk benyttes nærmest ethvert redoks-par, er overgansmetallene spesielt nyttige, da man her finner grunnstoffer som kan opptre med flere oksidasjonstall, samtidig som flere er relativt løselige. Disse løses som oftest i syre, da høy pH senker løseligheten og øker sjansen for utfelling. Konsentrasjonsbatterier på den andre siden, benytter seg av elektrodialyse og revers elektrodialyse for å lagre energi. Disse har typisk en energitetthet på 2-5 Wh/L, og fordelen av å være miljøvennlige, da denne typen batterier kan opereres med noe så enkelt som saltvann. Med den lave energitettheten er disse batteriene kun egnet for de aller største bruksområdene, men det kan gjøres et argument for at flere vannreservoar på innsjø-størrelse kan benyttes i kombinasjon med salt for å oppnå lagring av enorme energireserver. [1][4]

2.2 Vanadium flytbatteri

Et vanadium redoks flytbatteri, VRFB, benytter seg av vanadiums fire forskjellige oksidasjonstilstander i løsning, V(II), V(III), V(IV) og V(V), til å bære og avgi ladning. I et VRFB har man også fordelen av å kunne utnytte et eneste elektroaktivt stoff, i motsetning til eksempelvis sink-brom batterier hvor forskjellige stoffer benyttes i anolytt og katolytt. Katolytt benytter seg av oksidasjonen V(IV) til V(V) ved oppladning, og motsatt reduksjon ved utladning. Anolytt på sin side benytter seg av reduksjonen V(III) til V(II) ved opplading, og motsatt oksidasjon ved utladning. I denne typen batteri er vanadium i løsning, som regel svovelsyre, og en ulempe ved bruk av vanadium i løsning er løseligheten til vanadiumsalter, eller mangel derpå. Dette betyr at konsentrasjon av aktiv vanadium typisk ligger er $1.6M \ (mol \cdot L^{-1}).[4]$ Definerende egenskap for disse batteritypene er også det faktum at de tåler langt fler opp- og utladningssykluser enn mer konvensjonelle LIB. Relativt enkelt (re)balansering er også en av fordelene som øker levetiden i VRFB. Når et VRFB opplever fall i kapasitet grunnet kryssforurensing eller oksidering, er det mulig å kjemisk balansere batteriet ved å redusere oksidert V(III) ned til V(II)og gjenvinne tapt kapasitet. [5] Kostnadsmessig fant Noack et al at et VRFB på 10kW/120kWh ikke kan konkurrere med tilsvarende LIB innenfor forventet levetid, men at større batterier potensielt kan konkurrere.[6]

Den kjemiske reaksjonen i et VRFB følger reaksjonsligningene 2.17, 2.18 og 2.19:

Positiv halvreaksjon:

$$VO_2^+ + 2H^+e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O, E^0 = 1.00V$$
 (2.17)

Negativ halvreaksjon:

$$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} e^{-}, E^{0} = -0.26V$$
 (2.18)

Totalreaksjon:

$$VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + V^{3+} + H_2O$$
 (2.19)

2.2.1 Totanks vanadium redoks batteri

I et totanks batteri sirkulerer henholdsvis anolytt og katolytt fra hvert sitt reservoar gjennom celle, og tilbake til sine respektive reservoar. I et slikt design blandes elektrolytt som har passert gjennom celle, med elektrolytt som ikke har passert gjennom celle. Dette er det vanligste batteridesignet for flytbatterier.[1][4]

Med dette designet er det vanlig å øke flythastigheten for å kompensere for lavere konsentrasjon aktive reaktanter, og opprettholde spenning etter hvert som elektrolytten blir utladet. Dette er et av aspektene som vil endre seg med no-mix, da man vil ha en jevnere spenning for hver sirkulasjon.[1][4]



Figur 1: Totanksystem, skisse

Figur 2: No-mix system, skisse

2.2.2 No-mix vanadium redoks batteri

I et no-mix-system pumpes anolytt og katolytt gjennom celle, og videre til tomme reservoar. Herifra gjentas prosessen, og elektrolytt pumpes tilbake til opprinnelig reservoar. Dette forhindrer en vesentlig forskjell i reaktantkonsentrasjon mellom celle og reservoar, og øker utnyttelsen av elektrolytt i forhold til et konvensjonelt totanksdesign, spesielt ved store volum elektrolytt. Nenami et al fant at elektrolyttblanding mellom ladd og uladd fører til redusert utnyttelse av elektrolytt, samt at både strømningshastighet og det generelle volumet påvirker blandingsforholdet og dermed også utnyttelsen av elektrolytt. [7]

I et totanksdesign økes pumpehastighet når batteriet utlades for å kompensere for spenningsfall, men den utladde elektrolytten pumpes tilbake i samme reservoar som den kom fra og fortynner videre elektrolytten med allerede lav konsentrasjon. Dette fører til vesentlige tap som følge av økt pumpehastighet. I et no-mix design trengs ikke samme grad av økning i pumpehastighet, spesielt ved lav ladningsgrad i batteri, og tap av energi til pumpe kan begrenses, som funnet i studien til B. Liu et al. Videre fant Zheng et al at for et no-mix system kunne kostnader senkes med 11.2% over levetiden til batterisystemet, gitt høyere utnyttelse av elektrolytt og lavere pumpehastighet, på tross av høyere kostnader knyttet til økt kompleksitet i systemet. Samme studie fant også at, avhengig av reservoarstørrelse, ville man for samme batterikapasitet, redusere kostnader med mindre volum elektrolytt. [8][9][10]

2.2.3 Membran

Av grunnleggende komponenter i et VRFB, er det membran som skiller anolytt og katolytt, og dermed legger til rette for elektrokjemien som skjer i et VRFB. Denne må først av alt kunne skille anolytt og katolytt, samt være permeabel for ønskede ioner. Uønskede ioner, uladde molekyler og potensielle urenheter må hindres i å passere, samtidig som den ikke nedbrytes av bestanddeler eller egenskaper i elektrolytten. For et VRFB er syrefasthet essensielt. Forhindring eller minimering av vanadiumvandring på tvers av membran er også en spesielt gunstig egenskap for VRFB. Et problem for membraner i VRFB spesielt er at den sterke aktiviteten til V(V)-ionet kan bidra til å bryte ned membranen på sikt. [11]

Membran har tradisjonelt sett i VRFB vært kation-membran som leder positivt ladede ioner. Dette muliggjør protonvandring over membran, og elektrokjemisk reaksjon ved elektrode. Battericellen i dette tilfellet leveres med anion-membran. Dette muliggjøres av løsningen i svovelsyre, hvor sulfater kan vandre over membran, da disse ionene inngår i de elektrokjemiske reaksjonene. Et av de sterkeste argumentene for benyttelse av anionmembran er det faktum at de er langt mindre permeable for positivt ladd vanadium, og dermed hindrer kryssforurensing og en forskyvelse i vanadium-konsentrasjon mellom anolytt og katolytt. D. Chen et al fant i en studie fra 2012 at etter en måned med både testing og stasjonær elektrolytt i celle, var det ikke mulig å spore kryssforurensing av vanadium, og at ved lave strømtettheter falt ikke virkningsgrad i anion-membran slik den gjorde med en konvensjonell kationmembran. Samtidig ble det funnet at kapasiteten i batteriet falt mindre over tid ved bruk av anionmembran.[12]

2.2.4 Pumpe

Elektrolytt pumpes i flytbatterier fra reservoar, gjennom celle og tilbake til reservoar. Pumpene bruker energi, og er den største enkeltfaktoren til tap av virkningsgrad i et flytbatteri. Her er god kontroll på, og optimering av flyt, viktig for å minimere tap i systemet som helhet. Spesielt når et flytbatteri nærmer seg utladet må pumpehastighet økes for å kunne oppnå tilstrekkelig tilgang på aktive reaktanter, her risikeres det å nå et punkt hvor effekt til pumpesystem overskrider effekt hentet ut fra batterisystemet. Energieffektive pumper er derfor viktige komponenter i et VRFB. Minimering av nødvendig pumpekraft er også en av de viktigste enkeltfaktorene for å heve virkningsgrad i et VRFB.[13]

Elektrolytt i flytbatterier er som regel er oppløst i syre, derfor er det også kritisk å benytte seg av pumper som er syreresistente, da spesielt metaller som ofte er brukt i pumper reagerer sterkt med syre. I en VRFB-celle ledes elektrolytt adskilt til hvert sitt kammer hvor de igjen er adskilt av membranen, men eksponert til hver sin elektrode, hvor de elektrokjemiske reaksjonene finner sted. På vei inn til dette kammeret blir elektrolytten delt opp i mindre flytkanaler for å oppnå jevnt inntak i reaksjonskammeret, slik at reaktantkonsentrasjon i kammeret blir så jevn som overhodet mulig. Her kreves et pumpesystem som både er driftsikkert og pumper jevnt. [13]

2.2.5 Elektrolytt

En av fordelene med et VRFB ligger i det faktum at samme løsning kan brukes som både anolytt og katolytt. Her løses vanadium, som regel i form av vanadium pentoksid eller vanadyl sulfat, i syre. Som regel brukes svovelsyre, men det har også vært gjort forsøk med saltsyre. [14] Vanlig konsentrasjon av vanadium er 1.6M, i 2014 fant Mohamed et al at denne konsentrasjonen vanadium kombinert med 4M svovelsyre viste høyest energitetthet uten utfelling av vanadium.[15] Høyere konsentrasjon av vanadium betyr høyere energitetthet, men den lave løseligheten til vanadiumsalter betyr at utfelling av vanadium kan bli et problem ved høyere konsentrasjoner. Elektrolytt må også temperaturkontrolleres, mellom 10°C og 40°C, for å unngå utfelling av vanadium. Over 40°C kan V(V) felles ut, mens under 10°C kan V(IV), V(III) og V(II) felles ut.[16][17] Økende konsentrasjon saltsyre stabiliserer V(V) ved temperatur over 40°C, men bidrar til utfelling av V(IV), V(III) og V(II) under 10°C.[18]

