Modelagem matemática de baterias redox de vanádio Milton de Oliveira Assunção Junior

SERVIÇO DE PÓS-GRADUAÇÃO DO ICMC-USP
Data de Depósito:
Assinatura:

Milton de Oliveira Assunção Junior

Modelagem matemática de baterias redox de vanádio

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação - ICMC-USP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências - Ciências de Computação e Matemática Computacional. *EXEMPLAR DE DEFESA*

Área de Concentração: Ciências de Computação e

Matemática Computacional

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Cuminato

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática, ICMC/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J634m

Junior, Milton de Oliveira Assunção
Modelagem matemática de baterias redox de vanádio
/ Milton de Oliveira Assunção Junior; orientador José
Alberto Cuminato. - São Carlos - SP, 2015.
67 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências de Computação e Matemática Computacional) - Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, Universidade de São Paulo, 2015.

modelagem matemática. 2. redução assintótica.
 baterias redox de vanádio. I. Cuminato, José Alberto, orient. II. Título.

SERVIÇO DE PÓS-GRADUAÇÃO DO ICMC-USP
Data de Depósito:
Assinatura:

Milton de Oliveira Assunção Junior

Mathematical modelling of vanadium redox batteries

Master dissertation submitted to the Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação - ICMC-USP, in partial fulfillment of the requirements for the degree of the Master Program in Computer Science and Computational Mathematics. *EXAMINATION BOARD PRESENTATION COPY*

Concentration Area: Computer Science and

Computational Mathematics

Advisor: Prof. Dr.José Alberto Cuminato

RESUMO

ASSUNÇÃO JUNIOR, M. O.. **Modelagem matemática de baterias redox de vanádio**. 2015. 69 f. Dissertação (Mestrado em em Ciências – Ciências de Computação e Matemática Computacional) – Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC/USP), São Carlos – SP.

A modelagem matemática por meio de equações diferenciais é uma importante ferramenta para prever o comportamento de baterias redox de vanádio, pois ela pode contribuir para o aperfeiçoamento do produto e melhor entendimento dos princípios da sua operação. Os estudos de modelagem podem ser aliados à análise assintótica no intuito de promover reduções ou simplificações que tornem os modelos menos complexos, isso é feito a partir da observação da importância que cada termo exerce sobre as equações. Tais simplificações são úteis neste contexto, visto que os modelos geralmente abordam uma célula apenas - a menor unidade operacional da bateria - enquanto aplicações reais exigem o uso de dezenas ou centenas delas implicando em uma maximização do uso de recursos computacionais. Neste trabalho, foram investigadas múltiplas formas de reduções assintóticas que empregadas na construção dos modelos puderam acelerar o tempo de processamento em até 2,46 vezes ou reduzir os requisitos de memória principal em até 11,39%. As simulações computacionais foram executadas pelo software COMSOL Multiphysics v. 4.4, e também por scripts desenvolvidos em ambiente de programação MATLAB. A validação dos resultados foi feita comparando-os a dados experimentais presentes na literatura. Tal abordagem permitiu também validar as rotinas implementadas para a simulação dos modelos comparando suas soluções com aquelas providas pelo COMSOL.

Palavras-chave: modelagem matemática, redução assintótica, baterias redox de vanádio.

ABSTRACT

ASSUNÇÃO JUNIOR, M. O.. **Modelagem matemática de baterias redox de vanádio**. 2015. 69 f. Dissertação (Mestrado em em Ciências – Ciências de Computação e Matemática Computacional) – Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação (ICMC/USP), São Carlos – SP.

Mathematical modelling using differential equations is an important tool to predict the behavior of vanadium redox batteries, since it may contribute to improve the device performance and lead to a better understanding of the principles of its operation. Modelling can be complemented by asymptotic analysis as a mean to promote reductions or simplifications that make models less complex. Such simplifications are useful in this context, whereas these models usually addresses one cell only – the smallest operating unit – while real applications demand tens or hundreds cells implying on larger computational requirements. In this research, several options for asymptotic reductions were investigated and, applied to different models, were able to speed up the processing time in 2.46× or reduce the memory requirements up to 11.39%. The computational simulations were executed by COMSOL Multiphysics v.4.4, also by in-house code developed in MATLAB. The validation of results was done by comparing it to experimental results available in literature. Additionally, correlating the results provided by COMSOL with the ones arising from the implemented sub-routines allowed to validate the developed algorithm.

Key-words: mathematical modelling, asymptotic reduction, vanadium redox batteries.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema global de operação da bateria redox de vanádio	. 14
Figura 2 – Esquema de operações internas em uma VRB durante o carregamento	. 15
Figura 3 — Densidade da corrente, i, em valores absolutos em função da porosidade, ε ,	
para vários potenciais da célula, E_{cell}	. 31
Figura 4 — Densidade da corrente, i, em função do potencial da célula, $E_{\rm cell}$, para dife-	
rentes refinamentos da malha	. 31
Figura 5 - Medida do sobrepotencial no cátodo (eletrodo negativo) e no ânodo (eletrodo	
positivo), η_c e η_a , em função do potencial da célula, $E_{\rm cell}$. 32
Figura 6 — Domínio unidimensional utilizado no Modelo D, as medidas $h_{\rm coll},h_{\rm f},{\rm e}h_{\rm m}$	
encontram-se na Tabela 4	. 44
Figura 7 - Diagrama de operação do modelo quase-estacionário com domínio unidimen-	
sional. Nas linhas inferiores lê-se o <i>software</i> usado em cada etapa	. 44
Figura 8 — Velocidade do eletrólito no eixo Y em seção transversal aos eletrodos positivo	
e negativo, em $X = L/2$. 50
Figura 9 — Velocidade do eletrólito no eixo X em seção longitudinal aos eletrodos	
positivo e negativo, em $Y = h_{\text{coll}} + h_{\text{f/2}}$ e $Y = h_{\text{coll}} + h_{\text{f}} + h_{\text{m}} + h_{\text{f/2}}$. 51
Figura 10 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo B	
Figura 11 – Concentração de H ⁺ no eletrodo positivo após 6500s de carga para o modelo	
Figura 12 – Concentração de H ⁺ no eletrodo positivo após 13000s de carga para o modelo	B 54
Figura 13 – Concentração de H^+ no eletrodo positivo após 5500s de descarga para o	
modelo B	. 55
Figura 14 – Concentração de H ⁺ no eletrodo positivo após 13000s de descarga para o	
modelo B	. 56
Figura 15 – Concentração de V ³⁺ no eletrodo negativo após 10s de carga para o modelo	
Figura 16 – Concentração de V ³⁺ no eletrodo negativo após 6500s de carga para o modelo	B 58
Figura 17 – Concentração de V ³⁺ no eletrodo negativo após 13000s de carga para o	
modelo B	
Figura 18 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após 5500s de descarga para o	
modelo B	
Figura 19 – Concentração de V ³⁺ no eletrodo negativo após 13000s de descarga para o	
modelo B	
Figura 20 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo C	
Figura 21 – Comparação entre curva de carga-descarga para os modelos D e E	. 63

Figura 22 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo E implementado	
em COMSOL	64
Figura 23 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo E implementado	
em MATLAB	64

LISTA DE SÍMBOLOS

- ε Porosidade do feltro de carbono
- ω Fluxo volumétrico do eletrólito
- $\phi_{\rm e}$ Potencial da fase líquido
- $\phi_{\rm m}$ Potencial da membrana
- ϕ_s Potencial da fase sólida
- ϕ_e Potencial na fase líquida
- $\sigma_{\rm coll}$ Coeficiente de condutividade elétrica no coletor
- σ_{m} Coeficiente de condutividade elétrica na membrana
- σ_s Coeficiente de condutividade elétrica no feltro de carbono
- A Área superficial ativa
- $c_{\mathbf{k}}^{0}$ Concentração inicial da espécie k
- $d_{\rm f}$ Diâmetro da fibra no feltro de carbono
- D_k^{eff} Coeficiente de difusão efetivo no eletrodo para espécie k
- $D_k^{\rm m}$ Coeficiente de difusão na membrana para espécie k
- D_k Coeficiente de difusão no eletrodo para espécie k
- *F* Constante de Farady
- h_{coll} Espessura do coletor de corrente
- $h_{\rm f}$ Espessura do feltro de carbono
- *h*_m Espessura da membrana
- i_{coll} Densidade de corrente no coletor
- i_e Densidade de corrente na porção líquida do eletrodo
- *i*_s Densidade de corrente na porção sólida do eletrodo
- k_{ϕ} Permeabilidade eletrocinética da membrana
- *k*_m Permeabilidade hidráulica da membrana
- L Largura da célula

Lt — Comprimento da célula

 $N_{\rm k}$ — Fluxo molar da espécie k

R — Constante dos gases

 S_k — Termo fonte da espécie k

T — Temperatura em Kelvin

*u*_{in} — Velocidade de entrada do eletrólito

V — Volume total de eletrólito em cada meia-célula

 z_k — Número de carga ou valência da espécie k

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Sistemas de armazenamento de energia	13
1.2	Operação e princípios eletroquímicos das VRBs	14
1.3	Performance e aplicações das VRBs	15
1.4	Descrição da pesquisa	17
1.4.1	Objetivo geral	17
1.4.2	Objetivos específicos	17
1.4.3	Justificativa	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Transporte de massa	19
2.2	Equação de Butler-Volmer	21
2.3	Modelagem matemática	22
2.3.1	Eletrodos porosos de carbono	22
2.3.2	Membrana condutora de prótons	25
2.3.3	Coletores de corrente	26
2.3.4	Condições iniciais e de fronteiras	27
2.3.5	Resultados anteriores	<i>30</i>
3	MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1	Modelos matemáticos	33
3.1.1	Reduções assintóticas	34
3.1.1.1	Velocidade do eletrólito	34
3.1.1.2	Geometria longa e delgada	36
3.1.1.3	Natureza quase-estacionária	37
3.1.1.4	Camada limite	38
3.1.1.5	Contaminação ou cross-over de íons de vanádio	40
3.1.2	Simulações computacionais	42
3.1.2.1	Modelo A: formulação bidimensional transiente	42
3.1.2.2	Modelo B: formulação bidimensional transiente com velocidade constante .	43
3.1.2.3	Modelo C: formulação bidimensional quase-estacionária com velocidade	
	constante	43

3.1.2.4	Modelo D: formulação quase-estacionária com velocidade constante, geome-
	tria delgada, e domínio unidimensional
3.1.2.5	Modelo E: formulação quase-estacionária com velocidade constante, geome-
	tria delgada, e domínio bidimensional
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO
4.1	Modelo A
4.2	Modelo B
4.3	Modelo C
4.4	Modelo D
4.5	Modelo E
4.6	Uso de recursos computacionais
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS
Referênci	ias

CAPÍTULO

1

INTRODUÇÃO

Esta seção discorre sobre o papel estratégico desempenhado pelos sistemas de armazenamento de energia elétrica na construção de modelos inteligentes de consumo, faz uma introdução ao funcionamento das baterias redox de vanádio (*VRBs*), descreve sua estrutura, reações químicas envolvidas nos processos de transformação de energia, mostra uma análise de performance comparada a outras baterias e lista algumas das aplicações que já utilizam esta tecnologia. Em seguida, será feito o detalhamento da pesquisa elencando seus principais objetivos e justificativa.

1.1 Sistemas de armazenamento de energia

Assegurar a disponibilidade de energia limpa para o futuro não trata apenas de aprimorar os processos de produção de energia limpa, ou reduzir o consumo de energia, mas também de realizar de maneira eficiente o transporte da fonte de produção até o usuário final. As tarefas de transporte e armazenamento de energia elétrica estão diretamente relacionadas ao consumo inteligente de energia.

A produção de eletricidade dificilmente é constante: muitas fontes renováveis como vento ou energia solar não estão disponíveis o tempo todo. Armazenar a energia fornecida por essas fontes permite suprir melhor a demanda disponibilizando, por exemplo, o uso de eletricidade de fonte solar dia e noite. Além disso, a energia armazenada pode auxiliar no fornecimento durante períodos de alta demanda, ajudando a reduzir a carga de sistemas geradores.

Por combinar-se com diversas formas de geração de energia – incluindo as fontes renováveis – e diminuir a demanda sobre sistemas geradores em momentos de pico, os sistemas de armazenamento melhoram a relação custo/benefício, confiabilidade, eficiência e reduzem o impacto ambiental dos processos de geração, transmissão e distribuição de energia.(NREL..., 2014)

O armazenamento pode ser feito usando baterias de fluxo redox (Redox Flow Batteries -

RFB) nas quais os dois eletrólitos são armazenados separadamente em reservatórios externos e circulam através da bateria conforme necessário. Essas baterias tem algumas vantagens técnicas sobre as outras tecnologias como a excelente combinação de eficiência energética, baixo custo de capital e baixo custo por ciclo de vida.(PARASURAMAN *et al.*, 2013).

Entre as principais baterias desse gênero está a bateria redox de vanádio (*Vanadium Redox Batteries - VRB*), primeiramente desenvolvida na década de 80 pela equipe da pesquisadora Maria Skyllas Kazacos na *University of New South Wales* (SUM; SKYLLAS-KAZACOS, 1985) (SKYLLAS-KAZACOS; SUM; RYCHCIK, 1985) (SKYLLAS-KAZACOS *et al.*, 1986).

1.2 Operação e princípios eletroquímicos das VRBs

Um esquema que mostra o funcionamento da VRB é apresentado na Figura 1. A imagem representa apenas uma célula de energia, embora a bateria seja constituída por uma montagem de células de energia formando uma pilha, na qual dois eletrólitos fluem a taxas de 0,5-3 mL s⁻¹ através de feltros de carbono que funcionam como eletrodos porosos e são separados por uma membrana que permite troca de prótons; o feltro e a membrana têm em torno de 3 a 10 cm de comprimento, o que indica sua geometria delgada.

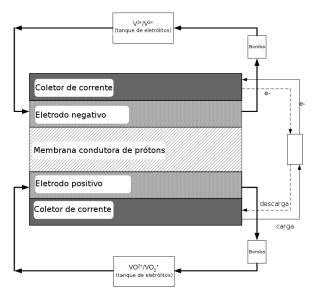


Figura 1 – Esquema global de operação da bateria redox de vanádio

Ambos os eletrólitos são à base de vanádio: o eletrólito na meia-célula positiva, também chamado de ânodo, contém íons VO_2^+ e VO^{2+} , enquanto o eletrólito na meia-célula negativa (cátodo) contém íons V^{3+} e V^{2+} . Os eletrólitos podem ser preparados por vários processos, incluindo a dissolução de pentóxido de vanádio (V_2O_5) em ácido sulfúrico (H_2SO_4). Em baterias redox de vanádio, ambas as meia-células são conectadas a tanques e a bombas, de modo que volumes muito grandes de eletrólitos podem circular através da célula. No momento em que a bateria de vanádio é carregada, os íons VO^{2+} na metade positiva da célula são convertidos em íons VO^+ , quando os elétrons são removidos do terminal positivo da bateria. Da mesma

forma, na meia-célula negativa, elétrons são introduzidos, convertendo os íons V^{3+} em íons V^{2+} ; durante a descarga, ocorre o processo reverso. Carga e descarga podem ser sumarizados por:

carga
$$V^{3+} + e^{-} \qquad \rightleftharpoons \qquad V^{2+} \qquad \text{no eletrodo negativo,} \\ VO^{2+} + H_2O \qquad \rightleftharpoons \qquad VO_2^+ + e^- + 2H^+ \quad \text{no eletrodo positivo,} \\ \qquad \qquad \text{descarga} \qquad \qquad (1.1)$$

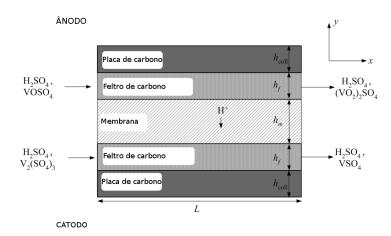


Figura 2 – Esquema de operações internas em uma VRB durante o carregamento

O que acontece no interior de uma VRB durante o carregamento é mostrado na Figura 2. Observam-se cinco regiões: a membrana de troca de prótons, dois eletrodos de feltros porosos de carbono e duas placas de carbono que agem como coletores de corrente. No eletrodo de carbono situado no ânodo, íons VO^{2+} reagem com água, de acordo com a equação (1.1), produzindo íons VO^{+} , um elétron é transportado ao longo do circuito externo e um íon H^{+} é transportado através da membrana para o cátodo. No feltro de carbono situado no cátodo, por outro lado, íons V^{3+} são reduzidos para V^{2+} .

