



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Baterías de Flujo Redox de bajo costo con materiales orgánicos.
Aspectos de Ingeniería Electroquímica.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

MARIO IVÁN TREVETHAN PÉREZ

ASESOR DE TESIS:

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U.N.A.M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

Baterías de Flujo Redox de bajo costo con materiales orgánicos. Aspectos de Ingeniería Electroquímica.

Que presenta el pasante: **Mario Iván Trevethan Pérez**
Con número de cuenta: **416004548** para obtener el título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 11 de Marzo de 2020.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez	
VOCAL	Dr. Arturo Ortega Díaz	
SECRETARIO	M. en I. Alejandra Angel Viveros	
1er. SUPLENTE	Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz	
2do. SUPLENTE	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

Agradecimientos

Este presente trabajo no se hubiese podido hacer sin la ayuda de mis padres, a los cuales admiro y amo demasiado. A mis profesores de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, que me brindaron su apoyo, sus conocimientos y experiencia docente. A mis amigos, que me apoyaron a lo largo de la carrera con sus consejos para que pudiese salir adelante.

Mario (padre): Gracias querido padre por haberme apoyado en todo momento ya sea en momentos difíciles, momentos agradables, en todos los aspectos te agradezco tanto por haber hecho que subiera muchos escalones para alcanzar mis sueños.

Leticia (madre): Gracias a ti mi querida y amada madre, siempre estuviste apoyándome en todo momento, por estar dentro de mi corazón para darme fuerzas y motivación cuyo fin fue alcanzar mis metas, mis objetivos, mis sueños. Todo el tiempo estuviste conmigo.

Mi familia, gracias por darme ánimos y echarme porras para concluir con esta etapa de mi vida.

Mis amigos, gracias por sus consejos, sugerencias y motivaciones para que pueda salir adelante.

Mis profesores, gracias por brindarme su apoyo y motivación para salir adelante, así como haber compartido sus experiencias tanto de estudiante como docente.

Dr. Eligio Pastor: Es usted un gran profesor, de todos los profesores que he tenido a lo largo de mi vida estudiantil, usted ha sabido cómo llevar a cabo su buena enseñanza, gracias por todo el apoyo que me ha dado tanto en asignatura de carrera, como en asesoramiento de este presente trabajo.

UNAM: A esta universidad, le debo muchísimo, ya que me brindo mucho conocimiento por medio de sus libros, por medio de los profesores de esta misma institución. Esta universidad en mi segundo hogar, mi segunda casa.

Índice de contenido

Resumen.....	1
Introducción.....	2
Objetivos.....	7
Objetivo general.....	7
Objetivos particulares.....	7
Capítulo 1.....	8
1. Conceptos generales de energías limpias y renovables, fundamentos de electroquímica.....	8
1.1. Energías limpias	8
1.2. Energías renovables	10
1.3. Baterías de flujo.....	11
1.4. Celdas electroquímicas.....	14
1.5. El potencial de una celda	15
Capítulo 2.....	20
2. Baterías de flujo redox RFB.....	20
2.1. Antecedentes	20
2.2. Estudio acerca del elemento Vanadio (V)	21
2.3. Componentes de un sistema RFB	24
2.4. Clasificación de las RFB	26
2.5. Características ideales de las RFB	29
2.6. Componentes funcionales de las RFB.	30
2.7. Ventajas y desventajas de las RFB	35
2.7.1. Ventajas.....	35
2.7.2. Desventajas	35