Av utfordringer med elektrolytt framheves særlig energitettheten på 15-25Wh/kgog 20-35Wh/L, noe som gjør elektrolytten en størrelseorden mindre energitett enn hva som forventes fra et LIB, men ved store volumstørrelser kan betydelig energi lagres [19]. En annen utfordring med elektrolytten er at V(II) oksiderer til V(III)ved eksponering for luft, dette betyr at om man ikke beskytter atmosfæren til elektrolytten vil den negative siden lade seg selv ut. Om man lar den stå lenge nok vil den negative siden oksidere helt tik V(IV) som er det samme som utladet positiv side [20]

2.2.6 Flyt

I et VRFB er flyt en av de kritiske faktorene. Flyt avgjør hvor mye energi som går tapt i pumpesystem, samtidig som konsentrasjonsoverpotensiale er avhengig av flythastighet. Under opplading brukes flyt også for å minimere elektrolyse av vann og hydrogenutvikling, ved å øke flythastigheter når konsenstrasjon av aktive reaktanter blir lav. Nenami og Smith så at flythastigheten i tillegg har stor innvirkning på hvordan elektrolytten blander seg i sine respektive reservoarer [7].

For å finne minste teoretiske flythastigheten [Q'] benyttes formel 2.20, kommet fram til av X. Ma et al.[21] Der I er (ut)ladings-strøm, z er aktivitetskoeffisienten, her 1. F er Faradays konstant og c_0 er molkonsentrasjonen ved start. Med I = 5000mAblir minste flythastighet $1.9mL \cdot min^{-1}$, og med I = 3 blir det $1.2mL \cdot min^{-1}$

$$Q' = \frac{|I|}{zFc_0} \tag{2.20}$$

2.2.7 Massebalanse

Massebalansen til systemet i totank og no-mix påvirker direkte virkningsgraden til systemet. For totank vil konsentrasjon av aktive reaktanter i reservoar og korresponderende halvcelle kunne fremstilles som ligningene 2.21 og 2.22. Her er $(t)_{j}^{\text{tank}}$ og $c(t)_{j}^{cell}$ konsentrasjon aktive reaktanter i reservoar og celle ved tid t, Q er flythastighet, M er antall celler, V^{tank} er reservoarvolum og V^{cell} er cellevolum. [4]

$$\frac{\mathrm{dc}(t)_{j}^{\mathrm{tank}}}{\mathrm{d}t} = \frac{Q}{V^{\mathrm{tank}}} \times \left[c(t)_{j}^{\mathrm{cell}} - c(t)_{j}^{\mathrm{tank}}\right]$$
(2.21)

$$\frac{dc(t)_{j}^{cell}}{dt} = \frac{Q}{MV^{cell}} \times \left[c(t)_{j}^{tank} - c(t)_{j}^{cell}\right] - \frac{|I|}{zFV^{cell}}$$
(2.22)

For et no-mix system blir ligningene modifisert noe, som vist i ligningene 2.23 til 2.27. Viktigst er at ligningene kun gjelder for en passering gjennom celle fra opprinnelig reservoar er fullt, til opprinnelig reservoar er tømt. Her faller ikke konsentrasjon like fort som i totanksystem. [9]

$$\frac{dc(t)_j^{tank,ut}}{dt} = 0 \tag{2.23}$$

$$\frac{dc(t)_j^{\text{cell}}}{dt} = \frac{Q}{MV^{cell}} \times \left[c(t)_j^{\text{tank,ut}} - c(t)_j^{\text{cell}} \right] - \frac{|I|}{zFV^{cell}}$$
(2.24)

$$\frac{\left[c(t)_{j}^{tank,inn}V(t)_{j}^{tank,inn}\right]}{dt} = Qc(t)_{j}^{cell}$$
(2.25)

$$\frac{dV(t)_j^{tank,ut}}{dt} = -Q \tag{2.26}$$

$$\frac{dV(t)_j^{tank,inn}}{dt} = Q \tag{2.27}$$

2.2.8 Lekkasjestrøm (shunt currents)

Et fenomen som spesifikt opptrer i strømningsbatterier er lekkasjestrøm. Her får man strøm som går i elektrolytten fordi denne er strømførende. Dette senker virkningsgraden til batteriet når man opplever forflytning av ladning mellom ladd og uladd elektrolytt i en halvcelle. Som fenomen er lekkasjestrøm utfordende å måle, men Fink et al monterte utstyr for å måle lekkasjestrøm i rørsystemet på et totanksystem[22], og bygd videre på dette arbeidet laget Yin et al en matematisk modell for lekkasjestrøm i et VRFB som ble verifisert gjennom eksperimenter. Her ble det vist at et celledesign med korte strømningskanaler for elektrolytt i verste fall kunne senke coloumbsk vikningsgrad med 23 %[23], men de fleste design opplever 3%-5% tap som følge av lekkasjestrøm. Ved flere sammenkoblede celler i et stack synker påvirkningen av lekkasjestrøm, og virkningsgrad for systemet øker.[24]

2.2.9 Elektrokjemisk potensiale i VRFB

Elektrokjemisk potensiale mellom aktive reaktanter regnes tradisjonelt ut ved hjelp av Nernst ligning 2.28:

$$E = E^{+} - E^{-} = E_{0} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{c_{VO_{2}^{+}} \cdot c_{V^{2}^{+}}}{c_{VO^{2}_{+}} \cdot c_{V^{3}_{+}}} \right) \right]$$
(2.28)

Den vanlige Nernst-ligningen som er brukt for brenselceller vil ikke nødvendigvis være dekkende for VRFB-er, den tar ikke høyde for Donnan-potensialet over membranen eller protonkonsentrasjonen på den positive elektroden. Knehr & Kumbur fant at den komplette Nernst-ligningen, ligning 2.29, de kom frem til i rapporten sin har en gjennomsnittsfelmargin på 1,2% som er vesentlig bedre enn den ukomplette Nernst-ligningen, fra brenselceller, som hadde gjennomsnittsfelmargin på på 8,1%. Den utvidede Nernstligning har tatt høyde for både Donnanpotensialet og protonkonsentrasjonen rundt elektrodene.[25]

$$E_m = E_m^+ - E_m^- = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_{H^+}^+}{c_{H^+}^-}\right)$$
(2.29)

Setter man de sammen kommer man frem til den komplette Nernst-ligningen i formel 2.30.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{VO_2^+} \cdot c_{V^{2+}} \cdot \left(c_{H^+}^+\right)^2 \cdot c_{H^+}^+}{c_{VO^{2+}} \cdot c_{V^{3+}} \cdot c_{H^+}^-} \right)$$
(2.30)

Hvor E er forskjellen i potensial, E_0 er det standard reduksjonspotensial som kan finnes ved regne på standard termodynamiske egenskaper bestemt av elektrolytten. R er den universale gasskonstanten og T er den absolutte temperaturen, n er antall ekvivalenter transportert per *mol* av aktive reaktanter redusert eller oksidert (n = 1 for et VRFB), og F er Faradays konstant.

2.2.10 Hydrogenutvikling

Under opplading, med påsatt spenning over celle, vil det oppstå elektrolyse av vann og utvikling av hydrogen. Elektrolysen tar seg kraftig opp skulle reaksjonen gåm tom for aktive reaktanter. Hydrogengass er eksplosivt selv ved små konsentrasjoner, må derfor minimeres. Sensorer for hydrogen, og et system for å ventilere ut eventuell produsert hydrogen er derfor viktige komponenter i et system ment for kommersiell bruk. [26]

2.2.11 Elektrolyttutnyttelse

Elektrolyttutnyttelse er kritisk i et VRFB, jo høyere grad av utnyttelse, jo mindre energi går tapt til pumper, så effektiv utnyttelse av elektrolytt er direkte knyttet til økonomisk bærekraft for et slikt system. I et VRFB er det fire faktorer som påvirker utnyttelse av elektrolytt; overpotensial, blandingsgrad av elektrolytt, uønskede side-reaksjoner og aktiv ingrediens-vandring på tvers av membran, her kalt kryssforurensing.