1.3 Performance e aplicações das VRBs

A tecnologia das baterias redox de vanádio, embora ainda em aperfeiçoamento, já é utilizada em várias aplicações como, por exemplo:

• Na cidade portuguesa de Evora, a empresa *Renewable Energy Dynamics Technology Ltd.* foi responsável pela instalação de um sistema de 5kW de potência nominal com capacidade de 12 horas de armazenamento (60kWh). Conectado a um sistema fotovoltaico no campus agro-pecuário de propriedade da *University of Evora*, na porção setentrional do país. O sistema de armazenamento irá maximizar a eficiência dos 6.6 kW da geração fotovoltaica instalada no teto do hospital e reduzir os gastos com energia. A instalação é capaz de fornecer 2kW de energia durante 2 ou 3 dias em períodos de baixa insolação.(REDT, 2014)

(SKYLLAS-KAZACOS, 2004)

• Com suporte da *Australian Greenhouse Office grant*, a empresa *Pinnacle VRB* instalou um sistema de armazenamento com capacidade de 200kW para Hydro Tasmania em King Island, Tasmania. O objetivo principal foi reduzir os gastos com diesel. Hydro Tasmania utilizou essa tecnologia para que se tivesse uma primeira experiência de construção e operação de VRB em âmbito comercial.

- Winafrique Technologies Ltd. do Kenya, implantou dois sistema de 5kW com capacidade de 4 horas cada. O sistema foi aplicado a duas estações de telecomunicação no país em parceria com a empresa de telefonia móvel Safaricom Limited. Usualmente o fornecimento de energia é feito por geradores a diesel e baterias de chumbo-ácido, mas o crescente custo do combustível, a preocupação com emissão de poluentes e os custos de manutenção despertaram o interesse pelo uso combinado de energia eólica e solar com um sistema de armazenamento capaz de suportar inúmeros ciclos de carga, de alta confiabilidade, longa vida útil e baixo custo de manutenção, tal como as VRBs. O sistema garante o fornecimento de energia para as estações por até 14 horas por dia, reduzindo o consumo de diesel e aumentando a vida útil de toda a instalação. (RICHMOND, 2014)
- Em Oxnard, California, foi implantado um sistema de armazenamento baseado em VRB com três módulos de 200kW capazes de fornecer energia durante 6 horas. Desenvolvido e operado pela *Prudent Energy Corporation* a serviço da empresa *Gills Onions*, a principal motivação foi a redução de custos envolvidos na troca do sistema de geração devido aos momentos de pico. O sistema pode ainda ser solicitado em breves momentos de alta demanda com capacidade de 600kW disponíveis 24 horas por dia e, se necessário, fornecer 50% de carga adicional trabalhando a 900kW durante 10 minutos a cada hora. A estimativa de economia para empresa é de centenas de milhares de dólares por ano.(ESA, 2014)

As VRB alcançam hoje performances próprias de aplicações para armazenamento de energia em larga escala, com durabilidade entre 10-20 anos, e outras vantagens apresentadas na Tabela 1.3.

Tecnologia	Eficiência	Variações	Durabilidade	Temperatura de	Densidade de	Verde	Custos
	do ciclo(%)	(MWh)	em ciclos	operação(°C)	energia efetiva		O&M (KWh)
VRB	78	0,5-100	13.000	30	24	Sim	0,001
ZBB	68	0,05-1	2500	50	33	Sim	0,015
NaS	65-70	0,15-1	3000	350	40	Não	0,02
Lead-acid	45	0,001-40	1000	Ambiente	12	Não	0,02

Tabela 1 – Comparativo das baterias redox de vanádio (VRB), zinco-bromo (ZBB), sódio-enxofre (NaS) e chumbo-ácido (*Lead-acid*).(HUANG *et al.*, 2008)

As VRB, assim como todas RFB, possuem tanques de armazenamento de eletrólitos e podem oferecer maior quantidade de energia conforme a necessidade da aplicação apenas utilizando tanques maiores, ao descarregarem os tanques podem ser substituídos e continuar o fornecimento de energia, a circulação de eletrólito bombeado através de todas as células da

bateria tem ação refrigerante e reduz problemas relacionados ao gerenciamento de temperatura. Mas diferentemente de outras RFB, nas VRB ambos os eletrólitos são compostos pelo mesmo elemento químico, portanto não há risco de contaminação dos eletrólitos ao se misturarem. Bombeando a mesma solução através de várias células da VRB implica, conforme (SKYLLAS-KAZACOS, 2004), que todas as células estejam no mesmo estado de carga o que torna o monitoramento e manutenção mais simples uma vez que não é preciso controlar e ajustar individualmente cada célula.

No entanto, existem algumas desvantagens a cerca das VRB, são elas: a baixa taxa de energia/volume que é de aproximadamente 25Wh/kg de eletrólito, enquanto a bateria de chumbo-ácido apresenta 30-40Wh/Kg e a de íon de lítio conta com 80-200Wh/kg; a alta complexidade do sistema, comparada à outras baterias. (VYNNYCKY, 2011)

1.4 Descrição da pesquisa

Nesse contexto, desenvolveu-se a presente pesquisa a fim de satisfazer os objetivos categorizados a seguir.

1.4.1 Objetivo geral

Usando o arcabouço teórico apresentado em (VYNNYCKY, 2011), foi proposto o desenvolvimento de modelos matemáticos baseados em equações diferenciais parciais multidimensionais dependentes do tempo, como complemento ao trabalho experimental existente. Tais modelos seriam pautados por uma abordagem que enfatize o uso de redução assintótica para definição de um conjunto de equações reduzidas que descreverão desde os princípios da operação das VRBs, do ponto de vista da eletroquímica e mecânica de fluidos.

1.4.2 Objetivos específicos

- Continuar com a obtenção de conhecimentos gerais sobre eletroquímica em (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005), (NAG, 2002), (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004), e outros, bem como a leitura de artigos recentes publicados na área como (CHEN; YEOH; CHA-KRABARTI, 2014), (PARASURAMAN et al., 2013), (KEAR; SHAH; WALSH, 2011), (SHARMA et al., 2014) e outros.
- 2. Usar o arcabouço teórico para desenvolver um modelo matemático multidimensional dependente do tempo compatível com os dados experimentais presentes na literatura.
- 3. Com uso da ferramenta computacional *Comsol Multiphysics* e baseado na implementação já existente para o modelo unidimensional estacionário, desenvolver os modelos seguintes e efetuar suas simulações computacionais:

- Modelo bidimensional transiente.
- Modelo bidimensional quase-estacionário.
- Modelo unidimensional quase-estacionário.
- 4. Avaliar os resultados de cada modelo segundo os dados experimentais presentes na literatura.
- 5. Comparar os modelos quando ao consumo de recursos computacionais.

1.4.3 Justificativa

Embora modelos numéricos para esse sistema existam na literatura, [(AL-FETLAWI; SHAH; WALSH, 2009), (AL-FETLAWI; SHAH; WALSH, 2010), (SHAH; AL-FETLAWI; WALSH, 2010), (SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)], eles são demorados e complicados, particularmente no que diz respeito ao uso como uma ferramenta de otimização final. A presente abordagem enfatiza o uso de reduções assintóticas, associado ao desenvolvimento de algoritmos numéricos para resolver o modelo de equações resultante da redução.

As simulações serão conduzidas por meio do software COMSOL Multiphysics - um ambiente interativo para modelagem e simulação científica e de problemas de engenharia. O software já tem sido utilizado com sucesso por outros pesquisadores em projetos similares. A licença apropriada para o software, bem como os recursos computacionais que satisfazem os requisitos mínimos já foram disponibilizados.

CAPÍTULO

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A modelagem matemática de um dispositivo de energia como a VRB inclui vários conceitos de eletroquímica, alguns dos quais serão brevemente apresentados de modo a facilitar a compreensão do leitor menos familiarizado. Além disso, serão apresentadas as principais estratégias adotadas em trabalhos de pesquisa que alcançaram contribuições significativas na modelagem de baterias redox de vanádio.

2.1 Transporte de massa

Um processo eletroquímico pode ser visto como a associação de três etapas: o transporte da espécie reagente presente no eletrólito em direção à superfície do eletrodo; a reação de transferência na interface eletrodo/solução com deslocamento de elétron do eletrodo para o reagente (reação catódica) ou do reagente para o eletrodo (reação anódica); e o transporte do produto formado para longe do eletrodo.

A concentração da espécie reagente próxima à superfície do eletrodo é, dessa forma, um dos fatores que pode afetar ou mesmo dominar a taxa total de reação. Os eventos diretamente relacionados à essa concentração são os fenômenos de transporte. De maneira geral o fluxo, ou movimento de íons e moléculas neutras em uma solução ocorre de três formas: difusão, convecção e migração, descritas abaixo. Os termos das relações que descrevem esses movimentos serão explicitados mais à frente, quando for feito o detalhamento da equação de Nernst-Planck.

• Difusão

A difusão ocorre nas soluções devido ao gradiente de concentração ou gradiente de potencial químico. Esta forma de transporte de íons e moléculas neutras é significante em um experimento eletrolítico quando a reação eletródica ocorre somente na superfície do eletrodo, consequentemente haverá menor concentração de reagentes próximo ao eletrodo

e maior concentração no interior da solução, e o inverso é válido para as concentrações do produto da reação. Segundo (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004) o componente de densidade de fluxo das espécies químicas é dado por:

$$N_{i,\text{difusão}} = -D_{k} \nabla c_{k}.$$
 (2.1)

• Convecção

Esta forma de transporte de massa ocorre devido à agitação da solução, provocada entre outros fatores, por ações de bombeamento, fluxo de gás, gradientes de temperatura, ou gravidade. A equação que a descreve é dada por:

$$N_{i,\text{convecção}} = c_k v_k.$$
 (2.2)

• Migração

Conforme (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005), a migração é o movimento das espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou à gradientes de potencial elétricos, responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos.

(NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004) explica o fenômeno a partir da suposição de dois eletrodos imersos em uma solução entre os quais se aplica um campo elétrico. Tal campo irá provocar o movimento das espécies carregadas, no qual os íons cátions serão levados em direção ao eletrodo cátodo e os íons ânions em direção ao eletrodo ânodo, sendo que os cátodos se movem na direção oposta ao gradiente do potencial. A velocidade dos íons i em resposta ao campo elétrico é a chamada velocidade de migração:

$$v_{i,\text{migração}} = z_k M_k F \nabla \phi. \tag{2.3}$$

A equação de Nernst-Planck é uma equação de conservação de massa que relaciona os efeitos acima apresentados para descrever o fluxo de espécies químicas em um fluido levando em conta tanto o gradiente da concentração iônica quanto o campo elétrico. Partindo da equação de conservação de massa para fluidos incompressíveis, conforme (BAZANT, 2014), tem-se:

$$\frac{\partial c_{\mathbf{k}}}{\partial t} + u \nabla c_{\mathbf{k}} + \nabla F = 0. \tag{2.4}$$

Onde o primeiro termo representa a variação da concentração da espécie *i*, o segundo termo representa o fenômeno de convecção e pode ser determinado como a velocidade do solvente em dada solução, o último termo, por sua vez, refere-se a densidade de fluxo, expresso por:

$$F_{\mathbf{k}} = M_{\mathbf{k}} \nabla \mu_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}. \tag{2.5}$$

Sendo M_k o coeficiente de mobilidade das partículas, isto é, se uma força K age sobre a partícula ela adquire velocidade média v(K) devido a esta força. (RODENHAUSEN, 1989). Pela relação de Einstein:

$$M_{\mathbf{k}} = \frac{D_{\mathbf{k}}}{k_b T},\tag{2.6}$$

com k_b igual à constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, e D o coeficiente de difusão, $\nabla \mu_k$ representa o gradiente do potencial químico da solução, dado por:

$$\nabla \mu_{\mathbf{k}} = \frac{k_b T}{c_{\mathbf{k}}} \nabla c_{\mathbf{k}} + z_{\mathbf{k}} e \nabla \phi. \tag{2.7}$$

O potencial químico é a grandeza que permite descrever o estado de equilíbrio de cada componente de um sistema químico, na definição acima z_k representa o número de carga da espécie i, e é a carga elementar, ou seja, a carga elétrica de um único proton, e ϕ se refere ao potencial elétrico. Substituindo as equações (2.7) e (2.6) na relação (2.5), tem-se:

$$F_{\mathbf{k}} = D_{\mathbf{k}} \left(\nabla c_{\mathbf{k}} + \frac{z_{\mathbf{k}} e c_{\mathbf{k}} \nabla \phi}{k_b T} \right). \tag{2.8}$$

Substituindo em (2.6) a constante de Boltzmann e a constante de Avogadro dados, respectivamente, por:

$$k_b = \frac{R}{N_a},$$
 $N_a = \frac{F}{a}.$

Obtem-se:

$$F_{\mathbf{k}} = -D_{\mathbf{k}} \left(\nabla c_{\mathbf{k}} + \frac{z_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \nabla \phi}{RT} \right). \tag{2.9}$$

Finalmente, ao substituir (2.9) em (2.4), obtêm-se a **equação de Nernst-Planck**:

$$\frac{\partial c_{\mathbf{k}}}{\partial t} + u \nabla c_{\mathbf{k}} + \nabla \left[-D_{\mathbf{k}} \left(\nabla c_{\mathbf{k}} + \frac{z_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \nabla \phi}{RT} \right) \right] = 0. \tag{2.10}$$

2.2 Equação de Butler-Volmer

A equação de Butler-Volmer descreve a taxa de reação em relação ao sobrepotencial:

$$i = i_0 \left\{ exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) - exp\left[\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right] \right\}. \tag{2.11}$$

Conforme (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005), o conceito de sobrepotencial está ligado à seguinte situação: dado um sistema eletroquímico (no escopo deste trabalho é a bateria redox de vanádio), a interface entre o eletrodo e a solução possui um intenso campo elétrico, ou seja, uma diferença de potencial elétrico entre o eletrodo e a solução eletrolítica representado por $\Delta \phi$. Tal diferença de potencial pode ser alterada por um potenciostato, a essa contribuição externa positiva ou negativa dá-se o nome de sobrepotencial expresso pela letra η . Esse valor acrescido da diferença de potencial já existente no sistema em equilíbrio $\Delta \phi_e$ resulta na diferença de potencial total:

$$\Delta \phi = \Delta \phi_e + \eta. \tag{2.12}$$

O fator de simetria β representa a fração de potencial aplicado que promove a reação catódica. Da mesma forma $(1-\beta)$ é a fração de potencial aplicado que promove reação anódica. Assume-se com frequência que $\beta=\frac{1}{2}$, segundo (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004). F,R e T são, respectivamente, a constante de Faraday, a constante universal dos gases e a temperatura absoluta. Já i_0 se refere à densidade de corrente de troca e depende da composição da solução adjacente ao eletrodo, da sua temperatura e composição. Considerando que no estado de equilíbrio o sobrepotencial e a densidade de corrente elétrica são nulos, tem-se:

$$i_{0} = Fk_{c}C_{O}exp\left(-\frac{\Delta \overrightarrow{G}_{o}^{\neq} + F\beta \Delta \phi_{e}}{RT}\right),$$

$$i_{0} = Fk_{a}C_{R}exp\left(-\frac{\Delta \overleftarrow{G}_{o}^{\neq} - F(1-\beta)\Delta \phi_{e}}{RT}\right),$$
(2.13)

onde k_c e k_a são as constantes de velocidade das reações catódica (redução - ganho de elétrons) e anódica (oxidação - perda de elétrons), enquanto C_O e C_R são as concentrações da espécie reduzida e oxidada, respectivamente, no sistema eletroquímico. No presente trabalho, o processo catódico acontece na formação de V^{2+} a partir de V^{3+} e de VO^{2+} a partir de VO^+_2 , e o processo anódico é o reverso: oxidação de V^{2+} em V^{3+} e de VO^{2+} em VO^+_2 , conforme expresso na Reação 1.1. Os termos $\Delta \overleftrightarrow{G}_o^{\neq}$ e $\Delta \overrightarrow{G}_o^{\neq}$ representam a energia de ativação das reações anódica e catódica, respectivamente, quando não há campo elétrico (em equilíbrio).

2.3 Modelagem matemática

Nesta subseção são apresentadas as principais estratégias adotadas por grande parte dos pesquisadores para modelagem das VRBs, o modelo é discutido separadamente para cada um dos componentes da bateria ilustrados na Figura 1.

2.3.1 Eletrodos porosos de carbono

Assumindo que o transporte de espécies carregadas ocorre por dispersão hidrodinâmica, efeitos eletrocinéticos e convecção. O fluxo molar N_k é expresso pela equação modificada de Nernst-Planck, conforme (SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008), (VYNNYCKY, 2011) e (AL-FETLAWI; SHAH; WALSH, 2009):

$$N_k = c_k v_{a/c} - \frac{z_k c_k D_k^{eff} F}{RT} \nabla \phi_e - D_k^{eff} \nabla c_k, \tag{2.14}$$

onde c_k representa a concentração da espécie j, ϕ_e é o potencial elétrico no eletrólito, $v_{a/c}$ é a velocidade do eletrólito no anodo (a) e no cátodo (c), z_k é o número de carga da espécie j. A

modificação da equação se dá ao considerar o efeito adicional da porosidade ε do material sobre o coeficiente de difusão efetiva D_k dado originalmente pela relação de Bruggeman:

$$D_{\mathbf{k}}^{\text{eff}} = \varepsilon^{\frac{3}{2}} D_{\mathbf{k}}. \tag{2.15}$$

As velocidades $v_{\text{pos/neg}}$ do eletrólito em ambos eletrodos são usualmente modeladas pela lei de Darcy:

$$v_{\text{pos/neg}} = \frac{d_f^2}{K\mu_{H_2O}} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \nabla p_{\text{pos/neg}}$$
 (2.16)

onde $p_{\text{pos/neg}}$ são as pressões do líquido nos eletrodos positivo e negativo, μ é a viscosidade dinâmica, d_f é o diâmetro médio das fibras de carbono, e K é a constante de Kozeny-Karman.