Capítulo 3.....	37
3. Compuestos orgánicos.....	37
3.1. Baterías orgánicas de flujo redox	37
3.2. Materiales organometálicos y complejos de ligandos orgánicos.....	39
3.2.1. Mediadores organometálicos usados en sistemas de baterías de flujo	40
3.2.2. Electrolitos inmiscibles basados en compuestos utilizados en RFB	41
3.3. Parejas orgánicas en electrolitos acuosos.....	43
3.4. Parejas orgánicas en electrolitos no acuosos	47
3.5. RFB ácida con antraquinona - benzoquinona	49
3.6. RFB de benzoquinona ácida – quinoxalina	52
3.7. RFB basada en polímeros, sistema viológeno – TEMPO basada en polímeros.	55
3.8. RFB simétrica de politiofeno	59
3.9. RFB híbrido con Polímero TEMPO de Zn	62
3.10. RFB híbrido de cadmio en presencia de cloro - benzoquinona ácida.....	66
3.11. Conclusión respecto al uso de compuestos orgánicos en la elaboración de las RFB	71
Capítulo 4.....	72
4. Aspectos de ingeniería electroquímica y de diseño de una RFB.....	72
4.1. Modos de circulación de los electrolitos	72
4.2. Configuración de flujo en los electrodos	75
4.3. Campos de flujo de los electrolitos y su distribución.....	76
4.4. Caída de presión y potencia de bombeo.....	82

4.5. Aspectos de ingeniería y diseño operacional.....	84
4.5.1. Diseño del reactor.....	84
4.5.1.1. Correlaciones empíricas en el diseño de un reactor	87
4.5.1.2. Tipos de reactores industriales, cálculo del grado de conversión en un reactor.....	92
4.5.2. Distribución actual de corriente de flujo en una RFB.....	95
4.5.3. Distancia entre los electrodos y grosor de un electrodo ..	96
4.5.4. Manejo de las corrientes de derivación.....	97
4.5.5. Control eléctrico de una RFB.....	98
4.5.6. Gestión de calor	100
4.5.7. Mezclado cruzado y desequilibrio electrolítico	101
4.6. Ampliación, construcción y fabricación de una RFB	102
4.6.1. El proceso de escalamiento	102
4.6.2. Construcción de celdas y pilas	106
4.6.3. Construcción de sistemas de flujo.....	108
4.7. Aspectos importantes en los sistemas RFB	109
Capítulo 5	112
5. Fundamentos de las membranas de intercambio catiónico (CEM) y de intercambio aniónico (AEM) por sus siglas en inglés.....	112
5.1. Fundamentos de las CEM.....	112
5.2. Fundamentos de las AEM.....	113
5.2.1. Categorías de las AEM	115
5.2.2. Membranas de intercambio iónico anfotérico.....	116
5.3. Materiales candidatos a la elaboración de las AEM.....	118
Conclusiones	122
Referencias	127
Apéndice.....	131

Índice de figuras

Introducción

Figura 1. Historial de consumo de energía a finales del siglo XX y principio del siglo XXI [2].2

Capítulo 1

Figura 2. Gráfico de análisis de emisión de CO₂ a nivel mundial en millones de toneladas [1].....9

Figura 3. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo redox [11].....12

Capítulo 2

Figura 4. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo con Vanadio [4].....24

Figura 5. Esquema de pilas modulares con electrolito estratégico. Componentes de un sistema RFB [11].....26

Figura 6. Esquema de las clasificaciones de las RFB [11].....28

Capítulo 3

Figura 7. Esquema de tipos de reacciones de electrodos en una RFB orgánica [9].38

Figura 8. Gráfico de potencial de celda (E) en función del tiempo (t) (ciclos de la celda de flujo Antraquinona – Benzoquinona) [9].51

Figura 9. Gráfico de potencial de celda (E) en función de la densidad de corriente (d) (Estado de carga de la celda de flujo Antraquinona – Benzoquinona) [9].....52

Figura 10. Gráfico de potencial de celda (E) en función del tiempo (t) (Comportamiento de potencial de celda en sistema basado en polímeros [viológeno – TEMPO]) [9].57