Overpotensial I korte trekk er overpotensial en ineffektivitet i reaksjonsprosessene, som resulterer i at det kreves mer energi for å gjennomføre en prosess enn hva som er termodynamisk forventet. I kontekst med et batteri, betyr det også at man ikke får ut samme mengde energi som man puttet inn som vist i ligning 2.15. Øvre og nedre potensial i et VRFB settes normalt til 1.7V og 0.8V, her introduserer overpotensial problemer, da disse kan føre til prematur avslutning i opp- og utladningsprosesser, når elektrisk potensial ikke samsvarer med ladningsgrad i reservoar. Aktiverings-overpotensial i VRFB kan ikke unngås, men man kan begrense det så mye som mulig, spesielt med nøyaktig modulering av flytrate kan konsentrasjonsoverpotensial minimeres. X. Ma et al fant at selv om virkningsgraden til testsystemet, inkludert pumper, falt i sin helthet ved høye flythastigheter, steg energivirkningsgraden fra 72,3% til 78%. Dette fordi konsentrasjonsoverpotensialet ble redusert ved høy flythastighet, som følge av reduksjon i diffusjon mellom elektrolytt ved elektrode og elektrolytt for øvrig. [27][28][21]

Elektrolyttblanding Blandingsgrad i elektrolytt påvirker virkningsgrad i et VRFB når det kommer til konvensjonelle totanksdesign, da uladet/uoppladet elektrolytt blandes med ladet/oppladet elektrolytt når elektrolytt flyter tilbake til tanker fra celle. Nemani et al fant at blandingen av elektrolytt i totanksdesign senker virkningsgrad, samt at flytrate og volum påvirker blandingsgrad i tanker, og dermed også virkningsgrad. Videre ble det funnet at ved økt volum i tank, øker også forskjell i reaktantkonsentrasjon mellom celle og tank, og dermed en reduksjon i forbruk av elektrolytt. [7] Her kan det legges til ekstra tanker til et eksisterende totanksdesign, for å skille ladd og uladd elektrolytt, og unngå de negative effektene som følge av elektrolyttblanding. Da har man et såkalt no-mix design. Selv om dette øker kompleksitet i systemet, øker kun kompleksitet i tank- og pumpesystemet, da cellekonfigurasjon forblir uendret. Uønskede sidereaksjoner Når elektrolytt inneholder urentheter risikerer man å oppleve reaksjoner mellom elektrolytt og uønskede bestanddeler som senker potensialet i elektrolytt ved å ta opp elektrokjemiske reaksjoner med aktive ingredienser på bekostning av ønsket reaksjon. Dette unngås ved å øke renhet i elektrolytt, noe som påfører økte kostnader, som igjen vil bety at dette kommer til å være en økonomisk avveining hos tilbyder av VRFB og kunde. Høy grad av urenheter kan også påvirke viskositet i elektrolytt, og kreve økt energi fra pumpesystemet, og på den måten senke virkningsgrad i batteriet.

Kryssforurensing Vandring av aktiv vanadium over membran, og dermed forskyvning i vanadium-konsentrasjon mellom anolytt og katolytt, kommer til å forekomme i større eller mindre grad nærmest uansett. Dette kan i veldig stor grad forhindres ved bruk av anion-membran, på bekostning av kation-membran, der dette er praktisk. Reaksjonene i disse batteriene kan opprettholdes med anion-membran ved vandring av sulfat-ioner over membran.

2.2.12 Virkningsgrad og utnyttelse av elektrolytt

Ladningsvirkningsgrad, strømmengde ladet opp i forhold til utladet, beregnes ved ligning 2.31.

$$\eta_{\text{columbic}} = \frac{\int_{t=0}^{t=T} I_{\text{discharge}} dt}{\int_{t=0}^{t=T} I_{\text{charge}} dt}$$
(2.31)

Energivirkningsgrad,energi ladet ut i forhold til energi ladet opp, finnes ved ligning 2.32.

$$\eta_{\text{energi}} = \frac{\int_{t=0}^{t=T} I_{\text{utladning}} E_{\text{cell}} \text{utladning}(t) dt}{\int_{t=0}^{t=T} I_{\text{opplading}} E_{\text{cell}} \text{ opplading}(t) dt}$$
(2.32)

Beregning av elektrolyttutnyttelse, utnyttet elektrolytt i forhold til teoretisk maksimal utnyttelse av elektrolytt, beregnes ved ligning 2.33. Her er |I| absoluttverdi av strøm ladet opp eller ut. $V_{\text{reservoar}}$ er elektrolyttvolum i reservoar, V_{cell} er elektrolyttvolum i celle, $SoC_{\text{øvre}}$ er øvre ladningsgrad forsøket stoppes ved og SoC_{nedre} er nedre grenseverdi hvor forsøket stoppes.

$$\eta_{\text{utnyttelse}} = \frac{|I| \times T}{zFc_0 \times (V_{\text{reservoar}} + V_{\text{cell}}) \times (SoC_{\text{øvre}} - SoC_{\text{nedre}})}$$
(2.33)

2.2.13 Ladningsgrad

Ladningsgraden i et VRFB beskriver andelen ladede reaktanter i forhold til det totale antalet, dette er nærmere beskrevet i ligning 2.34.

$$SOC = \frac{V(V)}{V(IV) + V(V)} \cdot 100\% = \frac{V(II)}{V(I) + V(III)} \cdot 100\%$$
(2.34)

2.2.14 Fordeler med et no-mix design

Når et VRFB under utladning faller mot lav SoC og konsentrasjon aktive reaktanter faller, må pumpehastighet økes for å opprettholde reaksjon. Ligningene 2.22 til 2.25 viser konsentrasjon aktive reaktanter i elektrolytt ved tid t. Konsentrasjon faller raskere i et totanksdesign enn no-mix, ettersom blandingen av elektrolytt i totank fortynner konsentrasjon aktive reaktanter i elektrolytt. Det krever store mengder energi av pumpesystemet å pumpe økte mengder elektrolytt gjennom celle, og dette går direkte ut over virkningsgraden til systemet som helhet. Dette skjer i mindre grad i no-mix, hvor reaktantkonsentrasjonene ikke kontinuerlig blir fortynnet av brukt elektrolytt. No-mix utnytter derfor elektrolytt bedre, samtidig som no-mix krever mindre energi fra pumpesystemet. [8][10]

3 Metode

Målet med dette forsøket er å se om det er mulig å utnytte elektrolytten bedre ved å benytte et no-mix design av et VRFB, sammenlignet med det konvensjonelle totanksystemet som er standarden idag. Her ble det i praksis satt opp to forskjellige systemer som vist i figurene 1 og 2, basert på underliggende litteratur diskutert tidligere i rapporten.

3.1 Oppsett

Dette forsøket består av to oppsett, totankssytem som er vist i figur 1 og no-mix som er vist i figur 2. I utformingen av oppsettene er det vektlagt å gjøre det så enkelt som mulig, for å minimere ukontrollerbare variabler.

Utstyr benyttet i forsøkene er listet opp i tabell 3.1.

- Pinflow lab-cell $20cm^2$
- Shenchen V6-6L peristaltic pump
- Gamry Interface 5000E potensiostat m/tilhørende software
- Sigma-Aldrich Vanadylsulfat
- Sigma-Aldrich Svovelsyre 18M
- Destillert vann
- Diverse kolber, flasker & måleutstyr
- Saint Gobain, PharMed slanger i varierende dimensjoner

Det ble benyttet 250mL ISO-glass av borsilikat med GL-45-kork som reservoarer, dette er standard glassvare på laboratorier, disse utvider seg svært lite med varme og tåler langt høyere temperaturforandringer enn vanlig glass. Korkene tillater innføring av slanger, men mangler forsegling rundt slangene.

Logging av data i dette prosjektet har blitt gjennomført med Gamry Interface 5000e potensiostat, ved hjelp av Gamry Framework programvare. Her ble loggfrekvens satt til hvert sekund, noe som sørger for et stort og grundig datasett, med mulighet til å analysere variasjon i variabler med god oppløsning. Potensiostat ble kalibrert ved hjelp av medfølgende utstyr før forsøkene ble igangsatt.

Slanger brukt i forsøkene var fra Saint Gobain i produktserien PharMed. Disse skal være svært stabile i bruk med peristaltiske pumper og ha en høy motstandsdyktighet mot syre, begge kritiske egenskaper i forsøkene.

Temperatur i forsøkene ble holdt stabile rundt 22°C, temperatur er en viktig komponent i kjemiske prosesser, og var derfor viktig å holde lik for alle forsøkene.

3.1.1 Cellekonfigurajon

I dette eksperimentet ble det benyttet kationmembran selv om cellen ble levert med en anionmembran. Dette skal ikke ha noe å si for selve eksperimentet i seg selv, sammenligningsgrunnlaget mellom totank og no-mix er utført med samme membran.[29] Uten om dette var cellen montert og konfigurert etter anvisningen fra PIN-FLOW [30]. Oppbygningen av cellen vi har brukt er skissert i figur 3. Kation-membran leder positivt ladde ioner, og forhindrer ikke overføring av vanadium mellom de to reservoarene like godt som en anion-membran, men grunnet forsøkenes mål om å se på forskjell mellom totank-system og firetank-system, ble avgjørelsen tatt å la kation-membranen være.



Figur 3: Sammensetningen av PINFLOW-cellen [31].

Sett fra midten er denne cellen bygget opp symmetrisk, som vist i figur 3, først membran med en pakning på hver side, derretter følger plater med kanaler som styrer hvordan elektrolytten blir distribuert over karbonfiltelektrodene. I denne cellen dytteselektrolytten inn i bunn hvor kanalene sprer den ut i bredden. Utenfor distibusjonsplatene er det en enda en pakning før det er en karbonkomposittplate på hver sin side, etterfulgt av kobberelektrodene. Ytterst er det endeplater med skruehull som kan skrus til slik at det blir jevnt trykk over alle pakningene og karbonfilten komprimeres riktig I tabell 1 listes spesifikasjonene på battericellen fra PINFLOW opp.

Parameter	Verdi
Elektrodeareal	$20cm^2$
Antall celler	1 cell e
Halvcellevolum	$7,5cm^3$
Tankvolum (en tank)	$500 cm^3$
Elektrolyttvolum	$200 cm^3$
Kompresjonsrate på karbonfilt	25%
Membran	Nation kation

Tabell 1: Cellespesifikasjoner for $PINFLOWLab-cell 20 mm^2$

Cellespesifikasjoner

3.1.2 Pumpe

I dette forsøket er Shenchen V6-6L peristaltic pump benyttet. Det er en peristaltisk pumpe, som betyr at den bruker ruller som presser et fleksibelt rør sammen og lukker et volum inne i røret, ved at en motor roterer disse rullene tvinges væsken igjennom røret. Denne typen pumper brukes ofte når det er behov for nøyaktig flythastighet. Shenchen V6-6L en en relativt enkel pumpe, og den har relativt unøyaktige fysiske innstillinger for å justere flythastighet.