Outra modificação resultante da inclusão da porosidade ocorre na equação que descreve o balanço de material no eletrodo poroso de carbono para a espécie j, dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon c_{\mathbf{k}} + \nabla \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{k}} = -S_{\mathbf{k}}. \tag{2.17}$$

Aqui S_k representa o termo fonte da espécie k. O modelo apresentado em (VYNNYCKY, 2011) distingue-se dos demais ao assumir uma concentração de água constante, assim as espécies representadas por j não incluem H_2O , esta simplificação baseou-se na teoria do eletrólito diluído e na baixa variação da concentração de água em simulações numéricas anteriores.

Na equação 2.14, o primeiro termo modela o fenômeno de transporte iônico devido à convecção, o segundo é devido à eletromigração, e o terceiro, por sua vez, representa a dispersão hidrodinâmica. Alguns trabalhos como (CHEN; YEOH; CHAKRABARTI, 2014) e (YOU; ZHANG; CHEN, 2009) simplificam essa equação ao negligenciar o efeito da eletromigração sobre o transporte das espécies iônicas, ainda que sem razão aparente, resultando em:

$$N_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}} v_{a/c} - D_{\mathbf{k}}^{\text{eff}} \nabla c_{\mathbf{k}}. \tag{2.18}$$

A transferência das densidades de corrente para as reações que ocorrem na superfície dos eletrodos porosos de carbono são convenientemente descritos pelas expressões de Butler-Volmer:

$$j_{c} = \varepsilon A F k_{c} (c_{V^{3+}}^{s})^{\alpha_{-,c}} (c_{V^{2+}}^{s})^{\alpha_{+,c}} \left\{ exp\left(\frac{\alpha_{+,c} F \eta_{c}}{RT}\right) - exp\left(-\frac{\alpha_{-,c} F \eta_{c}}{RT}\right) \right\},$$

$$j_{a} = \varepsilon A F k_{a} (c_{VO^{2+}}^{s})^{\alpha_{-,c}} (c_{VO_{2}^{+}}^{s})^{\alpha_{+,c}} \left\{ exp\left(\frac{\alpha_{+,a} F \eta_{a}}{RT}\right) - exp\left(-\frac{\alpha_{-,a} F \eta_{a}}{RT}\right) \right\},$$

$$(2.19)$$

onde j_c e j_a representam a taxa de transferência de densidade de corrente para o cátodo e para o ânodo, respectivamente, ε é a porosidade, A é a área eletroativa, F a constante de Faraday, k_c e

 k_a as taxas de reação constantes, $\alpha_{\pm,c}$ e $\alpha_{\pm,a}$ representam as taxas de transferência das reações apresentadas na Equação 1.1. Os sobrepotenciais são definidos pela letra η ,como:

$$\eta_{a/c} = \phi_s - \phi_e - E_{a/c}. \tag{2.20}$$

 $c_{V^{3+}}^s$, $c_{V^{2+}}^s$, $c_{VO^{2+}}^s$ e $c_{VO_2^+}^s$ representam as concentrações de vanádio dessas espécies na interface eletrodo/solução na região porosa, valor que é usualmente diferente daquelas concentrações presentes no interior da solução, devido à resistência adicional ao transporte das espécies do interior para as interfaces. (VYNNYCKY, 2011), (SHAH; AL-FETLAWI; WALSH, 2010) e (CHEN; YEOH; CHAKRABARTI, 2014) assumem as seguintes expressões que substituídas em 2.19 eliminam as concentrações na superfície substituindo-as pelos valores dados em função das concentrações no interior:

$$\begin{split} c_{VO^{2+}}^{s} &= \frac{c_{VO^{2+}} + \varepsilon k_a e^{-F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} \left(c_{VO^{2+}} / \gamma_{VO_2^+} + c_{VO_2^+} / \gamma_{VO^{2+}} \right)}{1 + \varepsilon k_a \left(e^{-F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} / \gamma_{W} + e^{F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} / \gamma_{VO^{2+}} \right)}, \\ c_{VO_2^+}^{s} &= \frac{c_{VO_2^+} + \varepsilon k_a e^{-F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} \left(c_{VO^{2+}} / \gamma_{VO_2^+} + c_{VO_2^+} / \gamma_{VO^{2+}} \right)}{1 + \varepsilon k_a \left(e^{-F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} / \gamma_{W} + e^{F(\psi - \phi - E_{0,a})/2RT} / \gamma_{VO^{2+}} \right)}, \end{split}$$

sendo γ_k a razão entre o coeficiente de difusão da espécie k na solução e a distância média entre as fibras do feltro de carbono.

Na equação 2.20, $E_{pos/neg}$ são os potenciais de equilíbrio descritos pela equação de Nernst trazidas abaixo nas quais $E_{0,neg}$ e $E_{0,pos}$ representam esses potenciais para as condições padrão.

$$E_{\text{neg}} = E_{0,\text{neg}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{V^{3+}}}{a_{V^{2+}}} \right),$$

onde a_k denota a atividade da espécie k e é dada pela concentração multiplicada pelo seu coeficiente de atividade. No artigo (CORCUERA; SKYLLAS-KAZACOS, 2012), assumiu-se que tal coeficiente seria constante para cada espécie química, enquanto em (KJEANG *et al.*, 2007), os coeficientes de atividades de todas as espécies *redox* deveriam ser iguais, ambas abordagens levam à negligenciar tais coeficientes da equação resultando em:

$$E_{\text{neg}} = E_{0,\text{neg}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}}}{c_{V^{2+}}} \right),$$
 (2.21)

de maneira similar define-se E_{pos} , o potencial de equilíbrio para o eletrodo positivo, dado por:

$$E_{\text{pos}} = E_{0,\text{pos}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{VO}^{2+}} (a_{\text{H}^{+}})^2}{a_{\text{VO}^{+}_{2}}} \right),$$

ou

$$E_{\text{pos}} = E_{0,\text{pos}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{\text{VO}^{2+}}(c_{\text{H}^{+}})^2}{c_{\text{VO}_{2}^{+}}} \right);$$
 (2.22)

A porosidade representada pelo termo ε indica a porção do feltro não ocupada pelas fibras de carbono, espaço este que é preenchido pelo eletrólito durante a operação da bateria. Sendo assim, relatam-se duas correntes distintas. A corrente iônica i_e , e a corrente eletrônica i_s que pertencem respectivamente à porção do feltro ocupada pelo eletrólito, e àquela ocupada pela porção sólida do feltro poroso e obedecem à relação de equilíbrio:

$$\nabla \cdot i_e + \nabla \cdot i_s = 0 \tag{2.23}$$

O divergente da corrente iônica resulta na taxa de transferência de densidade de corrente definida na equação 2.19, isto somando-se à equação 2.23 implica em:

$$\nabla \cdot i_e = j_{\text{pos/neg}} = -\nabla \cdot i_s \tag{2.24}$$

Sendo i_e definido por:

$$i_e = \sum_k z_k F N_k \tag{2.25}$$

em que N_k é o fluxo molar da equação 2.14, resultando em:

$$i_e = F \sum_{k} z_k c_k v_{a/c} - \frac{z_k^2 c_k D_k^{\text{eff}} F}{RT} \nabla \phi_e - z_k D_k^{\text{eff}} \nabla c_k$$
 (2.26)

Assumindo a eletroneutralidade do eletrólito, isto é, $\sum_k z_k c_k = 0$ elimina-se o primeiro e a terceira parcela da equação 2.26 que correspondem ao transporte convectivo e difusivo, respectivamente, restando:

$$i_e = F \sum_k -\frac{z_k^2 c_k D_k^{\text{eff}} F}{RT} \nabla \phi_e$$
 (2.27)

Já a corrente eletrônica se define pela lei de Ohm como:

$$i_s = -\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s, \tag{2.28}$$

onde ϕ_s representa o potencial na fase sólida, e $\sigma_s^{\rm eff}$ relata o coeficiente de condutividade efetivo, pois leva em consideração a porção sólida do feltro poroso, é calculado como $\sigma_s^{\rm eff} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \sigma_s$ para o coeficiente de condutividade σ_s .

2.3.2 Membrana condutora de prótons

A membrana é um componente crítico das baterias de fluxo redox, pois é determinante tanto para a performance quanto para a viabilidade econômica da bateria. Ela age separando os eletrólitos para evitar sua mistura e deve permitir a passagem de íons de modo a fechar o circuito durante a passagem de corrente. (PRIFTI et al., 2012)

A condição de eletroneutralidade tratada na modelagem de eletrodos, não é válida para o líquido presente na membrana, composto de água e prótons. No entanto, (VYNNYCKY, 2011) e

(SHAH; AL-FETLAWI; WALSH, 2010) argumentam que possa ser utilizada quando consideramse regiões de carga fixa na estrutura da membrana resultando, assim como, (AL-FETLAWI; SHAH; WALSH, 2009) em:

$$z_{H^+}c_{H^+} + z_f c_f = 0, (2.29)$$

onde z_f representa o número de carga dos campos fixos e c_f sua concentração, enquanto c_{H^+} se refere à concentração da espécie H^+ , cujo número de carga z_{H^+} é igual à 1. Daí tem-se que c_H^+ é uma constante.

A velocidade do fluido no interior da membrana é descrita pela equação de Schlögl:

$$\mathbf{v} = -\frac{k_{\phi}}{\mu_{H_2O}} F c_{H^+} \nabla \phi - \frac{k_m}{\mu_{H_2O}} \nabla p_m, \tag{2.30}$$

onde v representa a velocidade, p é a pressão do líquido, k_{ϕ} é a permeabilidade eletrocinética, k_m é a permeabilidade hidráulica, ϕ representa o potencial líquido, μ_{H_2O} é a viscosidade da água, F a constante de Faraday e c_{H^+} a concentração de prótons. A densidade de corrente é dada por:

$$i_m = z_{H^+} F N_{H^+},$$
 (2.31)

considerando a conservação de corrente $\nabla i_m = 0$, resulta em:

$$\nabla \left(-\frac{F^2}{RT} D_{H^+}^{\rm m} c_{H^+} \right) = 0, \tag{2.32}$$

com $\mathbf{D}_{H^+}^{\mathrm{m}}$ sendo o coeficiente de difusão de prótons na membrana.

Seguindo a teoria do eletrólito diluído em detrimento da teoria do eletrólito concentrado, (VYNNYCKY, 2011) considera que a concentração de água na membrana será o mesmo valor constante que no eletrodo poroso. Enquanto (SHAH; AL-FETLAWI; WALSH, 2010) inclui a equação de balanço de massa:

$$\frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} + \nabla \cdot (c_{H_2O}\mathbf{v}) = \nabla \left(D_{H_2O}^{\text{eff}} \nabla c_{H_2O} \right). \tag{2.33}$$

2.3.3 Coletores de corrente

Os coletores de corrente são componentes relativamente simples, sua modelagem conta usualmente com a Lei de Ohm e a conservação de corrente, sendo assim:

$$i_{\text{coll}} = -\sigma_{\text{coll}} \nabla \phi_{\text{coll}},$$

 $-\sigma_{\text{coll}} \nabla^2 \phi_{\text{coll}} = 0,$

onde i_{coll} é a densidade de corrente, ϕ_{coll} é o potencial elétrico e σ_{coll} é a condutividade elétrica das placas coletores de corrente.

2.3.4 Condições iniciais e de fronteiras

As condições de fronteira serão apresentadas tendo por base a geometria apresentada na Fig. 2. *n* representa o vetor normal em relação à fronteira.

• Interfaces horizontais

Interface do coletor positivo [y = 0]
 Impõe-se a condição correspondente ao aterramento:

$$\phi_{\text{coll}} = 0 \tag{2.34}$$

Corrente de carga ou descarga:

$$i_{\text{coll}} = \pm I \tag{2.35}$$

valor positivo para o ciclo de carga, negativo para descarga.

- Interface coletor/eletrodo positivo [$y = h_{coll}$] Continuidade de potencial sólido entre coletor e eletrodo:

$$\phi_{\text{coll}} = \phi_{\text{s}} \tag{2.36}$$

Continuidade de corrente eletrônica entre coletor e eletrodo:

$$i_{\text{coll}} \cdot \mathbf{n} = i_{\text{e}} \cdot \mathbf{n} \tag{2.37}$$

Fluxo molar nulo para $k=c_{H^+,pos},\,c_{HSO_4^-,pos},\,c_{V^{2+}},\,c_{V^{3+}}$:

$$N_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.38}$$

Interface eletrodo positivo/membrana [y = h_{coll} + h_f]
 Existe uma diferença de potencial líquido entre o eletrodo e a membrana representado pelo potencial de Donnan:

$$\phi_m = \phi_e - \frac{RT}{F} ln \left(\frac{a_{H^+,pos}}{a_{H^+,mem}} \right)$$
 (2.39)

Velocidade contínua entre eletrodo e membrana:

$$v_{\text{pos}} \cdot \mathbf{n} = v_{\text{m}} \cdot \mathbf{n} \tag{2.40}$$

Continuidade de corrente iônica entre eletrodo e membrana:

$$i_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{n} = i_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{n} \tag{2.41}$$

Corrente eletrônica nula:

$$i_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.42}$$

Fluxo molar nulo para $k=c_{HSO_4^-,pos},\,c_{V^{2+}},\,c_{V^{3+}}$:

$$N_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.43}$$

Interface membrana/eletrodo negativo [y = h_{coll} + h_f + h_m]
 Existe uma diferença de potencial na fase líquida entre a membrana e o eletrodo representado pelo potencial de Donnan:

$$\phi_m = \phi_e - \frac{RT}{F} ln \left(\frac{a_{H^+,\text{neg}}}{a_{H^+,\text{m}}} \right)$$
 (2.44)

Velocidade contínua entre eletrodo e membrana:

$$v_{\text{neg}} \cdot \mathbf{n} = v_{\text{m}} \cdot \mathbf{n} \tag{2.45}$$

Continuidade de corrente iônica entre membrana e eletrodo:

$$i_{\rm m} \cdot \mathbf{n} = i_{\rm e} \cdot \mathbf{n} \tag{2.46}$$

Corrente eletrônica nula:

$$i_{\rm S} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.47}$$

Fluxo molar nulo para $k = c_{HSO_4^-, neg}, c_{VO^{2+}}, c_{VO_2^+}$:

$$N_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.48}$$

- Interface eletrodo negativo/coletor [$y = h_{coll} + 2h_f + h_m$] Continuidade de potencial sólido entre eletrodo e coletor:

$$\phi_{\text{coll}} = \phi_{\text{s}} \tag{2.49}$$

Continuidade de corrente eletrônica entre eletrodo e coletor:

$$i_{\text{coll}} \cdot \mathbf{n} = i_{\text{e}} \cdot \mathbf{n} \tag{2.50}$$

Fluxo molar nulo para $k=c_{H^+,neg},c_{HSO_4^-,neg},c_{VO^{2+}},c_{VO_2^+}$:

$$N_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.51}$$

- Interface do coletor negativo $[y = 2h_{coll} + 2h_f + h_m]$ Corrente de carga ou descarga:

$$i_{\text{coll}} = \pm Ivalornegativo paraociclo de carga, positivo parades carga.$$
 (2.52)

• Interfaces verticais

- Interface do coletor positivo [x = 0 ou x = L; $0 \le y \le h_{coll}$] Isolamento elétrico:

$$i_{\text{coll}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.53}$$

– Interface de entrada do eletrodo positivo $[x = 0; (h_{coll}) \le y \le (h_{coll} + h_f)]$ Isolamento elétrico:

$$i_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{n} = 0, i_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.54}$$

Injeção de eletrólito dos tanques na bateria para $k=c_{H^+,pos},\,c_{HSO_4^-,pos},\,c_{V^{2+}},\,c_{V^{3+}}$:

$$c_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}}^{\mathsf{in}}(t) \tag{2.55}$$

– Interface de saída do eletrodo positivo $[x = L; (h_{coll}) \le y \le (h_{coll} + h_f)]$ Isolamento elétrico:

$$i_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{n} = 0, i_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.56}$$

Fluxo de saída para $k=c_{H^+,pos},\,c_{HSO_4^-,pos},\,c_{V^{2+}},\,c_{V^{3+}}$:

$$-D_k^{\text{eff}} \nabla c_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.57}$$