Figura 11. Gráfico de capacidad (c) y la eficiencia coulombica en función del número de ciclos (#) (sistema basado en polímeros [viológeno – TEMPO]) [9].	58
Figura 12. Gráfico de potencial (E), de capacidad de retención de descarga en función del número de ciclos (#) y del tiempo (t) (sistema basado en politiofeno) [9].	60
Figura 13. Gráfico de eficiencia de potencial (%), en función del número de ciclos (#) en una celda de flujo a un rango de densidad de corriente de 1 – 0.2 mA/cm² (sistema basado en politiofeno) [9].	61
Figura 14. Gráfico de potencial de celda (E), en función del tiempo (t) en una celda de flujo a una densidad de corriente de 1 mA/cm² (sistema Zn - TEMPO) [9, 17].	64
Figura 15. Gráfico de capacidad de carga – descarga (c) y de eficiencia coulombica, potencial y energética en función de la densidad de corriente (sistema Zn - TEMPO) [9].	65
Figura 16. Gráfico de carga y descarga de potencial (E) en función del tiempo (t) (sistema híbrido Cd - Cloranil) [19].	68
Figura 17. Voltamperograma del sistema híbrido Cd - Cloranil [19].	69
Figura 18. Gráfico de eficiencia coulombica y energética (%) en función del número de ciclos (#) (sistema híbrido Cd - Cloranil) [19].	70

Capítulo 4

Figura 19. Esquema de varias pilas alimentadas con electrolitos en paralelo [11].	73
Figura 20. Estructuras típicas utilizadas en las RFB [20].	77

Figura 21. Configuraciones de los electrodos en 2 dimensiones usadas en las RFB [20].	79
Figura 22. Diseño de campo de flujo cónico interdigitado en 3 dimensiones (a). Micrografías electrónicas de barrido (SEM) (b) [20].	80
Figura 23. Gráfico de la caída de presión en canales de flujo y sobre una pila (ΔP [bar]) en función de la velocidad de flujo lineal media (v [cm/s]) [11].	83
Figura 24. Esquema gráfico de opciones a considerar con respecto al diseño de una celda RFB [11].	84
Figura 25. Esquema gráfico de factores que afectan el rendimiento de una celda en una RFB [11].	86
Figura 26. Gráficos de km^*Ae en función de v (a), y en función de Re (b) para la estimación de km^*Ae [22].	92
Figura 27. Esquema del funcionamiento de los 3 modelos reactores, (a) paso simple, (b) recirculación por lote y (c) en cascada [11].	93
Figura 28. Esquema de las 3 etapas de escalamiento de una RFB [11].	103
Figura 29. Ajuste de una membrana de intercambio iónico a una celda con marco de polímero soldada por calor [11].	107

Capítulo 5

Figura 30. Estructuras catiónicas candidatas a la elaboración de las AEM [26].	116
Figura 31. Estructuras aniónicas y catiónicas introducidas por separado (a y b). Estructuras aniónicas y catiónicas introducidas de forma simultánea (c y d) [26].	117

Figura 32. Esquema de diversas membranas de intercambio aniónico [27].....118

Conclusiones

Figura 33. Esquema de aspectos a futuro para las próximas generaciones [28].120

Índice de tablas

Capítulo 3

Tabla 1. Compuestos orgánicos hidrogenados y deshidrogenados (Polioles lineales, acíclicos, heterocíclicos y aminoalcoholes), [9].	44
Tabla 2. Conductividad iónica de diferentes electrolitos de soporte y sales conductoras que se utilizan en sistemas no acuosos, obtenida de [9].	48
Tabla 3. Electrolitos acuosos con su pH que pueden ser usados con la sustancia quinoxalina para una RFB ácida, [15].	53

Capítulo 4

Tabla 4. Característica del reactor y del electrolito en una RFB filtro – prensa con 10 electrodos [11].	104
--	-----

Capítulo 5

Tabla 5. Codificaciones de las CEM Nafion [23].	113
Tabla 6. Materiales utilizados para la elaboración de las AEM [27].	120

Apéndice

Tabla A. Compuestos orgánicos candidatos a sistemas de RFB con electrolitos acuosos [9].	131
Tabla B. Compuestos orgánicos candidatos a sistemas de RFB con electrolitos no acuosos, [9].	134
Tabla C. Potencial estándar vs ESH de parejas redox inorgánicas a 25°C, [31, 32].	137
Tabla D. Propiedades de los derivados de compuestos orgánicos para un sistema de RFB en medio acuoso, [9, 33].	141