Pumpen(e) opereres via en trykksensitiv skjerm på forsiden, her kan innstillinger som flythastighet, volum, pumpetid og antall sykluser pumpetid stilles inn. For nøyaktig operasjon krever pumpen at slange settes inn med en spesifikk avstand fra der slange går inn i pumpe til der slange går ut av pumpe. Slange må som regel strekkes noe for å settes inn på riktig måte. Avstanden fra slangeinntak til slangeutgang kommer oppgitt i spesifikasjonene til pumpe.

3.1.3 Elektrolytt

I dette eksperimentet er det benyttet 1,6M vanadium i 4M svovelsyre. Når denne elektrolytten blandes ut blir oksidasjonstallet V(IV). Ved å lade opp denne vil den positive siden oppnå V(V), som er ferdig oppladet, mens negative siden vil bli V(III), som er utladet. For å oppnå riktig ladning kan den positivt ladde elektrolytten (V(V)) byttes ut med en uladet (V(IV)), for så å lade den negative ned til V(II) og den nye positive opp til V(V). Dette resulterer med to enheter med positiv ladet og en negativ ladet elektrolytt. Da kan den ene positive elektrolytten (V(V))sette stil side.



Figur 4: Elektrolytten før første opplading

Formålet med forsøket var å se på forskjellen mellom forskjellige strømtet
theter og flythastigheter i både totank og no-mix, derfor bl
e200mLelektrolytt valgt, fordelt på 100mLi hvert reservo
ar, for å forhindre overdrevet tidsbruk.

3.1.4 Potensiostat

Gamry Interface 5000E er potensiostaten som er benyttet i dette oppsettet, den er brukt sammen med tilhørende programvare fra Gamry. Den er satt opp slik at strømmen blir matet inn på cellen igjennom kobberplatene, mens sensorene er montert på positiv og negativ karbonkomposittplate. Referanse er koblet sammen med den negative strømførende lederen på den negative kobberplaten.

I medfølgende programvare ble ladestrøm stilt inn. Delt på arealet til elektrode ble strømtetthet regnet ut.

I dette forsøket har potensiostaten blitt stilt inn til å trekke en konstant strøm ved utladning på I = 5000mA eller I = 3000mA, hvor forsøket automatisk avsluttes når sensor oppdager spenning under grenseverdi U < 0, 8V.

Ved oppladning har potensiostaten blitt satt opp med I = 5000mA og når U = 1,65V skal strømmen synke helt til I < 100mA hvor ladingen skal avsluttes automatisk. Den øvre grensen ved U = 1,65V settes for å forhindre potensiell uønsket utvikling av hydrogengass, med en god buffersone da dette ikke virkelig skyter fart før reaksjonen går tom for reaktanter, vanligvis et sted mellom 1.7V og 1.8V.

Ved enkelte oppladninger avsluttet potensiostaten forsøket før strømmen sank til 100mA, da ble det satt i gang en ekstra ladning for å lade batteriet helt opp.

3.2 Forsøk

Under forsøk med totanksoppsett pumpes elektrolytt fra reservoar, gjennom battericelle, for deretter å føres tilbake til samme reservoar. Under (ut)lading gjøres denne prosessen kontinuerlig til elektrolytt oppnår ønsket (ut)ladningsgrad. Her blandes elektrolytt som har passert igjennom cellen, med elektrolytt som ikke har passert gjennom celle.

Forsøk med no-mix settes opp på en måte hvor elektrolytt kan pumpes fra sine respektive reservoar, gjennom celle, og til nye tomme reservoar. Her settes opp en ekstra pumpe som pumper elektrolytt tilbake til de tomme reservoarene elektrolytten opprinnelig befant seg i. Det ble avgjort å benytte denne løsningen i stedet for å reversere opprinnelig pumpe, og la elektrolytt pumpes samme vei gjennom celle hver gang. På denne måten fortynnes ikke elektrolytt med brukt elektrolytt.

Denne prosessen gjentas for alle strømtet
theter og flythastigheter vist i 2, både for totanksystem og no-mix.

$150ml\cdot min^{-1}$	$100ml \cdot min^{-1}$	$50ml \cdot min^{-1}$
5000mA	5000mA	5000mA
3000mA	3000mA	3000mA

Tabell 2: Liste over forsøk

3.2.1 Oppstart av forsøk

Innledningvis ble battericelle fra PinFlow satt sammen som vist i figur 3. Som anvist i medfølgende litteratur ble endestykker etterfulgt av kobberplater lett vasket i $H_2SO_4, 2M$ for å fjerne eventuelle oksidasjonslag som kan påvirke ledningsevne til kobberet. Videre fulgte karbonkomposittplater, karbonelektroder og membran, med samme komposisjon på hver side av membran, med forseglende pakninger mellom lagene. Skruer og mutter som holdt celle sammen ble strammet til 8Nm, og slanger ble tilkoblet. Slanger var allerede koblet opp til pumper, som på forhånd var kalibrert.

Heretter ble svovelsyre H_2SO_4 , 18M med destillert vann blandet ned til H_2SO_4 , 4M, dette over en lengre tidsperiode for å unngå varmeutvikling og potensielle problemer med fordamping. Videre ble vanadylsulfat $VOSO_4$ i krystallform, med sin molare masse på $163g \cdot mol^{-1}$, tilsatt i mengde 260.8g per liter H_2SO_4 , 4M, for å oppnå en konsentrasjon på 1.6M vanadium.

Som sammenligningsgrunnlag ble totanks-systemet testet først, og no-mix deretter.

3.2.2 Oppladning

Etter oppløsning i syre var all løst vanadium i oksidasjonstilstand V(IV), noe som tilsvarer utladet elektrolytt på positiv side. Elektrolytt med oksidasjonstall V(IV) ble så plassert i begge reservoar. For å forberede elektrolytt ble det først foretatt en oppladning hvor positiv elektrolytt ble ladet til V(V), fulladet på positiv side, og V(III), utladet på negativ side. Heretter ble positiv elektrolytt byttet ut med en ny løsning elektrolytt med oksidasjonstall V(IV), og første oppladning til fulladet kunne finne sted. Heretter ble positiv side ladet fra V(IV) til V(V) og negativ side ladet fra V(III) til V(II), og batteriet var fulladet for første gang.

Oppladning ble satt til 5000mA over alle oppladninger, med den hensikt å spare tid, samt å sørge for et så likt som mulig utgangspunkt for hver utladning. Under oppladning ble maksimal spenning satt til 1.65V, dette tilsvarer 80% SoC. Denne ladningsgraden ble satt for å forhindre potensiell eletrolyse av vann, og uønsket utvikling av hydrogen. Elektrolyse av vann er noe som begynner å bli et reelt problem når aktive reaktanter tynnes ut, og påsatt strøm får reagere fritt med vann i løsningen. Ladestrømmen var satt til å avta når potensialet i batteriet viste 1.65V, for så å avslutte lading når ladestrøm nådde en nedregrenseverdi satt til 100mA.



Figur 5: Totanksystem

Figur 6: No-mix system

3.2.3 Utladning

Ved utladning av celle ble det avgjort å teste ved tre ulike flythastigheter, og to ulike strømtet
theter, henholdsvis $150mL\cdot min^{-1},\ 100mL\cdot min^{-1},\ 50mL\cdot min^{-1},\ samt\ 150mA\cdot cm^{-2}$ og
 $250mA\cdot cm^{-2}$. Utladning i potensiostat ble utført ved konstant utladningsstrøm, med en nedre grense
verdi for spenning satt til 0.8V. Her ble forsøkene kjørt til potensiostat merket spenning under nedre grense
verdi, og forsøket ble automatisk avsluttet.

For totanksystemet kjørte forsøket uavbrutt fra start til slutt, hvor forsøket ble automatisk avsluttet. For firetanksystemet var hver eneste passering gjennom celle fra full til tom tank sitt eget forsøk, dette fordi bytting av inntakstank til celle tok nok tid til at spenning i celle sank under grenseverdi og forsøket ble avsluttet automatisk av potensiostat. Ved både opp- og utladning ble farge på elektrolytt visuelt inspisert jevnlig, kombinert med bruk av multimeter, som en verifisering på tall fra potensiostat.

3.2.4 Antakelser

I forsøkene ble reservoar forsøkt tettet for luft ved totank, men forble mer eksponert mot atmosfære i no-mix. Antakelsen var at oksidasjon ikke ville spille en avgjørende rolle i såpass korte forsøk.

4 Resultater

Målet med dette forsøket var å se på om man kunne utnytte elektrolytten i et VRFB på en bedre måte om om legger til to tanker og holder elektrolytten på vei inn og ut av cellen adskilt. Alle forsøkene er utført på en enkeltcelle VRFB for å kunne se på utnyttelsen og virkningsgraden i to- og firetankssystemer.

Forsøkene har som tidligere nevnt vært utført med flythastighetene; $50ml \cdot min^{-1}$, $100ml \cdot min^{-1}$ og $150ml \cdot min^{-1}$, samt strømtetthetene; $150mA \cdot cm^{-1}$ og $250mA \cdot cm^{-1}$, for å gi et bilde av hvordan de ulike variablene påvirker resultatet. Nedenfor vises resultatene som er målt i oppladningsprosessen for både totankssystemet og no-mixsystemet.

4.1 Virkningsgrad og utnyttelse av elektrolytt

Tabell 3 som følger viser columbsk virkningsgrad, mengden strøm ladet opp mot mengden strøm ladet ut, samt utnyttelse av elektrolytten. Her vises det at mengden strøm ladet ut har bra virkningsgrad mot strøm ladet opp. Utnyttelse av elektrolytt viser at totanksdesignet i gjennomsnitt utnytter 73.1% av elektrolyttens kapasitet, mens no-mix designet utnytter 58.6% av elektrolyttkapasiteten.