- Interface da membrana [x = 0 ou x = L; $(h_{coll} + h_f) \le y \le (h_{coll} + h_f + h_m)$] Isolamento elétrico:

$$i_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.58}$$

- Interface de entrada do eletrodo negativo $[x = 0; (h_{coll} + h_f + h_m) \le y \le (h_{coll} + 2h_f + h_m)]$

Isolamento elétrico:

$$i_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{n} = 0, i_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.59}$$

Injeção de eletrólito dos tanques na bateria para k= $c_{H^+,neg}$, $c_{HSO_4^-,neg}$, $c_{VO_2^+}$, $c_{VO_2^+}$:

$$c_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}}^{\mathsf{in}}(t) \tag{2.60}$$

- Interface de saída do eletrodo negativo $[x = L; (h_{coll} + h_f + hm) \le y \le (h_{coll} + 2h_f + h_m)]$

Isolamento elétrico:

$$i_{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{n} = 0, i_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.61}$$

Fluxo de saída para k= $c_{H^+,neg}$, $c_{HSO_4^-,neg}$, $c_{VO^{2+}}$, $c_{VO_2^+}$:

$$-D_k^{\text{eff}} \nabla c_k \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.62}$$

- Interface do coletor negativo $[x=0 \text{ ou } x=L;(h_{\text{coll}}+2h_f+h_m)\leq y\leq (2h_{\text{coll}}+2h_f+h_m)]$

Isolamento elétrico:

$$i_{\text{coll}} \cdot \mathbf{n} = 0 \tag{2.63}$$

Nas condições 2.55 e 2.60, $c_k^{in}(t)$ indica a concentração da espécie química k nos tanques da bateria, onde presume-se mistura instantânea entre o líquido que deixa a bateria e o eletrólito lá armazenado com a seguinte equação de balanço de massa:

$$\frac{dc_{\mathbf{k}}^{\mathrm{in}}}{dt} = \frac{\omega}{V} \left(c_{\mathbf{k}}^{\mathrm{out}} - c_{\mathbf{k}}^{\mathrm{in}} \right) \tag{2.64}$$

nesta equação, V representa o volume total de eletrólito, ω é o fluxo volumétrico, e c_k^{out} indica a concentração média no eletrólito que deixa a bateria, definido para os eletrodos positivo e negativo como, respectivamente:

$$c_{k}^{\text{out}} = \frac{1}{h_f} \int_{h_{\text{coll}}}^{h_{\text{coll}} + h_f} (c_{k}(t))_{x = L} dy$$
 (2.65)

$$c_{k}^{\text{out}} = \frac{1}{h_f} \int_{h_{\text{coll}} + h_f + h_m}^{h_{\text{coll}} + 2h_f + h_m} (c_k(t))_{x = L} dy$$
 (2.66)

2.3.5 Resultados anteriores

Nesta seção são apresentados os gráficos da simulação computacional para o modelo unidimensional estacionário, o arquivo que implementa o modelo foi gerado com o software Comsol Multiphysics e fornecido pelo Prof. Dr. Michael Vynnycky, o arquivo cedido foi utilizado para reproduzir alguns dos resultados.

A Figura 3 é um exemplo de como a modelagem e simulação computacional das VRBs poderiam propor otimizações para construção da bateria. Para diferentes valores de potencial da célula, existe um valor máximo da densidade de corrente relacionada à determinada porosidade, permitindo concluir que uma porosidade $\varepsilon \geq 0.5$ seria mais vantajosa para o intervalo de potencial testado.

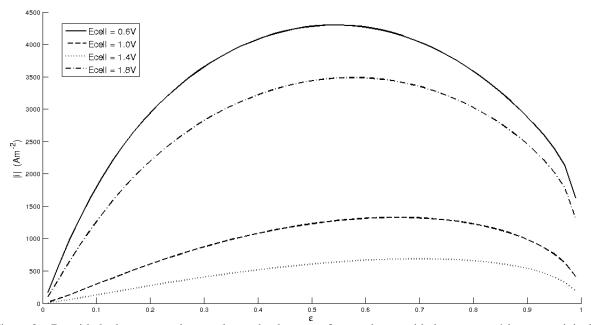


Figura 3 – Densidade da corrente, i, em valores absolutos em função da porosidade, ε , para vários potenciais da célula, E_{cell} .

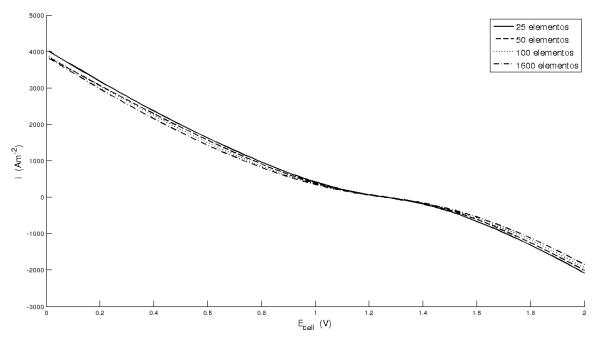


Figura 4 – Densidade da corrente, i, em função do potencial da célula, $E_{\rm cell}$, para diferentes refinamentos da malha.

O gráfico da Figura 4 representa a densidade de corrente obtida para cada potencial da célula, com diferentes refinamentos da malha. Observa-se a independência da malha para os cálculos efetuados, assim é possível utilizar a malha menos refinada nas simulações, essa estratégia reduz os recursos computacionais necessários para execução.

A Figura 5 mostra o sobrepotencial no cátodo (y<0) e no ânodo (y>0). As curvas definidas por $0 \le E_{cell} \le E_a$ - E_c se referem ao processo de descarga, enquanto as demais descrevem o processo de carga da bateria. Esta simulação indica sobrepotenciais muito maiores no ânodo em relação ao cátodo, ou seja, os eventos modelados ocorreriam mais lentamente no ânodo, o que contradiz alguns resultados apresentados em (ORIJI; KATAYAMA; MIURA, 2004) e (ORIJI; KATAYAMA; MIURA, 2005), no entanto, a porção das curvas relativas ao processo de descarga é qualitativamente similar aos resultados experimentais para células de combustível de vanádio apresentados em (KJEANG *et al.*, 2007).

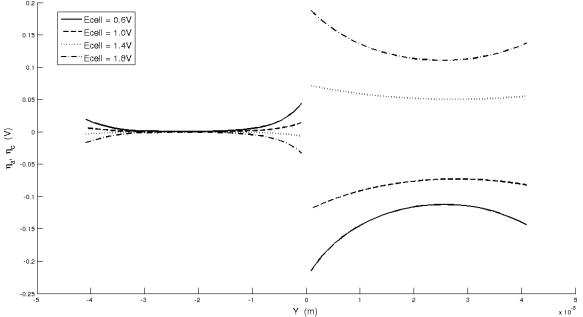


Figura 5 – Medida do sobrepotencial no cátodo (eletrodo negativo) e no ânodo (eletrodo positivo), η_c e η_a , em função do potencial da célula, E_{cell} .

CAPÍTULO

3

MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os procedimentos adotados para a obtenção de dados experimentais, bem como para a implementação dos modelos matemáticos que forneceram os resultados de simulações computacionais.

3.1 Modelos matemáticos

A seguir serão apresentadas as equações e condições de fronteira que caracterizam os modelos matemáticos. Mas primeiramente deve-se detalhar algumas suposições importantes válidas a todos os modelos neste trabalho.

Assim como foi assumido em (SHAH; AL-FETLAWI; WALSH, 2010), (VYNNYCKY, 2011), (KNEHR et al., 2012), (CORCUERA; SKYLLAS-KAZACOS, 2012), (SHARMA et al., 2014), entre outros, a célula é isotermal, isto é, não se leva em consideração o aquecimento joule, ou aquecimento ohmico - processo de geração de calor ocasionado pela passagem de corrente elétrica por material condutor. Porém, como foi colocado em (VYNNYCKY, 2011), argumenta-se que negligenciar esse fenômeno não implica que este modelo terá sua precisão prejudicada, uma vez que o modelo para célula de combustível estudado em (VYNNYCKY et al., 2009) mostrou que o gradiente de temperatura observado pouco intervêm na performance.

Considera-se que a membrana esteja sempre úmida, de modo a permitir a passagem de íons e assume-se H⁺ são os únicos íons que passarão através da membrana. Uma abordagem distinta foi feita, por exemplo, em (KNEHR *et al.*, 2012), na qual considerou-se a passagem de íons de vanádio através da membrana. Tal fenômeno implica em alterações nas concentrações de vanádio, mas que podem ser desconsideradas em um único ciclo, conforme será demonstrado mais à frente.

Também assumiu-se a validade da teoria do eletrólito diluído apresentada na Seção 2.3.1.

3.1.1 Reduções assintóticas

A partir das equações apresentadas na Seção 2.3 e dos parâmetros anotados nas Tabelas 2, 3, 4, 5, e 6 podem ser feitas análises a fim de examinar qualitativamente diversos recursos inicialmente inclusos no modelo, além disso, a definição correta das escalas para cada variável na construção de uma formulação adimensional, segundo (HOWISON, 2005), permite avaliar a relevância de cada termo o que aliado à correta interpretação do problema pode levar à simplificação dos termos menos significativos. Tais simplificações ou reduções assintóticas são adotadas neste modelo em diversos aspectos.

Termo fonte	Eletrodo positivo	Eletrodo negativo
$S_{ m H^+}$	$-2j_{+}/F$	0
$S_{\mathrm{HSO}_{4}^{-}}$	0	0
$S_{ m SO_4^{2-}} \ S_{ m V^{2+}} \ S_{ m V^{3+}} \ S_{ m VO_2^{2+}} \ S_{ m VO_2^{2}}$	0	0
$S_{{ m V}^{2+}}$	-	j/F
$S_{{f V}^{3+}}$	-	$j/F \ -j/F$
$S_{ m VO}^{2+}$	$egin{array}{c} j_+/F \ -j_+/F \end{array}$	-
$S_{\mathrm{VO}_2^+}$	$-j_+/F$	_

Tabela 2 – Termos fonte para a equação (2.17)

Parâmetro	Valor	Unidade
$c_{ m H^+,neg}^0$	4447.5	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$
$c_{\mathrm{HSO}_{4}^{-},\mathrm{neg}}^{0}$	2668.5	$mol m^{-3}$
$c_{ m H^+,pos}^0$	5097.5	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$
$c_{\mathrm{HSO}_{4}^{-},\mathrm{pos}}^{0}$	3058.5	$\rm mol~m^{-3}$
$c_{{ m V}^{2+}}^{0}$	156	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$
$c_{\mathbf{V}^{3+}}^{0}$	884	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$
$c_{\text{VO}^{2+}}^{0}$	884	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$
$c_{\mathrm{VO}_{2}^{+}}^{\dot{0}^{\circ}}$	156	$mol m^{-3}$
T^{2}	300	K

Tabela 3 – Condições iniciais

3.1.1.1 Velocidade do eletrólito

Esta redução foi discutida primeiramente por (VYNNYCKY, 2011) e pode ser verificada para a geometria definida neste trabalho a partir das equações 2.16 e 2.30 para velocidades no eletrodo e na membrana, e condições de fronteira 2.40 e 2.45:

$$\left(\frac{d_f^2}{K\mu_{H_2O}} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \nabla p_{\text{pos/neg}}\right) \cdot n = \left(-\frac{k_\phi}{\mu_{H_2O}} F c_{H^+} \nabla \phi_m - \frac{k_p}{\mu_{H_2O}} \nabla p_m\right) \cdot n \tag{3.1}$$

$$\frac{d_f^2}{K\mu_{H_2O}} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{\partial p_{\text{pos/neg}}}{\partial y} = -\frac{k_\phi}{\mu_{H_2O}} F c_{H^+} \frac{\partial \phi_m}{\partial y} - \frac{k_p}{\mu_{H_2O}} \frac{\partial p_m}{\partial y}$$
(3.2)

Parâmetro	Valor	Unidade
hline A	2×10^{6}	m^{-1}
d_f	1×10^{-5}	m
h_{coll}	6×10^{-3}	m
$h_{ m f}$	4×10^{-3}	m
$h_{ m m}$	2.03×10^{-4}	m
L	0.035	m
Lt	0.0285	m
ω	30	$cm^3 min^{-1}$
V	60	ml
$u_{\rm in}$	4.7161×10^{-3}	$\mathrm{m}~\mathrm{s}^{-1}$
arepsilon	0.93	-

Tabela 4 – Parâmetros relacionados à geometria da bateria, compatíveis com os experimentos de (KNEHR *et al.*, 2012)

Parametro	Valor	Unidade	Referência
$c_{ m f}$	1990	$\mathrm{mol}\;\mathrm{m}^{-3}$	(BERNARDI; VERBRUGGE, 1991)
$E_{0,pos}$	1.004	V	(POURBAIX, 1974)
$E_{0,neg}$	-0.255	V	(POURBAIX, 1974)
K	5.55	-	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)
k_{pos}	2.5×10^{-8}	ms^{-1}	(KNEHR et al., 2012)
k_{neg}	7×10^{-8}	ms^{-1}	(KNEHR et al., 2012)
$z_{ m f}$	-1	-	-
$z_{ m H^+}$	1	-	-
$z_{\mathrm{HSO}_{4}^{-}}$	-1	-	-
$z_{SO_4^{2-}}$	-2	-	-
$z_{ m V}^{2+}$	2	-	-
$z_{V^{3+}}$	3	-	-
$z_{\mathrm{VO}^{2+}}$	2	-	-
$z_{VO_2^+}$	1	-	-
$egin{pmatrix} lpha_{\pm,c} \ lpha_{\pm,a} \ \end{matrix}$	0.5	_	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)
$lpha_{\pm,a}$	0.5	-	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)

Tabela 5 – Constantes eletroquímicas

Parameter	Value	Units	Reference
$D_{ m H^+}$	9.31×10^{-9}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$	(NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2004)
$D_{ m H^+}^{ m m}$	1.4×10^{-9}	m^2s^{-1}	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)
$D_{\mathrm{HSO}_{4}^{-}}$	1.39×10^{-9}	m^2s^{-1}	(LIDE, 2003)
$D_{\mathrm{SO}_4^{2-}}$	1.07×10^{-9}	m^2s^{-1}	(LIDE, 2003)
$D_{\mathrm{V}^{2+}}$	2.4×10^{-10}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$	(YAMAMURA et al., 2005)
$D_{\mathrm{V}^{3+}}$	2.4×10^{-10}	m^2s^{-1}	(YAMAMURA <i>et al.</i> , 2005)
$D_{ m VO^{2+}}$	3.9×10^{-10}	m^2s^{-1}	(YAMAMURA <i>et al.</i> , 2005)
$D_{\mathrm{VO}_{2}^{+}}$	3.9×10^{-10}	m^2s^{-1}	(YAMAMURA et al., 2005)
k_m^2	1.58×10^{-18}	m^2	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)
k_{ϕ}	1.13×10^{-19}	m^2	(SHAH; WATT-SMITH; WALSH, 2008)
μ	10^{-3}	Pa s	-
$\sigma_{ m coll}$	1000	$\mathrm{S}~\mathrm{m}^{-1}$	-
$\sigma_{\rm s}$	66.7	$\rm S~m^{-1}$	(KNEHR et al., 2012)

Tabela 6 – Constantes relacionadas ao transporte de carga e de massa

Não-dimensionalizando via:

$$Y_{\text{pos}} = \frac{y}{h_f}, \quad Y_m = \frac{y}{h_m}, \quad P_{\text{pos,mem}} = \frac{p_{\text{pos,neg}}}{[p_{\text{pos,neg}}]}, \quad \Phi_m = \frac{\phi_m}{[\phi_m]}, \quad V = \frac{v}{u_{in}},$$
 (3.3)

onde $u_{\rm in} = \omega/(Lt * h_{\rm f} * \varepsilon)$ representa a velocidade de entrada do eletrólito, assumida como igual para ambos eletrodos. Para o eletrodo positivo isto leva a:

$$\frac{\varepsilon^{3}}{(1-\varepsilon)^{2}}\frac{\partial P_{\text{pos}}}{\partial Y_{pos}}\frac{[p_{\text{pos}}]}{h_{f}} = \frac{K\mu}{d_{f}^{2}}\left(\frac{k_{\phi}Fc_{H^{+}}^{m}}{\mu_{H_{2}O}}\frac{\partial\Phi_{m}}{\partial Y_{m}}\frac{[\phi_{m}]}{h_{m}} + \frac{k_{m}}{\mu}\frac{\partial P_{m}}{\partial Y_{m}}\frac{[p_{m}]}{h_{m}}\right)$$
(3.4)

$$\frac{\varepsilon^{3}}{(1-\varepsilon)^{2}}\frac{\partial P_{\text{pos}}}{\partial Y_{pos}} = \frac{Kh_{f}k_{m}}{d_{f}^{2}h_{m}} \left(\frac{k_{\phi}Fc_{H^{+}}^{m}[\phi_{m}]}{k_{m}[p_{\text{pos}}]}\frac{\partial\Phi_{m}}{\partial Y_{m}} + \frac{\partial P_{m}}{\partial Y_{m}}\right)$$
(3.5)

A escala $[p_{pos}]$ pode ser deduzida a partir da equação de velocidade 2.16 e resulta em $[p_{pos}] = L\mu_{H_2O}Ku_{in}d_f^{-2}$. Aplicando os parâmetros da Tabela ?? e adotando $[\phi_m] \sim 10^{-1}$, obtêm-se:

$$[p_{\text{pos}}] \sim 9100, \quad \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \sim 10^2, \quad \frac{Kh_f k_m}{d_f^2 h_m} \sim 10^{-7}, \quad \frac{k_\phi F c_{H^+}^m [\phi_m]}{k_m [p_{\text{pos}}]} \sim 150$$
 (3.6)

Relações semelhantes podem ser obtidas para o eletrodo negativo, e elas implicam que a componente $\frac{\partial P_{\text{pos/neg}}}{\partial Y_{\text{pos/neg}}}$ da equação 2.16 é próxima de zero nos termos analisados acima, levando a $v_{\text{pos,neg}} \equiv (u_{in}, 0)$.