Tabla E. Potencial formal de pares orgánicos redox para un sistema de RFB en medio no acuoso basados en metales [34]...	143
Tabla F. Correlaciones de grupos adimensionales a considerar en el transporte de transferencia de masa [35, 36].....	144
Tabla G. Modelos matemáticos para el cálculo de eficiencia de potencial (η_V), carga y descarga (η_Q), energética (η_E) y de potencia (η_P) [29].....	147
Tabla H – 1. Lista de verificaciones para el diseño de sistemas electroquímicos (Celda y Diafragma) [36].....	148
Tabla H – 2. Lista de verificaciones para el diseño de sistemas electroquímicos (Ánodo y Cátodo) [36].....	149
Tabla I. Características operativas de diseño para los principales sistemas de almacenamiento de energía [4].....	150
Tabla J. Rendimiento y mejora de los principales sistemas de almacenamiento de energía [4].....	151
Tabla K. Costos de capital para recursos energéticos de los principales sistemas de almacenamiento de energía (\$ [=] dólares) [4].....	152

Resumen

El presente trabajo de tesis, se orienta a una investigación bibliográfica enfocada a baterías de flujo con elementos orgánicos. Se realiza un análisis de toda la información recabada para establecer el funcionamiento de las baterías de flujo, así como los fundamentos en los cuales se basa el tema de estudio.

A partir de la información analizada, se establecen los motivos por los cuales se pretende evitar el uso de energías fósiles o de efectos contaminantes, así como los beneficios hacia la humanidad que se tienen al usar energías limpias y recursos renovables.

Se presentan fundamentos importantes de electroquímica básica, así como las partes estructurales de una batería de flujo redox (RFB) por sus siglas en inglés, además se presentan las ventajas y desventajas de utilizar materiales orgánicos para la elaboración de las RFB con estos materiales, así como hacer el comparativo con las RFB elaboradas con elementos metálicos.

En cuanto a los compuestos orgánicos, se describen los compuestos más importantes para la elaboración de las RFB orgánicas, así como el comportamiento de cada compuesto orgánico en el funcionamiento de una RFB tanto en el electrodo negativo como en el electrodo positivo, teniendo en cuenta las ventajas y desventajas de utilizar un compuesto orgánico con respecto a otro.

Otro punto importante a considerar en este trabajo, es el aspecto de los criterios de diseño para la elaboración de una RFB, así como las características que deben tener las partes estructurales que conforman esta batería.

Por último, se hace un análisis acerca de los fundamentos de las membranas de intercambio iónico o separadores a utilizar en una RFB, con base a las propiedades de los electrolitos a procesar en una RFB.

Introducción

En el mundo, las energías de mayor uso y consumo cotidiano han sido energías que llegan a producir gases de efecto invernadero y emisiones contaminantes, las cuales han sido la causa de los cambios climáticos no solo de nuestro país, sino del resto del mundo, es decir, energías fósiles [1]. El uso de estas energías atrae consecuencias al medio ambiente, una de ellas, tal vez la principal, es la emisión de gases de combustión contaminantes, por ejemplo CO₂. La emisión de estos gases contaminantes produce lo que se conoce como fenómeno de efecto invernadero.

La figura 1, muestra el comportamiento del consumo de energía al paso del tiempo desde la década de los 70's hasta el año 2010, reflejando la siguiente información.