Flyt- hastighet	j	η_{columb}	η_{columb}	$\eta_{utnyttelse}$	$\eta_{utnyttelse}$	η_{energi}	η_{energi}
-		Totank	No-mix	Totank	No-mix	Totank	No-mix
$[mL \cdot min^{-1}]$	$[mA \cdot cm^{-2}]$	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
50	150	98.8	91.6	81.6	58.5	60.2	71.2
50	250	95.0	94.9	78.3	67.5	57.8	67.0
100	150	97.1	94.0	69.3	50.4	59.0	74.8
100	250	96.9	95.3	69.2	55.6	58.8	69.3
150	150	96.2	95.1	68.6	64.0	58.6	74.8
150	250	96.9	93.7	71.6	55.8	59.1	71.1
$\bar{\eta}$		96.8	91.4	73.1	58.6	58.9	71.4

Tabell 3: Virkningsgrad for alle flythastigheter og strømtettheter

Ser man på gjennomsnittlig $\eta_{\rm energi},$ observeres henholdsvis 71.4% og 58.9% for no-mix og to-tank.

Figur 7 til 12 er en visuell sammenligning av utnyttelsengraden til elektrolytten mot det som er teoretisk maksimum, $\eta_{\text{utnyttelse}}$, både for to-tank og no-mix. Ekperimentene med samme flythastighet og utladningsstrøm er i samme plott hvor den blå grafen viser til totankssystemet og den oransje viser til no-mix-systemet.



Figur 7: 50ml 3000mA



Figur 8: 50ml 5000mA







Figur 11: 150ml 3000mA



Figur 10: 100ml 5000mA



Figur 12: 150ml 5000mA

5 Diskusjon

I denne delen blir det diskutert rundt metode og funn i den eksperimentelle delen av prosjektet. Den opprinnelige hypotesen ble i dette tilfellet ikke bevist, og her vil det bli redegjort for antakelser, feilkilder og potensielle svakheter med metode.

5.1 Virkningsgrad og utnyttelse av elektrolytt

Om man ser på figur 7 til 12 ser man at to-tanksystemet har relativt jevn utnyttelsesgrad av elektrolytten på samme strømningshastighet, mens no-mix-systemet ikke er like konsist. Dette kan stemme overrens med teorien om at no-mix-systemet er mer utsatt for oksidasjon, som nevnt i seksjon 5.4.1, og at det dermed er større forskjeller i hvor mye negativ elektrolytt som har oksidert fra V(II) til V(III) på de forsøkene. Til syvende og sist ender dette også med lavere kapasitet for lagring og lavere utnyttelse av elektrolytt for no-mix.

No-mix systemet har en lavere grad av utnyttelse $(\eta_{utnyttelse})$ enn totanksystemet og at dette er gjeldene for alle flythastigheter og strømtettheter. Dette er helt motsatt av hypotesen som tilsa at et no-mix-system skulle være mer effektivt. Dette sammenfaller heller ikke med forsøkene i studien til Liu et al, hvor det ble funnet at no-mix utnyttet høyere andel elektrolytt. Det som derimot kommer frem er at totanksystemert har vesentlig høyere utnyttelse ved $50ml \cdot min^{-1}$ enn ved høyere flythastigheter. Der oppnådde cellen en utnyttelsesgrad på ca 80%, mot ca 70% for resterende totankforsøk.

Når det gjelder virkningsgraden på ladning ladet opp mot ladning utladet (η_{columb}), så kan man se i tabell 3 er den ligger på rundt 94 – 97% i alle forsøkene som er gjennomført. Så stabile restultater er i første omgang bra, da det ikke bare tyder på en relativt lav intern motstand, men også like forhold for hvert gjennomførte forsøk.

Energivirkningsgraden $eta_e nergi$ trender mot at no-mix klarer å levere ut igjen høyere andel av energi som ble ladet opp, enn totank. Disse resultatene for nomix er i tråd med studien til B. Liu et al og teori. Det spesielle i dette tilfellet er at totank gir et lavere resultat for $eta_e nergi$ enn forventet. Helt nyblandet elektrolytt vil miste deler av sin kapasitet over de første syklusene etter hvert som urenheter binder opp noe av aktivt vanadium som vist i studien til M. Ding et al.[32] Her finner vi det sannsynlig at totanks-forsøkene ble kjørt samtidig som kapasiteten var på vei ned, og energien som ble hentet ut ikke samsvarte med energien som ble ladet opp.

Det ble observert en lav utnyttelsesgrad i forhold til teoretisk maksimum, og i forhold til resultatene av studien til B. Liu et al.[9] Spesielt no-mix-systemet var utsatt for dette. Her kan det gjøres et argument for at med et forbedret oppsett, hvor spesielt no-mix blir bedre kontrollert mot atmosfære, vil kunne gi andre og jevnere resultater.

5.2 Effekten av flythastighet

På $50mL \cdot min^{-1}$ er $\eta_{\text{utnyttelse}}$ definitivt høyest på både på 3000mA og 5000mA, og spesielt om man ser på totanksystem. Med tanke på at konsentrasjonen ikke er målt verken før eller etter at elektrolytten har passert gjennom cellen kan det ikke fastslåes akkurat hva som fører til forskjellene på de forskjellige flythastighetene. Ved høyere flythastigheter vil det i dette oppsettet være et større potensiale for oksidasjon, spesielt i no-mix, hvor elektrolyttstrømmene til de tomme reservoarene sprutet noe. Dette øker overflatearealet til elektrolytten og gjør den mer sårbar for oksidasjon.

Samtidig stiger η_{columb} med flythastigheten. Liu et al. så en sammenheng mellom økt flythatsighet og økt utnyttelse, den sammenhengen er ikke tilstede i dette forsøket og det mistenkes at dette er på grunn av den mye høyere flythastigheten som brukes, de brukte flythastigheter mellom $1.55mL \cdot min^{-1}$ og $31.09mL \cdot min^{-1}$, som er vesentlig lavere enn det denne rapporten bruker. Det vil være en grense på hvor rask flythastighet det lønner seg å ha før ikke alle reaktantene rekker å reagere i cellen.[9]

5.3 Effekt av strømtetthet

Liu et al. fant en trend som viste synkende $\eta_{\text{utnyttelse}}$ ved økende strømtetthet, men de så på stømtettheter mellom $20mA \cdot cm^{-1}$ og $70mA \cdot cm^{-1}$ mens denne rapporten tar for seg $150mA \cdot cm^{-2}$ og $250mA \cdot cm^{-2}$. Dette fører til at det er vanskelig å sammenligne resultatene direkte. Det er steglengden som er hoveddriver til den økte utnyttelsen i no-mix-system, og den er et produkt av flythastighet og elektrolyttvolum, og ikke endres av strømtettheten. Strømtettheten kan derfor være bidragsytende til lavere utnyttelse, men forklarer ikke en så stor forskjell i utnyttelse.

5.4 Feilkilder

Feilkilder påvirker resultater i alle eksperiment, her vil det redegjøres for potensielle feilkilder som vil bli gjennomgått og adressert. Antagelser som er blitt gjort kan også føre til misvisende resultater, så de antagelsene som er gjort vil også bli gått igjennom her.

5.4.1 Oksidasjon

Det ble gjort en antakelse innledningsvis, at oksidasjon ikke ville ha en så stor innvirkning som det viste seg å få. Oksidasjon i dette tilfellet var mest fremtredende i anolytt, spesielt ved høy grad av oppladning. Her vil en oppleve ved oppladet batteri at V(II) oksiderer til V(III), og at anolytt da selvutlader mot luft. Etter 48 timer eksponert viste batteriet halvparten av kapasitet i coloumb mot før. Effekten av dette er mer alvorlig enn bare generell utladning av batteriet, da batteriet får en ubalanse i ladningsgrad mellom anolytt og katolytt, og anolytt må reduseres for å rebalansere batteriet. Når effekten av dette merkbart påvirket målinger, ble batteriet rebalansert for å motvirke effektene av oksidasjonen, og redusere aktive reaktanter på negativ side av batteriet tilbake til V(II). Dette førte til usikkerhet rundt kapasiteten til batteriet, og usikkerhet rundt SoC ved de forskjellige målingene.

5.4.2 Pumpe

Pumpene som ble brukt i forsøket var spesielt utfordrende å kalibrere, de var utstyrt med en automatisk kalibreringsfunksjon som tilsynelatende bare var nøyaktig til 5mL, en feil som ved høyere flythastigheter potensielt kunne føre til ubalanse mellom anylytt og katolytt gjennom celle. Videre var pumpene også utstyrt med manuell kalibrering i form av fysiske skruer som ble strammet eller løsnet for å innsvnevre eller øke flyt. Disse skruene hadde en tendens til å flytte på seg over tid, og ytterligere øke usikkerhet ved flythastighet. Uten at dette direkte påvirker virkningsgraden til batteriet, fører det til usikkerheter rundt volumstrøm, og vanskeliggjør sammenligning mellom forsøk. Usikkerhet rundt volumstrøm fører også til at potensielle forskjeller i virkningsgrad mellom ulike strømningshastigheter ikke kan stadfestes med like høy grad av sikkerhet.

5.4.3 Membran

Membran i dette tilfellet var en kation-membran fra Nafion, i motsetning til en anionmembran som fulgte med cellen fra Pinflow. Denne ble utprøvd under feilsøking tidligere i prosjektet, og da den viste seg å virke, ble avgjørelsen tatt at den ble værende i cellen. Dette både av tidshensyn, og i frykt for å stoppe systemet fra å fungere når det først var i full funksjon.