Ou seja, o transporte convectivo de espécies químicas nos eletrodos - primeiro termo do lado direito da equação 2.14- pode ser considerado apenas no eixo X e com velocidade constante.

3.1.1.2 Geometria longa e delgada

Observada em (VYNNYCKY, 2011) e adotada em (), a correlação entre largura e espessura do feltro poroso de carbono h_f/L por ser pequena ($\sim 10^{-1}$) indica que as derivadas de

segunda ordem com relação a Y são mais significativas que aquelas tomadas em relação a X. Assim, incluindo a redução feita na Seção 3.1.1.1 tem-se para a equação 2.14:

$$\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} + u_{\rm in} \frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{z_i c_k D_k^{\rm eff} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial y} + D_k^{\rm eff} \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) - S_k \tag{3.7}$$

3.1.1.3 Natureza quase-estacionária

A partir da equação 3.7 avalia-se a relevância da derivada da concentração em relação ao tempo *t*, conforme apresentado em (SHARMA *et al.*, 2014) e (VYNNYCKY; ASSUNçãO, in prep.), parte-se da não-dimensionalização por meio dos termos apresentados na equação 3.3 e ainda:

$$X = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{t}{[t]}, \quad C_k = \frac{c_k}{[c_k]}, \quad \hat{S}_k = \frac{S_k}{[S_k]}$$
 (3.8)

resultando em:

$$\varepsilon \frac{\partial C_k}{\partial \tau} \frac{[c_k]}{[t]} + u_{in} \frac{\partial C_k}{\partial X} \frac{[c_k]}{L} = \frac{1}{h_f} \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{z_k D_k^{\text{eff}} F}{RT h_f} C_k \frac{\partial \Phi_e}{\partial Y} \frac{[\phi_e][c_k]}{h_f} + D_k^{\text{eff}} \frac{\partial C_k}{\partial Y} \frac{[c_k]}{h_f} \right) + [S_k] \hat{S}_k. \quad (3.9)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_k}{\partial \tau} + \frac{u_{\rm in}[t]}{L} \frac{\partial C_k}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{z_k D_k^{\rm eff} F[\phi_{\rm e}][t]}{RT h_{\rm f}^2} C_k \frac{\partial \Phi_e}{\partial Y} + \frac{D_k^{\rm eff}[t]}{h_{\rm f}^2} \frac{\partial C_k}{\partial Y} \right) + \left\{ \frac{[S_k][t]}{[c_k]} \right\} \hat{S}_k. \tag{3.10}$$

Para caracterizar-se a natureza quase-estacionária do problema (SHARMA *et al.*, 2014) e (VYNNYCKY; ASSUNçãO, in prep.) afirmam que deve-se constatar:

$$[t] \max \left(\frac{u_{\text{in}}}{L}, \frac{z_k D_k^{\text{eff}} F[\phi_{\text{e}}]}{RT h_{\text{f}}^2}, \frac{D_k^{\text{eff}}}{h_{\text{f}}^2}, \frac{[S_k]}{[c_k]} \right) \gg 1.$$

$$(3.11)$$

Onde a escala $[\phi_e]$ pode ser deduzida por meio da equação 2.27 como:

$$[\phi_e] \sim \frac{IRTh_{\rm f}}{F^2[c_{\rm max}]D_{\nu}^{\rm eff}}$$
 (3.12)

onde I representa a densidade de corrente imposta nas condições de fronteira 2.35 e 2.52. Os valores usuais de concentração apontam que $[c_k] \sim 10^2 - 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, isto é, $[c_{\text{max}}] \sim 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, e implica que $[\phi_e] \sim 10^{-1}$.

Já a escala do termo fonte é obtida pela relação exposta na Tabela $\ref{S_k}$ que implica em: $[S_k] \sim I/(h_{\rm f}F) \sim 1 \ {\rm mol} \ {\rm m}^{-3} \ {\rm s}^{-1}$. Prosseguindo na avaliação dos termos em 3.11 de acordo com os parâmetros da Tabela $\ref{S_k}$, têm-se:

$$\frac{u^{\rm in}}{L} \sim 0.1 \, {\rm s}^{-1},$$
 (3.13)

$$\frac{z_k D_k^{\text{eff}} F[\phi_e]}{RT h_f^2} \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \tag{3.14}$$

$$\frac{D_k^{\text{eff}}}{h_f^2} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ s}^{-1},\tag{3.15}$$

$$\frac{[S_k]}{[c_k]} \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$
 (3.16)

Substituindo-se o maior valor entre os termos analisados na equação 3.11, obtêm-se:

$$[t] \frac{u_{\rm in}}{L} \gg 1 \tag{3.17}$$

Conclui-se, portanto, que o processo é quase-estacionário para $[t] \gg 10$ s. Isto significa excluir a derivada da concentração em relação ao tempo sem maiores prejuízos para o modelo permanencendo os termos dependentes do tempo apenas nas condições de fronteira 2.64, resultando em:

$$u_{\rm in} \frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{z_i c_k D_k^{\rm eff} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial y} + D_k^{\rm eff} \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) - S_k$$
 (3.18)

3.1.1.4 Camada limite

A camada limite ou *boundary layer* foi constatada primeiramente em (VYNNYCKY; ASSUNçãO, in prep.) e indica a existência de regiões próximas às fronteiras entre a membrana e os eletrodos onde as concentrações das espécies químicas variam rapidamente.

Efetuando a não-dimensionalização a partir de 3.18:

$$u_{\rm in} \frac{\partial C_k}{\partial X} \frac{[c_{\rm k}]}{L} = \frac{1}{h_{\rm f}} \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{z_k \mathcal{D}_k F}{RT} C_k \frac{\partial \Phi_e}{\partial Y} \frac{[\phi_e][c_k][D_{\rm k}^{\rm eff}]}{h_{\rm f}} + \mathcal{D}_k \frac{\partial C_k}{\partial Y} \frac{[c_k][D_{\rm k}^{\rm eff}]}{h_{\rm f}} \right) + [S_k] \hat{S}_k, \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial X} = \frac{L\mathcal{D}_k[D_k^{\text{eff}}]}{h_f^2 u_{\text{in}}} \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{z_k F[\phi_e]}{RT} C_k \frac{\partial \Phi_e}{\partial Y} + \frac{\partial C_k}{\partial Y} \right) + \frac{[S_k]L}{[c_k]} \hat{S}_k, \tag{3.20}$$

ou

$$\frac{\partial C_k}{\partial X} = \frac{\mathcal{D}_k}{Pe} \frac{\partial}{\partial Y} \left(z_k \Pi C_k \frac{\partial \Phi_e}{\partial Y} + \frac{\partial C_k}{\partial Y} \right) + \Lambda \hat{S}_k, \tag{3.21}$$

$$Pe = \frac{u_{\rm in}h_{\rm f}^2}{L[D_{\rm k}^{\rm eff}]}, \quad \Pi = \frac{F[\phi_e]}{RT}, \quad \Lambda = \frac{[S_k]L}{[c_k]u_{\rm in}}$$
(3.22)

Tomando $[D_{\mathbf{k}}^{\mathrm{eff}}] = D_{\mathrm{min}}^{\mathrm{eff}}$ de forma que $\mathscr{D}_{\mathbf{k}} \sim O(1)$, tem-se:

$$Pe \sim 10000, \quad \Pi \sim 10, \quad \Lambda_k \sim 10^{-3} - 10^{-2}$$
 (3.23)

De volta à equação 3.21, a ordem de grandeza das expressões analisadas permitem afirmar que:

$$\frac{\partial C_{\mathbf{k}}}{\partial X} \sim 0 \tag{3.24}$$

Isto é, as concentrações das espécies químicas não se alterariam de maneira significativa ao longo do eletrodo partindo da interface de entrada até a saída do eletrólito. Além disso, as condições de fronteira 2.55 e 2.60 indicariam que:

$$c_{\mathbf{k}} \equiv c_{\mathbf{k}}^{\mathrm{in}}(t) \tag{3.25}$$

O próximo passo adotado em (VYNNYCKY; ASSUNçãO, in prep.) é efetuar perturbação regular da concentração C_k , do potencial líquido Φ_e e do termo fonte \hat{S}_k , com expansão em torno do termo Π/Pe que tem a mesma ordem de grandeza que Λ_k :

$$C_{k} = C_{k,0} + \left(\frac{\Pi}{Pe}\right)C_{k,1} + O\left(\frac{\Pi^{2}}{Pe^{2}}\right);$$
 (3.26)

$$\Phi_{\rm e} = \Phi_{\rm e,0} + \left(\frac{\Pi}{Pe}\right) \Phi_{\rm e,1} + O\left(\frac{\Pi^2}{Pe^2}\right);$$
(3.27)

$$\hat{S}_{k} = \hat{S}_{k,0} + \left(\frac{\Pi}{Pe}\right)\hat{S}_{k,1} + O\left(\frac{\Pi^{2}}{Pe^{2}}\right);$$
 (3.28)

A partir de 3.26 e limitando-se à ordem $O(\Pi/Pe)$:

$$\frac{\partial C_{k}}{\partial X} = \frac{\partial C_{k,0}}{\partial X} + \left(\frac{\Pi}{Pe}\right) \frac{\partial C_{k,1}}{\partial X}$$
(3.29)

considerando a condição 3.24,

$$\frac{\partial C_{k,0}}{\partial X} + \left(\frac{\Pi}{Pe}\right) \frac{\partial C_{k,1}}{\partial X} = 0 \tag{3.30}$$

lembrando que, pela condição 3.25, $c_{\mathrm{k},0} \equiv c_{\mathrm{k},0}^{\mathrm{in}}(t)$

$$\left(\frac{\Pi}{Pe}\right)\frac{\partial C_{k,1}}{\partial X} = -\left(\frac{\mathcal{D}_{k}}{Pe}\frac{\partial}{\partial Y}\left(z_{k}\Pi C_{k,0}^{\text{in}}\frac{\partial}{\partial Y}\Phi_{e,0} + \frac{\partial C_{k,0}^{\text{in}}}{\partial Y}\right) + \Lambda_{k}\hat{S}_{k,0}\right)$$
(3.31)

Substituindo $\theta_k = \Lambda_k Pe/\Pi$, como constante O(1)

$$\frac{\partial C_{k,1}}{\partial X} + \mathcal{D}_k \frac{\partial}{\partial Y} \left(z_k C_{k,0}^{\text{in}} \frac{\partial}{\partial Y} \Phi_{e,0} \right) = -\theta_k \hat{S}_{k,0}$$
 (3.32)

Multipicando por z_k e realizando a somatória para k:

$$\sum_{k} \left(z_{k} \frac{\partial C_{k,1}}{\partial X} + \mathcal{D}_{k} \frac{\partial}{\partial Y} \left(z_{k} C_{k,0}^{\text{in}} \frac{\partial}{\partial Y} \Phi_{e,0} \right) \right) = -\sum_{k} z_{k} \theta_{k} \hat{S}_{k,0}$$
(3.33)

usando o princípio da eletroneutralidade:

$$\sum_{k} z_{k}^{2} \mathcal{D}_{k} C_{k,0}^{\text{in}} \frac{\partial^{2}}{\partial Y^{2}} \Phi_{e,0} = -\sum_{k} z_{k} \theta_{k} \hat{S}_{k,0}$$
(3.34)

Tal equação pode ser satisfeita na interface entre eletrodo e coletor de corrente ($Y = h_{\rm coll}/h_{\rm f}$), mas não na interface entre eletrodo e membrana ($Y = (h_{\rm coll} + h_{\rm f})/h_{\rm f}$), uma vez que se assumiu a condição 3.25.

Sendo $Pe \gg 1$, a exemplo de (HOWISON, 2005), constata-se a existência de uma camada limite de largura $Pe^{-1/2}$ a partir da membrana, a partir disto pode-se propor uma nova configuração da equação 3.18 para o interior desta região:

$$Y = Pe^{-1/2}(\bar{Y} + (h_{\text{coll}} + h_{\text{f}})/h_{\text{f}})$$
(3.35)

$$\Phi_e = \Phi_e^{bulk} + \Pi^{-1}\bar{\Phi}_e \tag{3.36}$$

onde Φ_e^{bulk} representa o potencial fora da camada limite e está em função da posição X e do tempo, enquanto $\bar{\Phi}_e$ trata do potencial no seu interior variando com o tempo, e com as posições X, \bar{Y} . Isto leva a equação:

$$\frac{\partial C_{\mathbf{k}}}{\partial X} = \mathcal{D}_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \bar{Y}} \left(z_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial \bar{Y}} \bar{\Phi}_{\mathbf{e}} + \frac{\partial}{\partial \bar{Y}} C_{\mathbf{k}} \right) + J_{\mathbf{k}}$$
(3.37)

3.1.1.5 Contaminação ou cross-over de íons de vanádio

Na abordagem apresentada em (KNEHR *et al.*, 2012), Knehr et al. obteve concordância com os dados experimentais ao incluir a passagem de íons de vanádio através da membrana, no entanto, esta conformidade é possível mesmo sem a inclusão desse fenômeno.

Para o referido artigo, na região de fronteira entre o eletrodo e a membrana existem duas fases distintas: a região interna à membrana com espessura δ^m , e a região interna ao eletrodo com espessura δ^e , ambas medindo 1% da espessura da membrana, isto é, aproximadamente $2x10^{-4}$ m.

Essas regiões próximas à interface estariam sujeitas ao transporte de íons de vanádio entre os dois eletrodos. O fenômeno foi modelado substituindo as condições 2.43 e 2.48 por:

$$N_{k}^{er} = -D_{k}^{\text{eff}} \frac{(c_{k}^{e} - c_{k}^{junc})}{\delta^{e}} - \frac{z_{k} D_{k}^{\text{eff}} F}{RT} \frac{(c_{k}^{e} + c_{k}^{junc})}{2} \frac{K_{\phi}(\phi_{e} - \phi_{m})}{\delta^{e}}$$
(3.38)

$$N_k^{mr} = -D_k^m \frac{(c_k^{junc} - c_k^m)}{\delta^m} - \frac{z_k D_k^{\text{eff}} F}{RT} \frac{(c_k^{junc} + c_k^m)}{2} \frac{(1 - K_\phi)(\phi_e - \phi_m)}{\delta^m}$$
(3.39)

onde N_k^{er} e N_k^{mr} representam os fluxos molares das espécies $k=c_{V^{2+}},\,c_{V^{3+}},c_{VO^{2+}},c_{VO^{\frac{1}{2}}}$ nas regiões de interface do eletrodo e da membrana, respectivamente. K_ϕ é um parâmetro que

representa a diferença de potencial em porcentagem que ocorre na interface, sendo tomado como $0.25.~c_k^{junc}$ representa a concentração da espécie k na junção entre membrana e eletrodo. $D_k^{\rm eff}$ é o coeficiente de difusão efetivo para o eletrodo, enquanto D_k^m representa o coeficiente válido para a espécie k no interior da membrana de acordo com a Tabela 7.