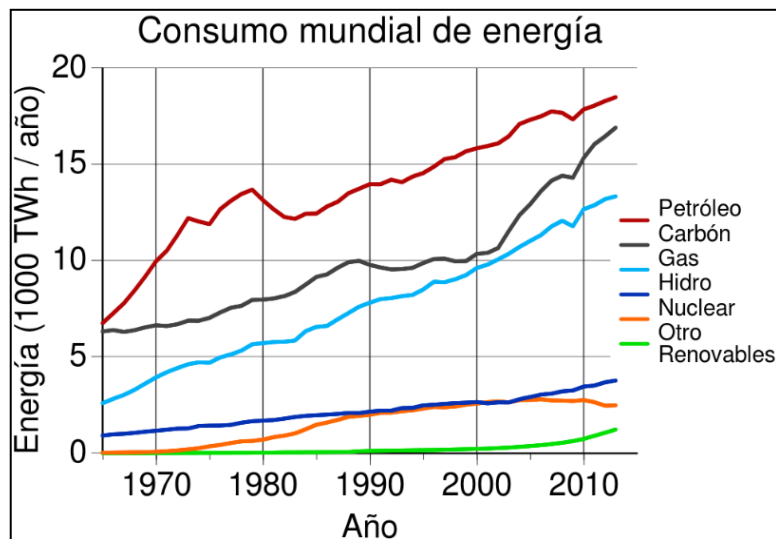


Figura 1. Historial de consumo de energía a finales del siglo XX y principio del siglo XXI [2].

En la actualidad, las principales economías del mundo se encuentran desarrollando tecnologías para reemplazar el uso de combustibles o recursos fósiles por recursos limpios y renovables como fuentes de energía [3].

Las principales fuentes limpias de energía para la producción de electricidad son la energía solar y la eólica. Sin embargo, para poder hacer un uso intensivo de las fuentes limpias de energía se requiere resolver algunos problemas. Uno de ellos, relacionado con la intermitencia y variabilidad de este tipo de fuentes, es el almacenamiento de energía.

Diversos métodos de almacenamiento de energía se han utilizado a nivel de investigación y a nivel de aplicación industrial, entre estos métodos se destacan los siguientes [4]:

1) **Almacenamiento de Energía Hidrobombada (PHES) por sus siglas en inglés:**

Es un sistema de almacenamiento que aparece en épocas de baja demanda, que consiste en bombear agua a un depósito de almacenamiento elevado [5]. Este tipo de almacenamiento es adecuado para ofrecer servicios de alta potencia a largo plazo, es decir para la gestión de energía, siendo capaz de asumir la carga en pocos segundos. Estos sistemas proporcionan una potencia bien definida por las tasas de energía extraída [5]. El problema de este tipo de almacenamiento es que solo se puede ubicar en regiones montañosas, por lo que las plantas de bombeo hidráulico pueden sufrir desperfectos a causa de sedimentaciones en los depósitos de agua formados a largo plazo. Debido a esto último y a problemas que afectan al medio ambiente, se ha limitando su uso en varios países [4].

2) **Energía almacenada en aire comprimido (CAES) por sus siglas en inglés:**

El almacenamiento de energía en aire comprimido se realiza en enormes cuevas subterráneas, este tipo de almacenamiento ofrece un servicio similar al almacenamiento de energía hidrobombada [4]. Este sistema puede ayudar a almacenar mejor la energía proveniente de parques eólicos, maximizando la capacidad de almacenamiento a la red eléctrica a un costo de operación mínimo. De esta forma, el sistema CAES maximiza los ingresos productivos por la venta de electricidad, llegando a ser un sistema de electricidad comercialmente competitivo [6].

- 3) **Almacenamiento de energía térmica (TES) por sus siglas en inglés:** El almacenamiento térmico se utiliza en torres de energía solar para retrasar el envío de energía a un turboalternador, así como su conversión de energía térmica a eléctrica [4]. Existen 3 sistemas de almacenamiento térmico que se han probado en plantas piloto, llevándose a cabo diseños de sistemas comerciales teóricos, los cuales son [7]: Sistema en medio sólido, sistemas de sales fundidas y el sistema por cambio de fase. Dichos sistemas son diferentes por su tamaño; por lo tanto, la evaluación de impacto ambiental se realiza por kg de material de almacenamiento y por kWh almacenado [7].

- 4) **Almacenamiento de energía de movimiento con rotores (FES) por sus siglas en inglés:** Estos sistemas, son capaces de dar una respuesta rápida con respecto a los ciclos de carga y descarga de energía, debido a que estos ciclos se llevan a cabo en cortos periodos de tiempo, ocasionando que su eficiencia sea corta por los efectos de fricción en los cojinetes electromagnéticos [4].