Kation-membran er mer permeable for positivt ladd vanadium enn anion-membran, så en viss kryssforurensing av vanadium mellom katolytt og anolytt kan ikke utelukkes. Dette vil potensielt forskyve konsentrasjon av vanadium mot positiv eller negativ side, og forringe både ladningen i elektrolytt, samt total kapasitet for ladning. Uten mer avansert analyseverktøy som massespektrometri vil det være vanskelig å si noe definitivt om mulig forskyvelse av konsentrasjon mellom elektrolytt, men det nevnes som potensiell usikkerhet ved resultater.

5.4.4 Volum

Det ble innledningsvis av tidshensyn bestemt å benytte seg av 100mL anolytt og 100mL katolytt. En av de største fordelene til et no-mix design, er at variasjon i elektrolyttens ladningsgrad minimeres mot totank. Effektene av dette blir større jo større volum elektrolytt man benytter, da den kontinuerlige sirkulasjonen i totanksdesign fortynner elektrolyttkonsentrasjon fortere enn no-mix. Her kan det i etterkant argumenteres for at volumet burde ha vært vesentlig større, gitt det faktum at for totanksdesignet utgjorde volum i celle en vesentlig andel av total elektrolytt. Her førte strømningshastigheten til at elektrolytt ble fullstendig ført gjennom celle på 40-120 sekunder avhengig av volumstrømmen i forsøket. Her vil variasjoner i ladningsgrad bli langt mindre enn om volumet elektrolytt hadde vært større.

5.4.5 Oppsett og utstyr

I totanksoppsettet ble elektrolytten gjennomboblet med nitrogengass, men i nomix oppsettet ble dette av praktiske årsaker ikke gjennomførbart. Dette førte til vesentlig høyere grad av nevnt oksidasjon i no-mix oppsettet sammenlignet med totanksoppsettet. En bedre kontroll på atmosfære vil kunne redusere oksidasjon og andre potensielle feilkilder. En vesentlig forbedring i oppsettet vil innebære korker med forsegling rundt rundt slanger som føres inn og ut. I dette tilfellet kunne man kontrollert elektrolytt mot omgivelsene langt bedre.

5.4.6 Elektrode

Elektrodene i dette oppsettet er laget av karbonfilt. I drift kan denne oksidere og miste effekt ved inntak av luft i systemet. Ved manuell drift av no-mix med pumper som opererer noe ulikt blir luftopptak i systemet vanskelig å unngå. Det er ufordrende å påpeke hvor stor påvirkning på endelig resultat oksidasjon av elektrode har, dette avhenger av graden av oksidasjon, og fordeling over elektrode.

5.4.7 Elektrolytt

Renhet av $VOSO_4$ ble oppgitt til 97%. Ved helt fersk elektrolytt viser forsøk meget høy lagringskapasitet. Denne faller drastisk og stabiliserer seg etter 10-12 sykluser. Annet enn nevnte potensielle feilkilder antas det her at urenheter i elektrolytt fører til uønskede sidereaksjoner som senker virkningsgrad i batteriet. Samtidig vil forsøk utført før elektrolytt har stabilisert seg kunne være misvisende.

Elektrolytt ble blandet ved romtemperatur, men temperatur i elektrolytt kan ha variert, da vanadium ble blandet ut relativt like etter at syren ble fortynnet fra 18M til 4M. Å fortynne syre med vann gir en eksoterm reaksjon som avgir varme, og dermed varmer opp blandingen. Måling av syre og vann ble gjort med volumetrisk måling i målebeger, men uten nøyaktig temperatur kan ikke nøyaktig volum for vann eller syre fastslås, og konsentrasjon syre er ikke eksakt. Å la syreblanding nå likevekt med romtemperatur, og å måle ut syre og vann med vekt hadde vært å foretrekke.

5.5 Tid

Å gjennomføre forsøk på no-mix design med elektrolyttvolum som gir større sjanse for merkbare forskjeller i elektrolyttutnyttelse vil være tidkrevende. I denne oppgaven var ikke tiden tilstrekkelig til å gjennomføre et forsøk med høyt nok elektrolyttvolum. Et spesifikt volum kan være utfordrende å sette fingeren på, men det kan trygt hevdes at volumet elektrolytt i reservoar burde være mange ganger volumet elektrolytt i celle. Jo større volum, jo større forskjell. Tidsbruk per passering gjennom celle i no-mix design vil da gå fra 40-120 sekunder, til titalls minutter, om ikke timer. Dette var tid som ikke var tilgjengelig under gjennomføringen av dette prosjektet.

5.5.1 Forsøksantall

Antallet forsøk i et eksperiment reduserer graden av usikkerhet ved å senke statistisk signifikans til hvert enkelt forsøk, skulle noe uforutsett påvirke resultatet. I dette tilfellet er det kun gjennomført ett enkelt forsøk per variabel, et minimum av tre forsøk per variabel hadde vært å foretrekke, for å minimere feilkilder og kunne se klarere trender.

6 Konklusjon

I denne rapporten har det ikke kommet frem noen eksperimentelle bevis som kan underbygge hypotesen om at man kan øke utnyttelsesgraden av VRFB med et nomix-system over et totankssytem. Det er derimot flere rapporter som har gode simuleringer som viser at man skal kunne utnytte no-mix-systemet bedre, i tillegg til et forsøk som underbygger dette. Metoden brukt i forsøkene denne rapporten ser på har ikke tatt tilstrekkelig høyde for påvirkning utenfra systemet, dette har ført til forurensning som har gitt varierende resultater. I tillegg er ikke forsøkene gjort mer enn en gang hver. Dette fører fører til at resultatene enklere påvirkes av enkeltforsøk. Derfor har ingen av forsøkene statistisk signifikans, dette fører til at det ikke kan trekkes slutninger verken den om no-mix-system er bedre eller dårligere enn totankssystem.

 $\eta_{\rm coloumb}$ viser en sammenlignbar virkningsgrad på tvers av systemene, dette er heller ikke et uventet funn. Overraskende her er at $\eta_{\rm energi}$ viser vesentlig bedre virkningsgrad for no-mix enn totankssystem, dette trender videre mot at $\eta_{\rm energi}$ er høyere for lavere strømstettheter.

6.1 Videre arbeid

Videre arbeid fra dette, vil først og fremst være et lignende forsøk, men med en kontrollert atmosfære. Eksponering mot luft bør helst minimeres, så et tett system fylt med nitrogengass kan være en god start. Gjerne et selvregulerende system hvor nitrogengass kan bevege seg fritt mellom tankpar.

Et bedre system for pumping av elektrolytt mellom tanker kan også være å foretrekke. Systemet som ble benyttet åpnet for usikkerhet rundt massestrøm.

Elektrolyttvolumene bør økes med mellom en og to størrelsesordener. Volumet elektrolytt er direkte utslagsgivende for forskjell mellom totank og no-mix.

Flythastighet har i denne studien vært vesentlig høyere enn i sammenlignbare studier, og flere ganger høyere enn antatt minste teoretiske flythastighet, denne kan senkes for et forsøk nærmere forventede operasjonsforhold for et VRFB.

Et større spenn strømtettheter vil være gunstig å undersøke, for å få et bedre bilde av hvordan intern resistans og andre overpotensial oppfører seg.

Effekt tapt til pumpebruk er den største enkeltkilden til energitap i et VRFB, derfor ville det være gunstig å måle effekt til pumpebruk for totanksystem og no-mix.

7 Apendix

7.1 What not to do!

Her kommer et par tips og triks fra oss som har bannet oss greit i gjennom disse eksperimentene noen ganger. Noe tenker du kanskje er åpenbart, men det gjorde ikke vi, så da tenker vi det er greit å skrive det ned her :)

7.1.1 Førstegangsoppladning

Første vi glemete, ikke viste om eller rett og slett ikke tenkte på var førstegangsoppladningen. Elektrolytten ferdig utblandet ligger på V(IV) som betyr at når man har ladet opp en gang vil man ha utladet negativ side V(II) og oppladet positiv side V(V), det man da kan gjøre er å bytte yt den positive (V(V)) med ny ubrukt(uladet) elektrolytt (V(IV)) og med den lade den negative helt ned til V(II). Da vil man ha en del V(II) og to deler V(V), så man kan sette en positiv til siden og bruke en av hver på batteriet.

7.1.2 Pumpe og slanger

Slanger til bruk med pumpe, og medfølgende endestykker ligger ikke nødvendigvis på sine respektive merkede steder. Er du ikke den første som bruker pumpe, slange eller endestykker direkte fra produsent kan det være en idé å måle indre og ytre diameter til slangen med et skyvelære. Her kan man spare tid og frustrasjon når pumpe ikke opererer som forventet, det samme gjelder for øvrig endestykker.

Et annet tips er å velge en pumpe som har en mer nøyaktig kalibreringsfunksjon enn Shensen pumpen som er brukt i dette forsøket. Det skjedde flere ganger at skruen som holdt slangen mot rotoren løsnet litt slik at det det ikke ble pumpet væske igjennom.

7.1.3 Oksidering

Ikke tenk at oksidasjon ikke skjer, det skjer uansett hva du tror, så boble V(II) med nitrogen og lukk systemet så det er i en beskyttet atmosfære. Ved å lukke systemet sørger man i hvertfall for å begrense luftmengden elektrolytten kan reagere med.