Parâmetro	Valor	Unidade
K_{ϕ}	0.25	1
$D^m_{{ m V}^{2+}}$	3.125×10^{-12}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{V}^{3+}}^{m}$	5.93×10^{-12}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{VO}^{2+}}^{m}$	5.0×10^{-12}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$
$D_{\mathrm{VO}_{2}^{+}}^{m}$	1.17×10^{-12}	$\mathrm{m}^{2}\mathrm{s}^{-1}$

Tabela 7 – Parâmetros envolvidos no *cross-over* de íons de vanádio através da membrama. Retirado de (KNEHR *et al.*, 2012)

A escala $[N_k^{er}]$ pode ser obtida pela equação (3.38) e não-dimensionalizada pelas expressões definidas em 3.3 e 3.8. Considerando que $[c^e] \sim [c^{junc}] \sim 10^2 - 10^3 \text{mol m}^{-3}$, e que $[\phi_e] \sim [\phi_m] \sim 10^{-1} \text{ V}$ resulta em:

$$[N_k^{er}] \sim -\frac{D_k^{\text{eff}}}{\delta^{\text{e}}}([c^{\text{e}}] - [c^{\text{junc}}]) - \frac{z_k D_k^{\text{eff}} F([c^{\text{e}}] - [c^{\text{junc}}])}{2RT} \cdot \frac{K_{\phi}([\phi_e] - [\phi_m])}{\delta^e}$$
(3.40)

$$\frac{D_k^{\text{eff}}}{\delta_e} \sim 10^{-6} \text{ m s}^{-1},$$
 (3.41)

$$\frac{D_k^{\text{eff}} F K_{\phi}}{2RT \delta_{\text{e}}} \sim 10^{-6} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}. \tag{3.42}$$

Analogamente, para $[N_k^{mr}]$:

$$[N_k^{mr}] \sim -\frac{D_k^{\rm m}}{\delta^{\rm m}} ([c^{\rm junc}] - [c^{\rm m}]) - \frac{z_k D_k^{\rm m} F([c^{\rm junc}] + [c_k^{\rm m}])}{2RT} \cdot \frac{(1 - K_\phi)([\phi_e] - [\phi_m])}{\delta^m}$$
(3.43)

$$\frac{D_k^{\rm m}}{\delta_{\rm e}} \sim 10^{-8} \,\mathrm{m \, s^{-1}},$$
 (3.44)

$$\frac{D_k^{\rm m} F(1 - K_\phi)}{2RT\delta_{\rm e}} \sim 10^{-7} \,{\rm V}^{-1} \,{\rm s}^{-1}. \tag{3.45}$$

Portanto, $[N_k^{er}] \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e $[N_k^{mr}] \sim 10^{-6} - 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, fatores pouco significativos para as concentrações usuais dessas espécies químicas.

As reduções assintóticas abordadas nesta seção foram incorporadas em diferentes modelos matemáticos. No total, especificou-se 5 modelos distintos, com as reduções anotadas na Tabela 8.

Modelo ID.	Velocidade constante	Quase-estacionário	Geometria delgada
A	X	X	X
В	0	X	X
C	0	0	X
D	0	0	0
E	0	0	0

Tabela 8 – As colunas referem-se às reduções assintóticas integradas a cada modelo encontram-se especificadas nas Seções 3.1.1.1, 3.1.1.3, e 3.1.1.2, respectivamente. ∘ - redução adotada, x - redução não adotada.

3.1.2 Simulações computacionais

3.1.2.1 Modelo A: formulação bidimensional transiente

O modelo foi implementado com o COMSOL Desktop. Este ambiente de programação permite ao usuário incluir "interfaces" (no sentido de componentes, não de fronteiras) que contêm funções pré-programadas, cabendo ao usuário complementá-las com as expressões adequadas ao seu problema. A seguir serão definidas quais as componentes utilizadas para resolver as equações.

A componente *Tertiary Current Distribution*, *Nersnt-Planck* foi utilizada para modelar as concentrações químicas por meio das equações 2.17 e 2.14, o potencial na fase líquida, e potencial na fase sólida definidos pelas equações 2.24, 2.26, e 2.26 em cada um dos eletrodos com as respectivas condições de fronteira. Para a componente *Secondary Current Distribution*, coube incluir a equação de potencial líquido da membrana 2.31. As expressões que calculam as concentrações de entrada 2.64 foram inclusas na *Boundary ODEs and DAEs*. As velocidades do eletrólito em ambos eletrodos e na membrana, definidas pelas equações 2.16 e 2.30 foi inserida por meio do *Darcy's Law*, a flexibilidade do componente basta para implementar ambas as equações de Darcy e de Schlögl.

COMSOL Multiphysics utiliza o método de elementos finitos com elementos lagrangianos para a aproximação de equações diferenciais parciais. Por padrão, a Tertiary Current Distribution, Nersnt-Planck emprega elementos de ordem linear na discretização da equação do potencial elétrico na fase sólida, e elementos quadráticos para as demais. Segundo (COMSOL, 2013), essa abordagem é menos propensa a introduzir oscilações espúrias e, desse modo, aumenta a robustez numérica. O método empregado para a progressão temporal é o de diferenças regressivas (BDF) de ordem 2, sendo adotado o método de ordem 1 apenas para a primeira iteração. Para agilizar a simulação foi aplicado um esquema de passos adaptativos que permite a escolha de intervalos maiores quando possível. Tal escolha é feita, segundo (COMSOL, 2013), ajustando o passo temporal e efetuando a avaliação:

$$\left(\frac{1}{M}\sum_{j}\frac{1}{N_{j}}\sum_{i}\left(\frac{|E_{i}U_{i}|}{A_{\text{us},i}+R|U_{i}|}\right)^{2}\right)^{1/2} < 1$$
(3.46)

onde $A_{us,i}$ representa a tolerância absoluta para o elemento i da malha, R é a tolerância relativa,

M é o número de variáveis calculadas, N_j é o número de elementos no domínio da variável dependente j, E é a estimativa do erro para a solução U cometido durante o passo temporal testado. A nova solução é aceita caso a expressão acima seja verdadeira, caso contrário, o passo temporal é reduzido e faz-se nova avaliação.

O método de Newton foi usado pelo COMSOL para a solução do sistema não-linear, para o sistema linear intrínseco foi empregado o algoritmo *MUMPS* (*Multifrontal Massively Parallel Sparse Direct Solver*), uma rotina incorporada ao *software* para a solução paralela de sistemas lineares. A malha utilizada para a discretização espacial do domínio possui 40 elementos ao longo do eixo X, no eixo Y existem 40 elementos para cada eletrodo, 20 elementos para cada coletor de corrente, e 10 elementos para a membrana. No total 5200 elementos são distribuídos com menor espaçamento próximo às fronteiras entre coletor/eletrodo/membrana.

3.1.2.2 Modelo B: formulação bidimensional transiente com velocidade constante

A distinção entre o Modelo A e o Modelo B está na incorporação da redução assintótica 3.1.1.1 adotando velocidade constante do eletrólito ao longo dos eletrodos. A estratégia para implementação também assemelha-se ao modelo anterior, porém não se faz uso do componente *Darcy's Law* para o cálculo das velocidades.

3.1.2.3 Modelo C: formulação bidimensional quase-estacionária com velocidade constante

O Modelo C resulta da incorporação das reduções 3.1.1.1 e 3.1.1.3 ao modelo original. Também implementado por meio do *software* COMSOL Multiphysics, o modelo contou-se com a flexibilidade do componente *Tertiary Current Distribution*, *Nersnt-Planck* para anular a derivada temporal da concentração na equação 2.17 e assim incluir a sua forma reduzida.

3.1.2.4 Modelo D: formulação quase-estacionária com velocidade constante, geometria delgada, e domínio unidimensional

Este modelo simplifica o anterior ao considerar a redução vista na Seção 3.1.1.2 a respeito da geometria longa e delgada do eletrodo levando à equação 3.18.

Como foi sugerido em (VYNNYCKY, 2011), durante a implementação pode-se permutar a dimensão espacial X pela dimensão temporal t, isto possibilita o uso de um domínio unidimensional como na Fig.6 que preserva a dimensão Y, uma vez que a apenas as equações para as concentrações de entrada 2.64 são dependentes do tempo. À rigor, a equação inserida no software é:

$$u_{\rm in} \frac{\partial c_k}{\partial \rho} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{z c_k D_k^{\rm eff} F}{RT} \frac{\partial \phi_e}{\partial y} + D_k^{\rm eff} \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) - S_k \tag{3.47}$$

onde ρ é resolvido pelo COMSOL como a dimensão temporal, mas cujo resultado deve ser interpretado como a dimensão real x. Isto significa que o método para o passo no tempo

empregado no *software* estará de fato solucionando a equação 3.47 para diferentes seções transversais da bateria $(0 \le \rho \le L)$.



Figura 6 – Domínio unidimensional utilizado no Modelo D, as medidas h_{coll} , h_{f} , e h_{m} encontram-se na Tabela 4.

Como consequência as condições de entrada nas quais persistem a dependência temporal devem ser solucionadas fora do ambiente COMSOL e re-inseridas no modelo a cada passo temporal. Para realizar essa tarefa foi necessário complementar as operações realizadas pelo COMSOL com scripts desenvolvidos em MATLAB aos quais couberam colher as concentrações de saída e calcular as novas concentrações de entrada de acordo com a equação 2.64 para que o ciclo se repita, vide Fig. 7.

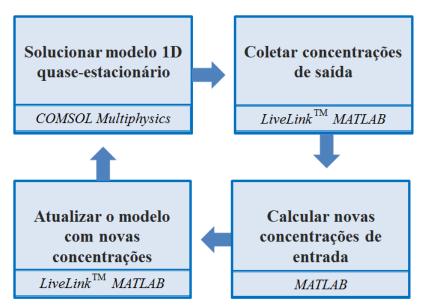
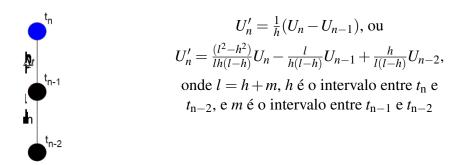


Figura 7 – Diagrama de operação do modelo quase-estacionário com domínio unidimensional. Nas linhas inferiores lê-se o *software* usado em cada etapa.

A comunicação entre as duas plataformas foi feita por meio da interface LiveLinkTM for MATLAB, esta ferramenta permite manipular modelos COMSOL no prompt de comandos ao estabelecer uma conexão cliente/servidor com o servidor COMSOL (COMSOL, 2013). Desenvolvida em Java[®], a interface foi utilizada para a alteração, execução, e recuperação de informações do arquivo gerado no COMSOL.

Na porção desenvolvida em MATLAB, a derivada temporal nas equações que definem as concentrações de entrada foi aproximada por um esquema de diferenças regressivas de segunda ordem (*BDF2*). Um esquema semelhante de primeira ordem (*BDF1*) foi utilizado para a primeira iteração, como mostra a ilustração acima.



Aplicando essas aproximações tem-se:

$$c_{\text{in},n}^{k} = \frac{V}{Va_{1} + \omega} \left(-a_{2}c_{\text{in},n-1}^{k} - a_{3}c_{\text{in},n-2}^{k} + \frac{\omega}{V}c_{\text{out},n}^{k} \right), \tag{3.48}$$

$$a_1 = \frac{(l^2 - h^2)}{lh(l - h)}, \quad a_2 = -\frac{l}{h(l - h)}, \quad a_3 = \frac{h}{l(l - h)}$$
 (3.49)

3.1.2.5 Modelo E: formulação quase-estacionária com velocidade constante, geometria delgada, e domínio bidimensional

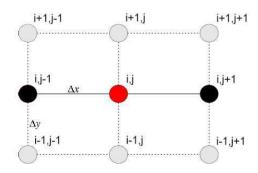
O presente modelo foi desenvolvido no intuito de investigar o impacto da escolha de domínio bidimensional em detrimento do unidimensional, como feito no Modelo D. Para tanto, precisou-se implementar uma formulação similar a do modelo anterior em todos os outros aspectos: velocidade constante, geometria delgada, e natureza quase-estacionária.

No entanto, para as componentes do *COMSOL Multiphysics Tertiary Current Distribution*, *Nersnt-Planck* e *Secondary Current Distribution* a determinação de uma geometria bidimensional implica no uso de derivadas espaciais em ambas as direções. Para contornar essa dificuldade tais componentes foram substituídas pela opção mais flexível *General Form PDE*.

Além disso, com o objetivo de avaliar os resultados providos pelo *COMSOL Multiphysics*, fez-se a implementação do mesmo modelo utilizando apenas o ambiente de programação MATLAB. Neste ambiente, adotou-se o método das diferenças finitas para a aproximação das derivadas espaciais. Foi empregada a fórmula de diferenças centradas de segunda ordem para os pontos internos ao domínio, e fórmulas de segunda ordem unilaterais para a aproximação das condições de fronteira de Neumann, conforme a ilustração abaixo.

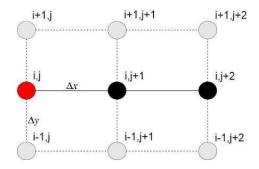
Para a derivada temporal nas equações que definem as concentrações de entrada foi utilizado um esquema de diferenças regressivas de segunda ordem (BDF2), e um esquema semelhante de primeira ordem (BDF1) para a primeira iteração.

A discretização do conjunto de equações e condições de fronteira resultaram em um sistema de equações não-linear para cuja solução foi implementado o método de Newton-Raphson conforme descrito em (BURDEN; FAIRES, 2008), e no Algoritmo 1.



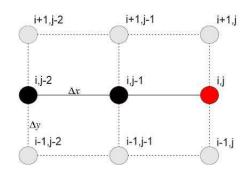
$$U'_{j} = \frac{1}{2\Delta x}(U_{j+1} - U_{j-1})$$

$$U''_{j} = \frac{1}{\Delta x^{2}}(U_{j-1} - 2U_{j} + U_{j+1})$$



$$U'_{j} = \frac{1}{2\Delta x}(-3U_{j} + 4U_{j+1} - 1U_{j+2})$$

$$U''_{j} = \frac{1}{\Delta x^{2}}(2U_{j} - 5U_{j+1} + 4U_{j+2} - 1U_{j+3})$$



$$U'_{j} = \frac{1}{2\Delta x} (3U_{j} - 4U_{j-1} + 1U_{j-2})$$

$$U''_{j} = \frac{1}{\Delta x^{2}} (2U_{j} - 5U_{j-1} + 4U_{j-2} - 1U_{j-3})$$

O sistema linear tratado na linha 5 do Algoritmo 1 é resolvido pelo operador '\' do MATLAB que aplicará, para este caso, a fatoração LU na solução do sistema.

Já matriz jacobiana abaixo representada foi determinada analiticamente a partir das equações discretizadas.

$$J(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2}(x) & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n}(x) \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial f_2}{\partial x_2}(x) & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n}(x) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1}(x) & \frac{\partial f_n}{\partial x_2}(x) & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n}(x) \end{bmatrix}$$

Onde *n* corresponde ao número de variáveis multiplicado pelo número de elementos no domínio. São 23 variáveis dependentes:

• Potenciais na fase líquida e fase sólida:

$$\phi_{coll}^{pos}, \phi_e^{pos}, \phi_s^{pos}, \phi_{coll}^{neg}, \phi_e^{neg}, \phi_s^{neg}, \phi_e^{mem}$$

Algoritmo 1: Método de Newton-Raphson para sistemas não-lineares

```
Input: x^0 - chute inicial; TOL - tolerância.

Output: solução aproximada x do sistema.

1 x^{[k]} = x^0;
2 k = 0;
3 repeat

4 | Calcula F(x^{[k]}) e a matriz Jacobiana J(x^{[k]});
5 | Resolve o sistema linear J(x^{[k]})\delta^{[k]} = -F(x^{[k]});
6 | Atualiza a solução aproximada x^{[k+1]} = x^{[k]} + \delta^{[k]};
7 | k = k + 1;
8 until ||x^{[k]}|| \le TOL;
9 return x.
```

• Concentrações:

$$c_{H^+,pos}, c_{HSO_4^-,pos}, c_{V^{2+}}, c_{V^{3+}}, \\ c_{H^+,neg}, c_{HSO_4^-,neg}, c_{VO^{2+}}, c_{VO_2^+}, c_{VO_2^+}$$

• Concentrações de entrada:

$$cIN_{H^+,pos},cIN_{HSO_4^-,pos},cIN_{V^{2+}},cIN_{V^{3+}}, \\ cIN_{H^+,neg},cIN_{HSO_4^-,neg},cIN_{VO^{2+}},cIN_{VO_2^+}$$

CAPÍTULO

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas simulações computacionais juntamente com comparações em relação aos dados experimentais retirados de (KNEHR *et al.*, 2012).

4.1 Modelo A

Os resultados deste modelo permitem verificar as velocidades do eletrólito ao longo dos feltros porosos de carbono, conforme calculadas pela lei de Darcy 2.16. A Figura 8 mostra a velocidade no eixo *Y* em um corte transversal à interface membrana/eletrodo e situado ao centro da bateria. Já a Figura 9 traz a velocidade em relação ao eixo *X* em um corte paralelo à interface membrana/eletrodo ao longo do feltro poroso.

Ambos os gráficos confirmam o resultado previsto na análise 3.1.1.1, mostrando ser plausível admitir $v_{pos,neg} \equiv (u_{in}, 0)$.