- 5) **Almacenamiento de energía en superconductores magnéticos (SMES) por sus siglas en inglés:** Los superconductores requieren un ambiente criogénico, es decir, un sistema de enfriamiento, se utilizan principalmente para producir campos magnéticos en equipos de resonancia magnética y para dispositivos utilizados a nivel laboratorio [4]. En cuanto sus aplicaciones de red, las SMES, son adecuadas para realizar operaciones rápidas y ofrecer servicios de energía de gran calidad. Sin embargo, estos sistemas se están diseñando para compensar la caída de energía, así como la calidad de la misma, cuyo fin es garantizar que la potencia máxima emitida por este tipo de almacenamiento se encuentre en el rango de 10 MW a 1000 MW, esperando que el diseño de estos sistemas estén listos para la década del 2030 – 2040 [4].

- 6) **Uso de capacitores eléctricos de doble capa (EDLC) por sus siglas en inglés:** Los capacitores eléctricos de doble capa, son utilizados como almacenadores de energía auxiliares, permitiendo ayudar a otras fuentes de alimentación a hacer

frente a los requisitos de sobretensión o sobrecarga de energía, generalmente esto se aplica en el sector automotriz en vehículos eléctricos / híbridos [4].

7) Almacenamiento de energía electroquímica (ECES) por sus siglas en inglés:

Este sistema de almacenamiento, es la solución para ayudar a los generadores intermitentes de energía renovable. También puede ayudar a los generadores de energía electroquímica usadas a corto, mediano y largo plazo, debido a la versatilidad de su sitio modular, permitiendo una amplia capacidad de carga, así como puede llegar a tener una facilidad de operación y una estructura estática [4].

Esta última categoría, se ha mostrado en una gran cantidad de estudios publicados, siendo una de las mejores opciones para solucionar los problemas de generación variable de energía que puede ser utilizada en diferentes escalas de tiempo; una escala es de segundos (s) a minutos (min), para resolver problemas de inestabilidad o variaciones de potencia, y de horas (h) para resolver problemas de horarios de captación y demanda de energía.

Dentro de las ECES, una solución viable y prometedora, es mediante el uso de baterías de flujo redox. Las baterías de flujo redox (RFB), son dispositivos recargables que almacenan energía de forma reversible por medio de soluciones de pares redox mediante el uso de reactores electroquímicos.

En la actualidad, se comercializan baterías de flujo redox elaboradas con vanadio V, ya que este elemento ha sido el más estudiado por décadas, convirtiéndose en un sistema generalizado para su uso cotidiano [8]. El problema principal de la elaboración de las RFB utilizando V, es que el costo de capital es de 300 a 800 dólares el KWh aproximadamente [9]. Un costo demasiado elevado para su uso generalizado a gran escala.

Es por ello que la elaboración de baterías orgánicas de flujo redox, representan una mejora considerable en los aspectos sociales, ambientales y económicos, ya que los materiales orgánicos que pueden ser usados para el almacenamiento de carga, son sostenibles y de bajo costo que pueden ser obtenidos por procesos petroquímicos o fuentes renovables, esto puede

representar una ventaja de costo significativa con respecto a los materiales de carga a base de metal.

Objetivos

Objetivo general

- ❖ Llevar a cabo una revisión bibliográfica actualizada sobre los principales adelantos en baterías de flujo redox (RFB) con compuestos orgánicos, enfocándose en las ventajas competitivas de cada uno de estos compuestos, con el fin de dirigir investigaciones futuras destinadas a desarrollar y/o diseñar baterías de flujo redox eficientes y de bajo costo.

Objetivos particulares

- 1) Conocer el funcionamiento de una celda electroquímica y/o una batería de flujo redox (RFB) con materiales orgánicos.

- 2) Indicar las ventajas y desventajas de utilizar materiales orgánicos para la elaboración de una batería de flujo redox (RFB).

- 3) Establecer los criterios de Ingeniería Electroquímica más importantes para el diseño y construcción de una RFB.