7.2 MatLabkode

Følgende matlabkoder er brukt for databehandling i eksperimentet.

```
%% Load data
load('twotank.mat')
load('firetank.mat')
%% virkningsgrad
% Totank
%150mL/min, 5000mA
%Coloumb
   Ca1_charge = sum(A1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
   Ca1_discharge = sum(abs(A1_5000mA_DISCHARGE.Im));
   etaCa1 = Ca1_discharge/Ca1_charge;
%Spenning
   Va1_charge = sum(A1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
   Va1_discharge = sum(abs(A1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
   etaVa1 = Va1_discharge/Va1_charge;
%Energi
   Ea1_charge = sum(A1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
   Ea1_discharge = sum(abs(A1_5000mA_DISCHARGE.Im));
   etaEa1 = Ea1_discharge/Ea1_charge
%150mL/min, 3000mA
%Coloumb
   Ca2_charge = sum(A2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
   Ca2_discharge = sum(abs(A2_3000mA_DISCHARGE.Im));
   etaCa2 = Ca2_discharge/Ca2_charge;
%Spenning
   Va2_charge = sum(A2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
   Va2_discharge = sum(abs(A2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
   etaVa2 = Va2_discharge/Va2_charge;
%Energi
   Ea2_charge = sum(A2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
   Ea2_discharge = sum(abs(A2_3000mA_DISCHARGE.Im));
   etaEa2 = Ea2_discharge/Ea2_charge
```

%100mL/min, 5000mA

%Coloumb

```
Cb1_charge = sum(B1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cb1_discharge = sum(abs(B1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaCb1 = Cb1_discharge/Cb1_charge;
```

%Spenning

```
Vb1_charge = sum(B1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vb1_discharge = sum(abs(B1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVb1 = Vb1_discharge/Vb1_charge;
```

%Energi

```
Eb1_charge = sum(B1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Eb1_discharge = sum(abs(B1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaEb1 = Eb1_discharge/Eb1_charge
```

%100mL/min, 3000mA

%Coloumb

Cb2_charge = sum(B2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan'); Cb2_discharge = sum(abs(B2_3000mA_DISCHARGE.Im)); etaCb2 = Cb2_discharge/Cb2_charge;

%Spenning

```
Vb2_charge = sum(B2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vb2_discharge = sum(abs(B2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVb2 = Vb2_discharge/Vb2_charge;
```

%Energi

```
Eb2_charge = sum(B2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Eb2_discharge = sum(abs(B2_3000mA_DISCHARGE.Im));
etaEb2 = Eb2_discharge/Eb2_charge
```

%50mL/min, 5000mA

%Coloumb

```
Cc1_charge = sum(C1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cc1_discharge = sum(abs(C1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaCc1 = Cc1_discharge/Cc1_charge;
```

%Spenning

```
Vc1_charge = sum(C1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vc1_discharge = sum(abs(C1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVc1 = Vc1_discharge/Vc1_charge;
```

%Energi

```
Ec1_charge = sum(C1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ec1_discharge = sum(abs(C1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaEc1 = Ec1_discharge/Ec1_charge
```

%50mL/min, 3000mA

%Coloumb

```
Cc2_charge = sum(C2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cc2_discharge = sum(abs(C2_3000mA_DISCHARGE.Im));
etaCc2 = Cc2_discharge/Cc2_charge;
```

%Spenning

```
Vc2_charge = sum(C2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vc2_discharge = sum(abs(C2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVc2 = Vc2_discharge/Vc2_charge;
```

%Energi

Ec2_charge = sum(C2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan'); Ec2_discharge = sum(abs(C2_3000mA_DISCHARGE.Im)); etaEc2 = Ec2_discharge/Ec2_charge

% No-mix

%150mL/min, 5000mA

%Coloumb

```
Cd1_charge = sum(D1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cd1_discharge = sum(abs(D1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaCd1 = Cd1_discharge/Cd1_charge;
```

%Spenning

```
Vd1_charge = sum(D1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vd1_discharge = sum(abs(D1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVd1 = Vd1_discharge/Vd1_charge;
```

%Energi

```
Ea1_charge = sum(A1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ea1_discharge = sum(abs(A1_5000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEd1 = Ea1_discharge/Ea1_charge
```

%150mL/min, 3000mA

%Coloumb

```
Cd2_charge = sum(D2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cd2_discharge = sum(abs(D2_3000mA_DISCHARGE.Im));
etaCd2 = Cd2_discharge/Cd2_charge;
```

%Spenning

```
Vd2_charge = sum(D2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vd2_discharge = sum(abs(D2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVd2 = Vd2_discharge/Vd2_charge;
```

%Energi

```
Ed2_charge = sum(D2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ed2_discharge = sum(abs(D2_3000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEd2 = Ed2_discharge/Ed2_charge
```

%100mL/min, 5000mA

%Coloumb

```
Ce1_charge = sum(E1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Ce1_discharge = sum(abs(E1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaCe1 = Ce1_discharge/Ce1_charge;
```

%Spenning

```
Ve1_charge = sum(E1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Ve1_discharge = sum(abs(E1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVe1 = Ve1_discharge/Ve1_charge;
```

%Energi

```
Ee1_charge = sum(E1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ee1_discharge = sum(abs(E1_5000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEe1 = Ee1_discharge/Ee1_charge
```

%100mL/min, 3000mA

%Coloumb

```
Ce2_charge = sum(E2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Ce2_discharge = sum(abs(E2_3000mA_DISCHARGE.Im));
etaCe2 = Ce2_discharge/Ce2_charge;
```

%Spenning

```
Ve2_charge = sum(E2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Ve2_discharge = sum(abs(E2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVe2 = Ve2_discharge/Ve2_charge;
```

%Energi

```
Ee2_charge = sum(E2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ee2_discharge = sum(abs(E2_3000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEe2 = Ee2_discharge/Ee2_charge
```

%50mL/min, 5000mA

%Coloumb

```
Cf1_charge = sum(F1_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cf1_discharge = sum(abs(F1_5000mA_DISCHARGE.Im));
etaCf1 = Cf1_discharge/Cf1_charge;
```

%Spenning

```
Vf1_charge = sum(F1_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vf1_discharge = sum(abs(F1_5000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVf1 = Vf1_discharge/Vf1_charge;
```

%Energi

```
Ef1_charge = sum(F1_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ef1_discharge = sum(abs(F1_5000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEf1 = Ef1_discharge/Ef1_charge
```

%50mL/min, 3000mA

%Coloumb

```
Cf2_charge = sum(F2_5000mA_CHARGE.Im, 'omitnan');
Cf2_discharge = sum(abs(F2_3000mA_DISCHARGE.Im));
etaCf2 = Cf2_discharge/Cf2_charge;
```

%Spenning

```
Vf2_charge = sum(F2_5000mA_CHARGE.Vu, 'omitnan');
Vf2_discharge = sum(abs(F2_3000mA_DISCHARGE.Vu));
etaVf2 = Vf2_discharge/Vf2_charge;
```