4.2 Modelo B

Para esta simulação verificou-se o erro percentual para o potencial da célula previsto pelo modelo bidimensional transiente e os dados experimentais. A comparação tambem exibida na Figura 10 mostra uma diferença média de 1,13% e máxima de 1,82% para o processo de carga, e diferença média de 1,13% e máxima de 1,39% durante o processo de descarga. O tempo de duração do procedimento de carga, determinado pelo experimento em 3,5203 horas, teve esse intervalo estimado em 3,5566 horas pela simulação, um erro de 1,03% no tempo total de carga.

A fim de discutir a análise assintótica apresentada na Seção 3.1.1.4, estão postos os gráficos da concentração de determinadas espécies químicas ao longo de três seções transversais à interface membrana/eletrodo e situada em três posições distintas: próxima à entrada do eletrólito

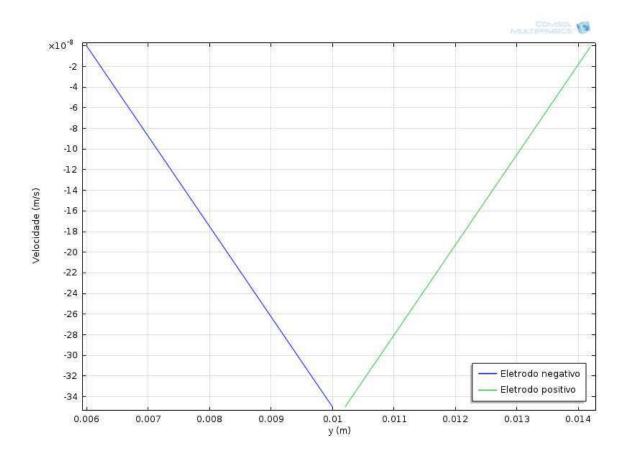


Figura 8 – Velocidade do eletrólito no eixo Y em seção transversal aos eletrodos positivo e negativo, em X = L/2.

 $(X = 1 \times 10^{-3})$; ao centro da bateria (X = L/2); próxima à saída do eletrólito $(X = L - 1 \times 10^{-3})$.

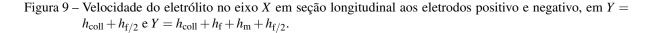
As Figura11, 12, 13, e 14 representam as concentrações do íon H⁻ durante o ciclo de carga, ao final do ciclo de carga, durante o ciclo de descarga, e ao final do ciclo de descarga, respectivamente. Já as Figura16, 17, 18, e 19 representam as concentrações do íon V³⁺ para os mesmos períodos de tempo, além da Figura15, que apresenta essa concentração após 10s de carga da bateria.

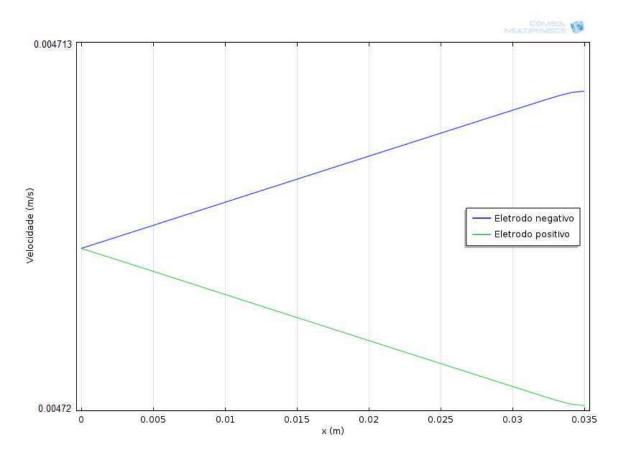
Mensurou-se a camada limite como o ponto a partir da membrana no qual a diferença de concentração da espécie k passa a ter uma variação inferior à 1×10^{-2} mol m $^{-3}$, isto é, quando é verdadeira a expressão: $|c_k^j - c_k^{j+1}| \leq 1 \times 10^{-2}$, para o elemento j da malha computacional.

Para os prótons de hidrogênio, a camada limite prevista na expressão 3.22 seria de aproximadamente 2.6288×10^{-4} m. O resultado exposto para este modelo mostra que a camada obtida na simulação para a posição x = L/2 foi de 5.2380×10^{-4} m aos 6500s de carga, e manteve-se nessa medida aos 13000s, 18500s, e 26000s do ciclo da bateria.

Para a concentração dos íons V^{3+} , os efeitos da camada limite são menos precisos. Previstos para ter uma espessura de 4.22×10^{-5} m, foi verificado o valor de 7.4285×10^{-4} m para a posição x = L/2 aos 10s de operação, mantendo-se aos 6500s, passa a ser de 8.6667×10^{-4} m para a mesma posição aos 18500s, e volta a ser de 7.4285×10^{-4} m aos 26000s. Porém, diferentemente das concentrações de H^+ , observam-se maiores variações de concentração fora

4.2. Modelo B 51





da camada limite próximo à fronteira do eletrodo com o coletor de corrente o que não era previsto, conforme equação 3.24. Além disso, ao final do ciclo de carga, como mostra a Figura 17, não existem as variações abruptas de concentração características da camada limite.

Tal comportamento pode ser analisado voltando à equação 3.21, na qual vê-se que a expressão multiplicando o termo fonte \hat{S} é dependente da concentração:

$$\Lambda = \frac{L}{[c_k]u_{\rm in}} \tag{4.1}$$

de fato quando considera-se em ordem de grandeza $[c_k] \sim 10^2-10^3$, a expressão terá ordem $\Lambda \sim 10^{-3}-10^{-2}$ indicando que a contribução do termo fonte seja mensurada por:

$$\frac{1}{(10^2 - 10^3)}\hat{S} \tag{4.2}$$

Porém, devido aos parâmetros L e $u_{\rm in}$, tem-se mais precisamente $\Lambda \sim 7.4214 \times 10^{-3} - 7.4214 \times 10^{-2}$, o que resulta em:

$$\frac{1}{(1.3475 \times 10^1 - 1.3475 \times 10^2)} \hat{S} \tag{4.3}$$

Isto é, quando a concentração c_k está na ordem de 10^3 , o denominador que divide o termo fonte \hat{S} está acima de 134.7, mas quando a concentração alcança a ordem de 10^2 , o denominador que

divide o termo fonte \hat{S} está em torno de 13.47 implicando em uma maior significância do termo na equação 3.21. É o que ocorre nos resultados avaliados: para o íon H^+ , cuja concentração é sempre superior à 5000 mol m $^{-3}$, o termo fonte tem menor influência e pode ser neglicenciado na equação; todavia para a espécie V^{3+} o termo fonte descaracteriza a relação 3.24 quando o íon alcança as menores concentrações.

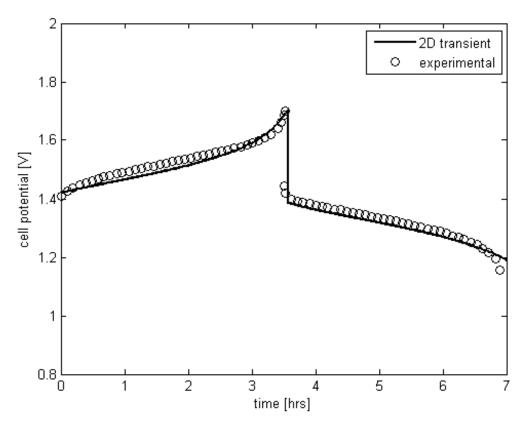


Figura 10 - Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo B

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Modelo C

O erro percentual para esse modelo durante o processo de carga é de, em média, 1,25% enquanto erro máximo chega a 3,14%, para o processo de descarga o erro médio é de 2,47%, e o erro máximo é de 3,82%. O tempo estimado para o procedimento de carga é de 3,3921 horas, representando uma diferença de 3.64% no tempo total de carga.

4.4 Modelo D

A Figura ?? mostra a curva de carga e descarga utilizando os passos de tempo fornecidos pelo esquema adaptativo do Modelo E. Isto é, os mesmos passos escolhidos pelo COMSOL na

4.5. Modelo E 53

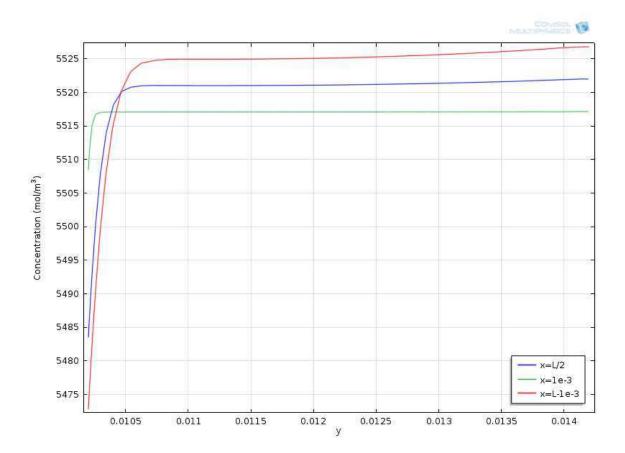


Figura 11 – Concentração de H⁺ no eletrodo positivo após 6500s de carga para o modelo B

simulação do Modelo E foram salvos e então empregados na progressão temporal para o Modelo D. Foram comparadas as predições feitas pela formulação unidimensional quase-estacionária (Modelo D) e bidimensional quase-estacionária (Modelo E).

A média do erro percentual entre os dois modelos é de 0,041% durante o ciclo de carga, com 0,05% de erro máximo. Durante o processo de descarga essa média diminui para 0,0405%, e o erro percentual máximo é de 0,0587%.

4.5 Modelo E

A curva de carga e descarga simulada pelo COMSOL que pode ser vista na Figura 22 apresentou um erro médio de 1,22% e máximo de 3,47% durante o ciclo de carga, erro médio de 2,55% e máximo de 3,93% para o processo de descarga. O tempo de carga da bateria foi previsto em 3,3973 horas para esta implementação, representando um erro de 3,49% em relação aos dados experimentais.

Para este mesmo modelo, a curva de carga e descarga resultante da simulação em 23 apresentou um erro médio de 1,10% e máximo de 3,14% durante o ciclo de carga, erro médio de 0,99% e máximo de 1,46% para o processo de descarga. O tempo de carga da bateria foi previsto em 3,4886 horas para esta implementação, representando um erro de 0,89% em relação aos

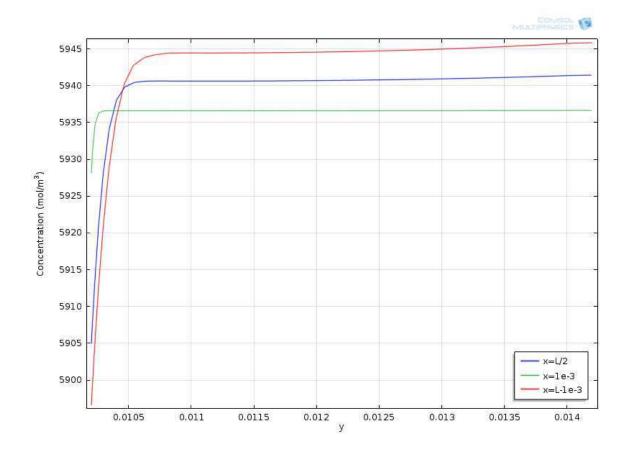


Figura 12 – Concentração de H⁺ no eletrodo positivo após 13000s de carga para o modelo B

dados experimentais. Os passos de tempo adotados nesta simulação foram os mesmos fornecidos pelo esquema adaptativo do Modelo E.

De acordo com a documentação disponível em (COMSOL, 2013), em certos casos o método de Newton implementado pelo COMSOL para a solução de sistemas não-lineares pode, visando a economia de recursos computacionais, utilizar a mesma matriz Jacobiana do Algoritmo 1 em várias iterações, ou seja, sem atualizá-la a cada nova aproximação. Isso pode explicar a suave melhora no ajuste dos resultados fornecidos pelo MATLAB, em relação aos dados experimentais.

4.6 Uso de recursos computacionais

As configurações do computador utilizado para executar as simulações são: processador Intel[®] CorelTMi7-3610QM CPU @ 2.30GHz, 8 GB de memória RAM, e sistema operacional Windows 8 de 64bits.

À respeito do uso dos recursos computacionais foram feitas comparações quanto ao tempo de processamento e quanto ao consumo de memória RAM. Os dados sobre as simulações executadas no COMSOL foram provêm o *log* do programa, o termo *Physical Memory* corresponde ao consumo de memória principal. Os dados sobre simulações executadas no MATLAB

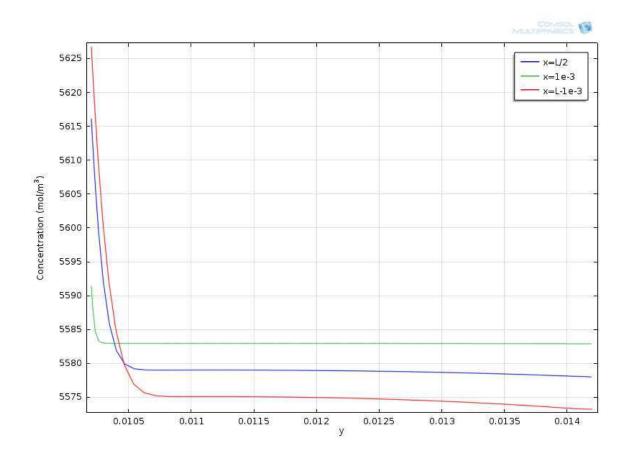


Figura 13 – Concentração de H⁺ no eletrodo positivo após 5500s de descarga para o modelo B

foram obtidos pelo profiler do programa.

Modelo ID.	Software	CPU time [s]	Uso de memória RAM [GB]
A	COMSOL	1078	2,02
В	COMSOL	614	1,79
C	COMSOL	538	1,79
D	COMSOL+MATLAB	1821	0,859
E	COMSOL	439	2,14

Tabela 9

De acordo com a Tabela 9, as simulações do Modelo B foram executadas 1,75 vezes mais rápido que o Modelo A, já para o Modelo C a execução ocorreu 2,00 vezes mais rápido. O consumo de memória principal foi reduzido 11,39% para os Modelos B e C, em relação ao Modelo A.

Para o Modelo D, o processamento foi 1,69 vezes mais lento em relação ao Modelo A, e o consumo de memória RAM foi reduzido em 57,58%. O tempo é maior porque essa formulação exige que um sistema de equações não-linear seja resolvido para cada uma das 40 seções transversais da célula a cada passo temporal. A economia de memória se deve ao uso da geometria unidimensional, sendo que para esse total 866 MB foram ocupados pelo COMSOL e 14 MB pelo MATLAB.

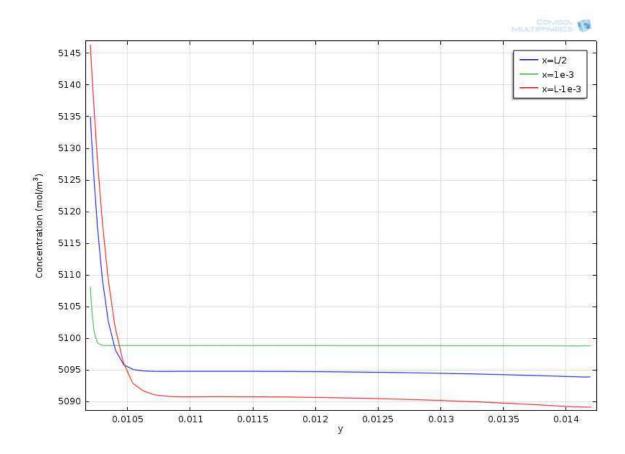


Figura 14 – Concentração de H⁺ no eletrodo positivo após 13000s de descarga para o modelo B

A implementação em COMSOL do Modelo E teve um tempo de processamento 2,46 vezes mais rápido que o Modelo A, e um consumo de memória 5,94% maior. O crescimento nos gastos com armazenamento pode ser relacionado ao aumento do número de componentes utilizados para modelar o problema: são precisos três novos componentes genéricos *General Form PDE* para substituir cada *Tertiary Current Distribution, Nersnt-Planck* e um para repor o *Secondary Current Distribution*. Isso aumenta o espaço em memória para o armazenamento dos dados.

Para a implementação em MATLAB do Modelo E não cabe fazer uma comparação de desempenho, pois não foi utilizado um algoritmo paralelizado para a solução do sistema linear, ao contrário daquele empregado pelo *software* COMSOL Multiphysics. Essa execução foi planejada com o único intuito de averiguar os resultados da simulação providos pelo COMSOL. A incorporação de um *solver* paralelo ao script MATLAB pode ser efetuada em um trabalho futuro, pois já não se encontra no escopo desta pesquisa.