Capítulo 1

1. Conceptos generales de energías limpias y renovables, fundamentos de electroquímica

1.1. Energías limpias

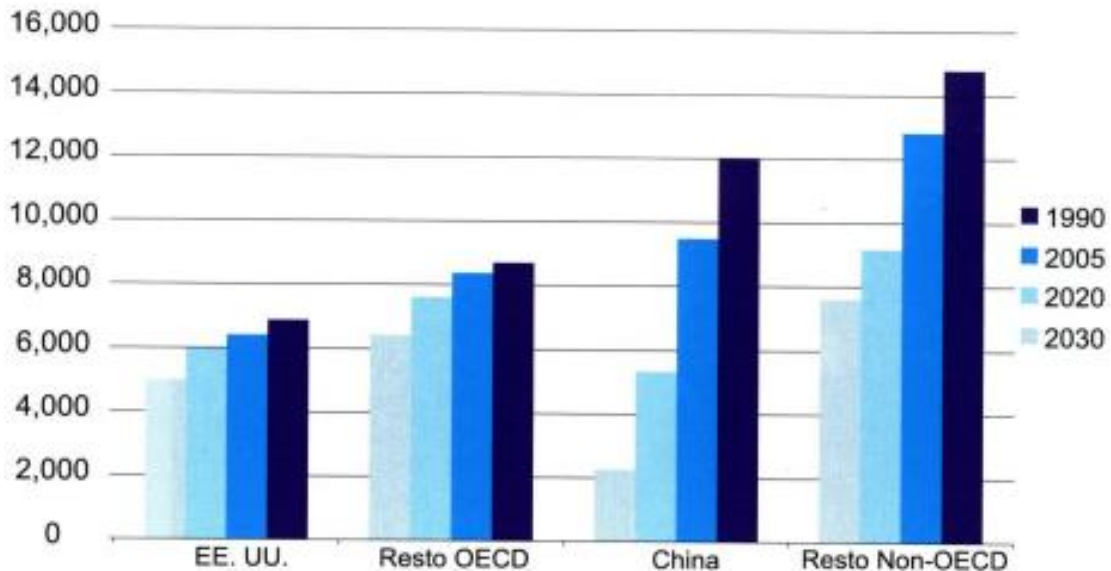
La raza humana futura, estará determinada en gran parte de la vida cotidiana en saber cómo resolver la tensión que existe entre el uso de energía a nivel mundial, la preservación del medio ambiente y el crecimiento económico. Esta tensión se produce por el uso de combustibles fósiles, ya que estos contribuyen al deterioro del medio ambiente. Por lo tanto se han realizado estudios a nivel mundial acerca de este fenómeno, no solamente en años anteriores, sino también en la actualidad. La producción de energía limpia, renovable y segura, económicamente accesible puede ser parte de la solución al problema del deterioro al medio ambiente que cada vez se incrementa más.

En la actualidad, la necesidad de disponer de energía abundante y económica de fuentes limpias ejerce una presión para el desarrollo de tecnologías para reemplazar el uso de combustibles fósiles por recursos limpios y renovables como fuentes de energía. Debido a esto, se podrá asistir a una revolución tecnológica en el campo de la energía, con cambios tecnológicos acelerados, beneficiando a la mayoría de los países, negocios y consumidores de energía.

Las consecuencias que ocurren al usar energías fósiles son diversas, una de ellas, tal vez la principal, es el fenómeno denominado efecto invernadero. Este fenómeno, se produce básicamente como consecuencia de la emisión de gases de combustión contaminantes, por ejemplo CO₂. Dicha emisión ocurre por el uso de combustibles fósiles, tales como el petróleo, el carbón, gas natural, gas licuado de petróleo, negro de humo, entre otros combustibles. La energía empleada en el mundo es principalmente de origen fósil, distribuyéndose de la siguiente forma [\[1\]](#):

- Petróleo (34.4%)
- Carbón (26%)
- Gas natural (20.5%)
- Otras formas de energía (19.1%)

La figura 2 muestra un gráfico de la emisión de CO₂ a nivel mundial en millones de toneladas desde la década de los 90, pasando por el tiempo actual, e incluso realizando una proyección a tiempos futuros [1].