%Energi

```
Ef2_charge = sum(F2_5000mA_CHARGE.Pwr, 'omitnan');
Ef2_discharge = sum(abs(F2_3000mA_DISCHARGE.Pwr));
etaEf2 = Ef2_discharge/Ef2_charge
```

```
%% Charge voltages twotank
figure('Name', 'Charge, 5000mA, Charge voltage')
plot(D1_5000mA_CHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('E_{CELL} (Volt)')
hold on
plot(E1_5000mA_CHARGE.Vf)
```

```
hold on
plot(F1_5000mA_CHARGE.Vf)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
figure('Name', 'Charge, 5000mA, Charge voltage')
plot(D2_5000mA_CHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('E_{CELL} (Volt)')
hold on
plot(E2_5000mA_CHARGE.Vf)
hold on
plot(F2_5000mA_CHARGE.Vf)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
```

```
%% Charge current twotank
figure('Name', 'Charge, 5000mA, 150mL/min, Charge current')
plot(D1_5000mA_CHARGE.Im)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('I (Ampere)')
hold on
plot(E1_5000mA_CHARGE.Im)
hold on
plot(F1_5000mA_CHARGE.Im)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
figure('Name', 'Charge, 5000mA, 100mL/min, Charge current')
plot(D2_5000mA_CHARGE.Im)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('I (Ampere)')
hold on
plot(E2_5000mA_CHARGE.Im)
hold on
plot(F2_5000mA_CHARGE.Im)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
```

```
%% Charge power twotank
figure('Name', 'Charge, 5000mA, 150mL/min, Charge power')
plot(D1_5000mA_CHARGE.Pwr)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('W (Watt)')
hold on
plot(E1_5000mA_CHARGE.Pwr)
hold on
plot(F1_5000mA_CHARGE.Pwr)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
figure('Name', 'Charge, 5000mA, 100mL/min, Charge power')
plot(D2_5000mA_CHARGE.Pwr)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('W (Watt)')
hold on
plot(E2_5000mA_CHARGE.Pwr)
hold on
plot(F2_5000mA_CHARGE.Pwr)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
%% Discharge voltages twotank
figure('Name', 'Discharge, 5000mA, Discharge voltage')
plot(D1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('E_{CELL} (Volt)')
hold on
plot(E1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
hold on
plot(F1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
figure('Name', 'Discharge, 3000mA, Discharge voltage')
plot(D2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
```

```
ylabel('E_{CELL} (Volt)')
hold on
plot(E2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
hold on
plot(F2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
%% Discharge currents twotank
figure('Name', 'Discharge, 5000mA, Discharge current')
plot(D1_5000mA_DISCHARGE.Im)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('I (Ampere)')
hold on
plot(E1_5000mA_DISCHARGE.Im)
hold on
plot(F1_5000mA_DISCHARGE.Im)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
figure('Name', 'Discharge, 3000mA, Discharge current')
plot(D2_3000mA_DISCHARGE.Im)
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('I (Ampere)')
hold on
plot(E2_3000mA_DISCHARGE.Im)
hold on
plot(F2_3000mA_DISCHARGE.Im)
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
%% Disharge power twotank
figure('Name', 'Discharge, 5000mA, Discharge power')
plot(abs(D1_5000mA_DISCHARGE.Pwr))
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('W (Watt)')
hold on
```

```
plot(abs(E1_5000mA_DISCHARGE.Pwr))
hold on
```

```
plot(abs(F1_5000mA_DISCHARGE.Pwr))
hold off
legend('150mL/min, totank', '100mL/min, totank', '50mL/min, totank', 'Location', 'n
figure('Name', 'Discharge, 3000mA, Discharge power')
plot(abs(D2_3000mA_DISCHARGE.Pwr))
grid on
xlabel('Time (Seconds)')
ylabel('W (Watt)')
hold on
plot(abs(E2_3000mA_DISCHARGE.Pwr))
hold on
plot(abs(F2_3000mA_DISCHARGE.Pwr))
hold off
legend('150mL/min', '100mL/min', '50mL/min', 'Location', 'northeast')
%% Utilization
%150mL/min
F2time = 1;
  dx = 1;
   N = 1575;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
  x=x.'
z = 1;
F = 96485;
utzA1DISCHARGE = ((abs(A1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(A1_5000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzD1DISCHARGE = ((abs(D1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.80-0.15)
F2time = 1;
  dx = 1;
  N = 3008;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
  x=x.'
z = 1;
F = 96485;
utzA2DISCHARGE = ((abs(A2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(A2_3000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzD2DISCHARGE = ((abs(D2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.8-0.15))
%100mL/min
F2time = 1;
  dx = 1;
  N = 1567;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
   x=x.'
z = 1;
F = 96485:
utzB1DISCHARGE = ((abs(B1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(B1_5000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzE1DISCHARGE = ((abs(E1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.8-0.15))
```

```
F2time = 1;
   dx = 1;
  N = 2367;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
  x=x.'
z = 1;
F = 96485;
utzB2DISCHARGE = ((abs(B2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(B2_3000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzE2DISCHARGE = ((abs(E2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.8-0.15))
%50mL/min
F2time = 1;
  dx = 1;
  N = 1905;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
  x=x.'
z = 1;
F = 96485;
utzC1DISCHARGE = ((abs(C1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(C1_5000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzF1DISCHARGE = ((abs(F1_5000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.8-0.15))
F2time = 1;
   dx = 1;
  N = 2751;
  x = F2time + (0:N-1)*dx;
  x=x.'
z = 1;
F = 96485;
utzC2DISCHARGE = ((abs(C2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(C2_3000mA_DISCHARGE.T))./(z*F*(0.
utzF2DISCHARGE = ((abs(F2_3000mA_DISCHARGE.Im)).*(x))./(z*F*(0.2+0.025)*(0.8-0.15))
%% plot shit
figure('Name', 'Discharge, 150mL/min, 5000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzA1DISCHARGE*100, A1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzD1DISCHARGE*100, D1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
figure('Name', 'Discharge, 150mL/min, 3000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzA2DISCHARGE*100, A2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzD2DISCHARGE*100, D2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
```

```
figure('Name', 'Discharge, 100mL/min, 5000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzB1DISCHARGE*100, B1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzE1DISCHARGE*100, E1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
figure('Name', 'Discharge, 100mL/min, 3000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzB2DISCHARGE*100, B2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzE2DISCHARGE*100, E2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
figure('Name', 'Discharge, 50mL/min, 5000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzC1DISCHARGE*100, C1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzF1DISCHARGE*100, F1_5000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
figure('Name', 'Discharge, 50mL/min, 3000mA, Electrolyte utilization')
plot(utzC2DISCHARGE*100, C2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
grid on
xlabel('Utnyttelse (%)')
ylabel('Spenning (V)')
hold on
plot(utzF2DISCHARGE*100, F2_3000mA_DISCHARGE.Vf)
hold off
legend('Mix', 'No-mix', 'Location', 'southwest')
```

Referanser

- [1] Odne Stokke Burheim. Engineering Energy Storage. 2017, s. 75–110.
- [2] John R. Rumble. «CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition (Internet Version 2021)». I: (2021). URL: https://hbcp.chemnetbase.com/faces/documents/14_10/ 14_10_0001.xhtml.
- [3] Carlos F. Lopez et a. «Experimental Analysis of Thermal Runaway and Propagation in LithiumIon Battery Modules». I: (2015). URL: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2. 0921509jes/pdf.
- [4] Kyle Lourenssen et al. «Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review». I: (2019). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19302798.
- [5] N.Poli et al. «Novel electrolyte rebalancing method for vanadium redox flow batteries». I: (2020). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472032711X.
- J.Noack et al. «Techno-Economic Modeling and Analysis of Redox Flow Battery Systems».
 I: (2016). URL: https://www.mdpi.com/1996-1073/9/8/627.
- [7] Kyle C. Smith V. Pavan Nemani. «Uncovering the role of flow rate in redox-active polymer flow batteries: simulation of reaction distributions with simultaneous mixing in tanks». I: (2017).
- [8] Tao Wanget al. «Dynamic control strategy for the electrolyte flow rate of vanadium redox flow batteries». I: (2017). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0306261917309376.
- Jie SunZitao Yu Baichen Liu Menglian Zheng. «No-mixing design of vanadium redox flow battery for enhanced effective energy capacity». I: (2019). URL: https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S2352152X18308612?.
- [10] Jiahui Fu et al. «Flow-Rate Optimization and Economic Analysis of Vanadium Redox Flow Batteries in a Load-Shifting Application». I: (2017). URL: https://ascelibrary.org/doi/epdf/ 10.1061/%28ASCE%29EY.1943-7897.0000493.
- [11] C.Ponce de León A.Frías-Ferrer J.González-García D.A.Szántoc F.C.Walsh. «Redox flow cells for energy conversion». I: (2006). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S037877530600437X?casa_token=iRb5QYWE7gkAAAAA:e5oMGxdgvr9gZzImyOyh0D_5yh7ec02PP8TAmmknZtXub
- [12] Ertan Agar og E. Caglan Kumbur Dongyang Chen Michael A. Hickner. «Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries». I: (2012). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248112004304.
- [13] Chih-Han Tian et al. «Design and modeling of electrolyte pumping power reduction in redox flow cells». I: (2011). URL: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12598-011-0229-1.pdf.
- [14] Nataliya Roznyatovskaya et al. «Vanadium Electrolyte for All-Vanadium Redox-Flow Batteries: The Effect of the Counter Ion». I: (2019). URL: https://www.mdpi.com/2313-0105/5/1/13/pdf-vor.
- [15] M.R.Mohamed et al. «Performance characterization of a vanadium redox flow battery at different operating parameters under a standardized test-bed system». I: (2014). URL: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261914010927?.
- [16] Wei Wang et al. «Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development». I: (2012). URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201200694.
- [17] M. Kazacos et al. «Vanadium redox cell electrolyte optimization studies». I: (1990). URL: https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-0001731087&origin=inward& featureToggles=FEATURE_NEW_DOC_DETAILS_EXPORT:1.
- [18] F.Rahman et al. «Stability of supersaturated vanadium electrolytes for high energy density redox cell». I: (1997). URL: https://www.researchgate.net/profile/Faizur-Rahman-5/publication/258118076_Stability_of_Supersaturated_Vanadium_Electrolytes_for_High_Energy_ Density_Redox_Cell/links/00b4952b972750676d000000/Stability-of-Supersaturated-Vanadium-Electrolytes-for-High-Energy-Density-Redox-Cell.pdf.

- [19] Maria Skyllas-Kazacos et al. «Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries». I: (2009). URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.1658.
- [20] Kittima Ngamsai et al. «Study on Mechanism and Kinetic of Air Oxidation of V(II) in Electrolyte Reservoir of a Vanadium Redox Flow Battery». I: (2014). URL: https://www. sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214032111.
- [21] Xiangkun Ma et al. «An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery». I: (2012). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531102283X?.
- [22] M. Remy H. Fink. «Shunt currents in vanadium flow batteries: Measurement, modelling and implications for efficiency». I: (2015). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S0378775315004735.
- [23] Cong Yin et al. «Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery». I: (2015). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S0306261915005437.
- [24] Han-Wen Chou et al. «Study on shunt currents in a multi-stack vanadium flow battery system». I: (2020). URL: https://www.tojsat.net/journals/tojsat/articles/v10i02/v10i02-04.pdf.
- [25] K.W.Knehr og E.C.Kumbur. «Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments». I: (2011). URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S1388248111000336.
- [26] Che-Nan Sun et al. «Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries». I: (2014). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/ S0378775313016327.
- [27] Iñigo Aramendia et al. «Vanadium Redox Flow Batteries: A Review Oriented to Fluid-Dynamic Optimization». I: (2020). URL: https://www.mdpi.com/1996-1073/14/1/176/pdf.
- [28] Luis F. Arenas et al. «Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges». I: (2019). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/ pii/S2451910319300183?.
- [29] R.M.Balzer og V.Degirmenci C.H.L.Tempelman J.F.Jacobs. «Membranes for all vanadium redox flow batteries». I: (2020). URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/ S2352152X20315917.
- [30] PINFLOW. Pinflow Lab-cell. URL: http://pinflowes.com/manuals/Lab-cell.pdf (sjekket 06.05.2022).
- [31] PINFLOW. *Pinflow Lab-cell*. URL: https://www.biologic.net/accessory/redox-flow-battery/ (sjekket 10.05.2022).
- [32] Muqing Ding et al. «Physicochemical and Electrochemical Characterization of Vanadium Electrolyte Prepared with Different Grades of V2O5 Raw Materials». I: (2021). URL: https: //www.mdpi.com/1996-1073/14/18/5958.