Figura 15 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após $10\mathrm{s}$ de carga para o modelo B

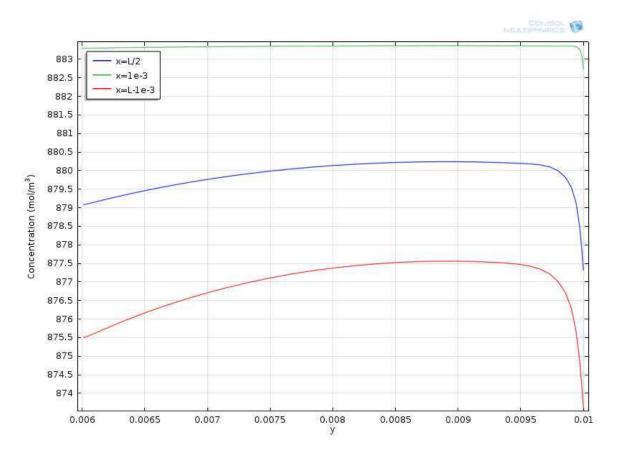


Figura 16 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após $6500\mathrm{s}$ de carga para o modelo B

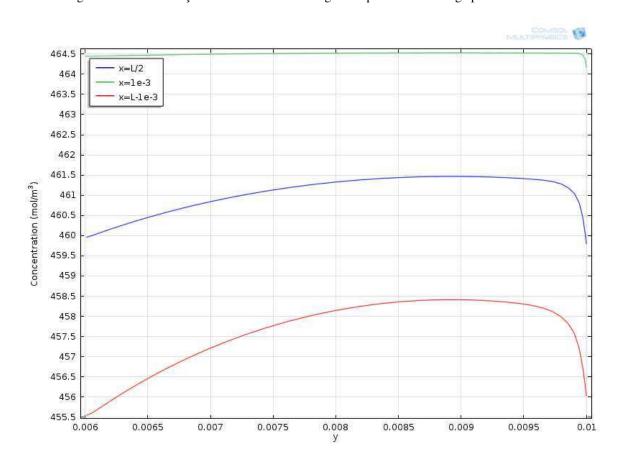


Figura 17 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após 13000s de carga para o modelo B

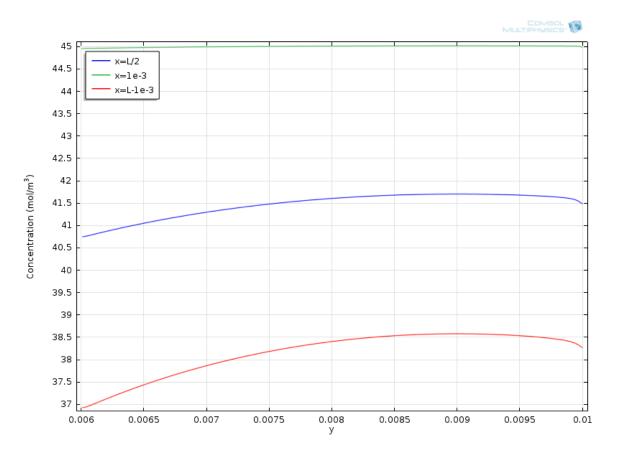


Figura 18 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após $5500\mathrm{s}$ de descarga para o modelo B

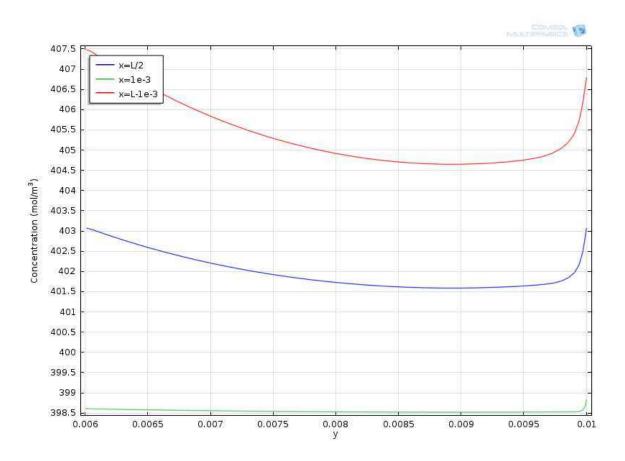


Figura 19 – Concentração de V^{3+} no eletrodo negativo após 13000s de descarga para o modelo B

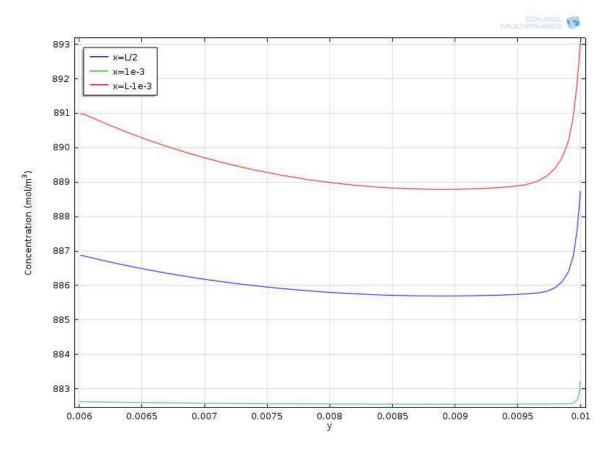
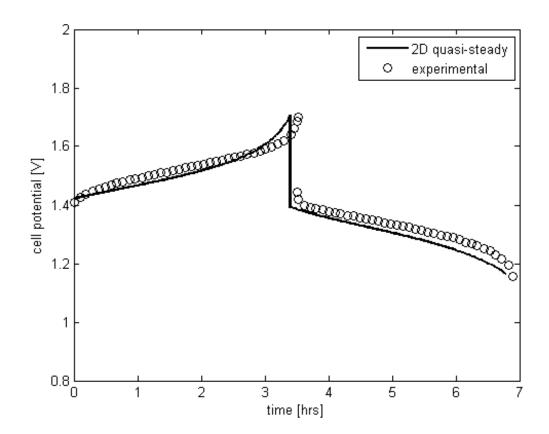
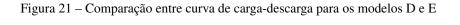


Figura 20 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo C





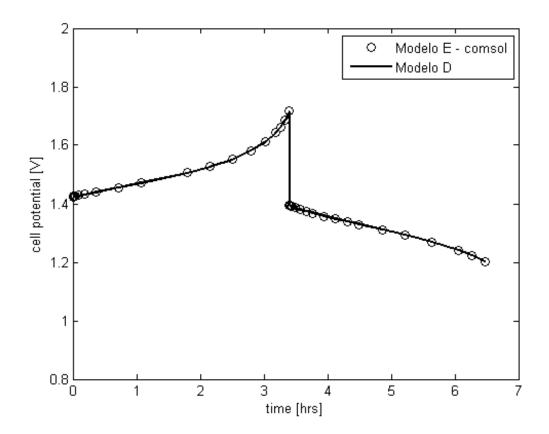


Figura 22 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo E implementado em COMSOL

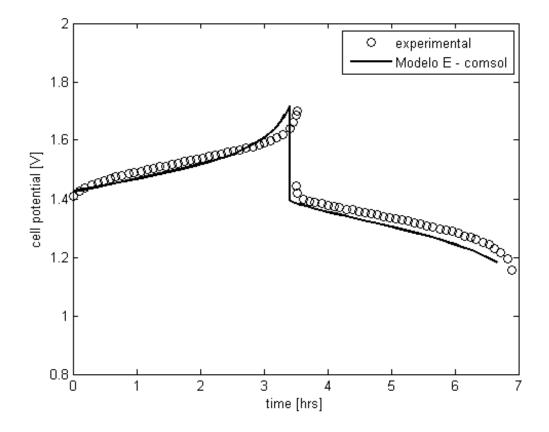
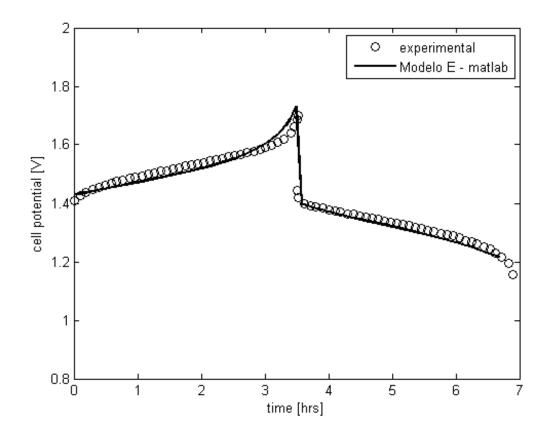


Figura 23 – Comparação entre curva de carga-descarga para o modelo E implementado em MATLAB



CAPÍTULO

5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa investigou-se a aplicação de reduções assintóticas na modelagem matemática de baterias redox de vanádio, bem como as alterações acarretadas por elas no uso de recursos computacionais e na compatibilidade dos resultados com os dados experimentais existentes. Cria-se, dessa forma, uma fonte que reúne uma variedade de modelos discutidos nos âmbitos de análise assintótica e solução numérica, elencando formulações que variam dos maiores aos menores requisitos de memória RAM e tempo de processamento.

Além disso, a comparação entre as soluções providas pelo COMSOL e aquelas fornecidas pelo código implementado em MATLAB no decorrer deste trabalho representa uma validação recíproca das simulações executadas por esses *softwares*.

REFERÊNCIAS

AL-FETLAWI, A.; SHAH, A. A.; WALSH, F. Modelling the effects of oxy-gen evolution in the all-vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, p. **55**:3192–3205, 2010. Citado na página 18.

AL-FETLAWI, A.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. Non-isothermal modelling of the all-vanadium redox-flow battery. **Electrochimica Acta**, p. **55**:78–89, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 18, 22 e 26.

BAZANT. M. Lecture 24: Diffusive Electrolytes. Charge in 2014. Noaula. Disponível em: http://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/ 10-626-electrochemical-energy-systems-spring-2011/lecture-notes/MIT10_626S11_lec24. pdf>. Acesso em: 25 jan. 2014. Citado na página 20.

BERNARDI, D. M.; VERBRUGGE, M. W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. **AIChe Journal**, v. 37, p. 1151–1163, 1991. Citado na página 35.

BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. **Análise numérica**. [S.l.]: Cengage Learning, 2008. Citado na página 45.

CHEN, C. L.; YEOH, H. K.; CHAKRABARTI, M. H. An enhancement to vynnycky's model for the all-vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, Elsevier, p. **120**:167–179, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 17, 23 e 24.

COMSOL MULTIPHYSICS. **Reference Manual**: Version 4.4. Rio de Janeiro, 2013. 1270 p. Citado 3 vezes nas páginas 42, 44 e 54.

CORCUERA, S.; SKYLLAS-KAZACOS, M. State-of-charge monitoring and electrolyte rebalancing methods for the vanadium redox flow battery. **European Chemical Bulletin**, v. 1, n. 12, p. 511–519, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 33.

ESA. Peak shaving and demand charge avoidance: prudent energy vanadium redox **battery** storage system (VRB-ESS). 2014. http://energystorage.org/energy-storage/case-studies/ Disponível peak-shaving-and-demand-charge-avoidance-prudent-energy-vanadium-redox>. Acesso em: 19 jan. 2014. Citado na página 16.

HOWISON, S. **Practical Applied Mathematics - Modelling, Analysis, Approximation**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 40.

HUANG, K.-L.; LI, X. gang; LIU, S. qin; TAN, N.; CHEN, L. quan. Research progress hof vanadium redox flow battery for energy storage in china. **Renewable Energy**, p. **33**:186–192, 2008. Citado na página 16.

KEAR, G.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. **International journal of energy research**, Wiley Online Library, p. **36**:1105–1120, 2011. Citado na página 17.

66 Referências

KJEANG, E.; PROCTOR, B. T.; BROLO, A. G.; HARRINGTON, D. A.; DJILALI, N.; SINTON, D. High-performance microfluidic vanadium redox fuel cell. **Electrochimica Acta**, p. **52**:4942–4946, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 32.

- KNEHR, K. W.; AGAR, E.; DENNISON, C. R.; KALIDINDI, A. R.; KUMBUR, E. C. A transient vanadium flow battery model incorporating vanadium crossover and water transport through the membrane. **J. Electrochem. Soc.**, v. 159, n. 9, p. A1446–A1459, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 33, 35, 36, 40, 41 e 49.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84th. ed. [S.l.]: CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 2003. Citado na página 36.
- NAG, P. K. **Basic and applied thermodynamics**. First edition. [S.l.]: Tata McGraw-Hill, 2002. Citado na página 17.
- NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical Systems**. Third edition. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 17, 20, 22 e 36.
- NREL National Renewable Energy Laboratory. Learning About Renewable Energy. 2014. Disponível em: http://www.nrel.gov/learning/. Acesso em: 13 jan. 2014. Citado na página 13.
- ORIJI, G.; KATAYAMA, Y.; MIURA, T. Investigation on v(iv)/v(v) species in vanadium redox flow battery. **Eletrochimica Acta**, p. **49**:3091–3095, 2004. Citado na página 32.
- _____. Investigation on v(iv)/v(v) and v(ii)/v(iii) redox reactions by various electrochemical methods. **Journal of Power Sources**, p. **139**:321–324, 2005. Citado na página 32.
- PARASURAMAN, A.; LIM, T. M.; MENICTAS, C.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Review of material reserch and development for vanadium redox flow battery applications. **Electrochimica Acta**, Elsevier, p. **101**:27–40, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 17.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2nd. ed. [S.l.]: NACE, Houston, TX, 1974. 234 p. Citado na página 35.
- PRIFTI, H.; PARASURAMAN, A.; WINARDI, S.; LIM, T. M.; SKYLLAS-KAZACOS, M. Membranes for redox flow battery applications. **Membranes**, p. **2**:275–306, 2012. Citado na página 25.
- REDT. Successful installationg of REDT'S storage system in collaboration with FP7 and the european commission. 2014. Disponível em: http://www.redtenergy.com/news/fp7. Acesso em: 17 jan. 2014. Citado na página 15.
- RICHMOND, B. C. VRB power sells two 5kW x 4hr VRB energy storage systems (TM) to Winafrique Technologies for Deployment with Safaricom, in Kenya. 2014. Disponível em: http://www.newswire.ca/fr/story/97801/ vrb-power-sells-two-5kw-x-4hr-vrb-energy-storage-systems-tm-to-winafrique-technologies-for-deployment-with Acesso em: 17 jan. 2014. Citado na página 16.
- RODENHAUSEN, H. Einstein's relation between diffusion constant and mobility for a diffusion model. **Journal of Statistical Physics**, Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, p. **55(5–6)**:1065–1088, 1989. Citado na página 20.

Referências 67

SHAH, A. A.; AL-FETLAWI, A.; WALSH, F. Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, p. **55**:1125–1139, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 18, 24, 26 e 33.

SHAH, A. A.; WATT-SMITH, M. J.; WALSH, F. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. **Electrochimica Acta**, p. **53**:8087–8100, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 18, 22, 35 e 36.

SHARMA, A. K.; VYNYCKY, M.; LING, C.; BIRGERSSON, E.; HAN, M. The quasi-steady state of all-vanadium redox flow batteries: A scale analysis. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 657–662, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 17, 33 e 37.

SKYLLAS-KAZACOS, M. The vanadium redox battery and fuel cell for large-scale energy storage. In: **19th World Energy Congress**. [S.l.: s.n.], 2004. Sydney, Australia. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.

SKYLLAS-KAZACOS, M.; ROBINS, R. G.; FANE, A. F.; GREEN, M. A.; RYCHCIK, M. New all-vanadium redox flow cell. **Journal of Electrochemical Society**, p. **133**:1057–1058, 1986. Citado na página 14.

SKYLLAS-KAZACOS, M.; SUM, E.; RYCHCIK, M. Investigation of the v(v)/v(iv) system for use in the positive half-cell of a redox battery. **Journal of Power Sources**, p. **16**:85–95, 1985. Citado na página 14.

SUM, E.; SKYLLAS-KAZACOS, M. A study of the v(ii)/v(iii) redox couple for redox flow cell applications. **Journal of Power Sources**, p. **15**179–190, 1985. Citado na página 14.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: princípios e aplicções. Segunda edição. [S.l.]: Edusp, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 17, 20 e 21.

VYNNYCKY, M. Analysis of a model for the operation of a vanadium redox battery. **Energy**, p. **36**:2242–2256, 2011. Citado 10 vezes nas páginas 17, 22, 23, 24, 25, 26, 33, 34, 36 e 43.

VYNNYCKY, M.; ASSUNçãO, M. Asymptotic and numerical modelling of vanadium redox flow batteries. in prep. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 39.

VYNNYCKY, M.; SHUGAI, G.; YAKUBENKO, P.; MELLGREN, N. Asymptotic reduction for numerical modeling of polymer electrolyte fuel cells. **SIAM J. Appl. Math.**, v. 70, p. 455–487, 2009. Citado na página 33.

YAMAMURA, T.; WATANABE, N.; YANO, T.; SHIOKAWA, Y. Electron transfer kinetics of Np^{3+}/Np^{4+} , NpO_2^+/NpO_2^{2+} , V^{2+}/V^{3+} , and VO^{2+}/VO_2^+ at carbon electrodes. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. A830–A836, 2005. Citado na página 36.

YOU, D.; ZHANG, H.; CHEN, J. A simple model for the vanadium redox battery. **Electrochimica Acta**, p. **54**:6827–6836, 2009. Citado na página **23**.