OECD: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico.

Figura 2. Gráfico de análisis de emisión de CO₂ a nivel mundial en millones de toneladas [1].

Para reducir el problema de la producción de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera a nivel mundial, es altamente recomendable utilizar una economía basada en energía limpia, cuyo objetivo es prevenir los efectos catastróficos del cambio climático y garantizar la viabilidad de la sociedad, para ello se requiere una acción inmediata y determinada. Esta recomendación incluye acciones a corto plazo como el uso eficiente de los recursos existentes y el mayor uso de recursos renovables; y a largo plazo, inversiones en el

desarrollo de tecnologías limpias, tecnologías de secuestro del carbono y estrategias de desarrollo sostenible.

1.2. Energías renovables

Las energías renovables, son las principales fuentes de energía limpia en el mundo, ya que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana, esto es siempre y cuando se respeten los ciclos naturales de la tierra [2].

El sol es el origen de todas las energías renovables, debido a que su calor provoca en la tierra las diferencias de presión que dan origen a los vientos (energía eólica). El sol ordena al ciclo del agua, de forma tal que causa la evaporación de este líquido vital dando como resultado la formación de las nubes, y por lo tanto las lluvias, esto quiere decir que el sol procede a otro tipo de energía renovable con el agua (energía hidráulica). De igual forma las plantas requieren del sol para la realización de la fotosíntesis, vivir y crecer. La materia vegetal es la biomasa. Por último, la energía solar se aprovecha directamente por medio de su forma térmica transfiriendo el calor de un cuerpo a otro y la fotovoltaica, se obtiene con ayuda de paneles solares. Otras fuentes de energía se mencionan a continuación [2].

Las energías renovables son prácticamente inagotables. La radiación solar para producir calor y/o electricidad es una de las formas más útiles, debido a que no hay disminución de energía emitida por el sol a la tierra [2].

La energía eólica, conocida como la energía del viento, tiene su campo de aplicación en los aerogeneradores, ya que estos extraen la fuerza de los vientos y la convierte en electricidad, es decir, nunca trastocaría el equilibrio térmico del planeta [2].

La biomasa es el primer recurso biológico utilizado por el hombre. El uso de la biomasa puede ser benéfico para la humanidad, pero a su vez si se usa en exceso puede atraer consecuencias, un ejemplo de ello usar la biomasa como leña, provoca una degradación rápida de los ecosistemas naturales. Aun así, en muchos países realizan la explotación de las

masas vegetales por encima de sus posibilidades productivas, provocando problemas de erosión y desertización [2].

La energía geotérmica se genera por el calor de la tierra y se utiliza en una variedad de aplicaciones, si bien este tipo de energía no se ha extendido como se debe, al lograr tener éxito en su extensión, podría ofrecer una gran potencia en ciertas áreas geográficas en las que se localizan reservorios geotérmicos [2].

El uso de todos estos tipos de energías renovables, beneficiaría a toda la humanidad y al medio ambiente, debido a que son recursos prácticamente inagotables que pueden ser usados de forma adecuada para un beneficio propio.

1.3. Baterías de flujo

Para poder hacer un uso intensivo de las fuentes limpias de energía se requiere resolver algunos problemas. Uno de ellos, relacionado con la intermitencia y variabilidad de este tipo de fuentes, es decir, el almacenamiento de energía. Existen diferentes tecnologías de almacenamiento de energía, una de ellas es mediante el uso de baterías.

Muchos tipos de batería de flujo se han comercializado en el mercado y representan una importancia práctica en la aplicación de la electroquímica.

Una batería de flujo, es una batería recargable, donde el electrolito fluye a través de la celda electroquímica que convierte la energía eléctrica en energía química y viceversa [10].

Una de las baterías más prometedoras en la industria y quizá también en aplicaciones cotidianas es la batería de flujo redox. Estas baterías se recargan rápidamente sustituyendo el electrolito o revertiendo la reacción redox [10].

La figura 3, muestra un sistema RFB de una celda dividida, con una recirculación de electrolitos a tanque de retención y controles eléctricos.

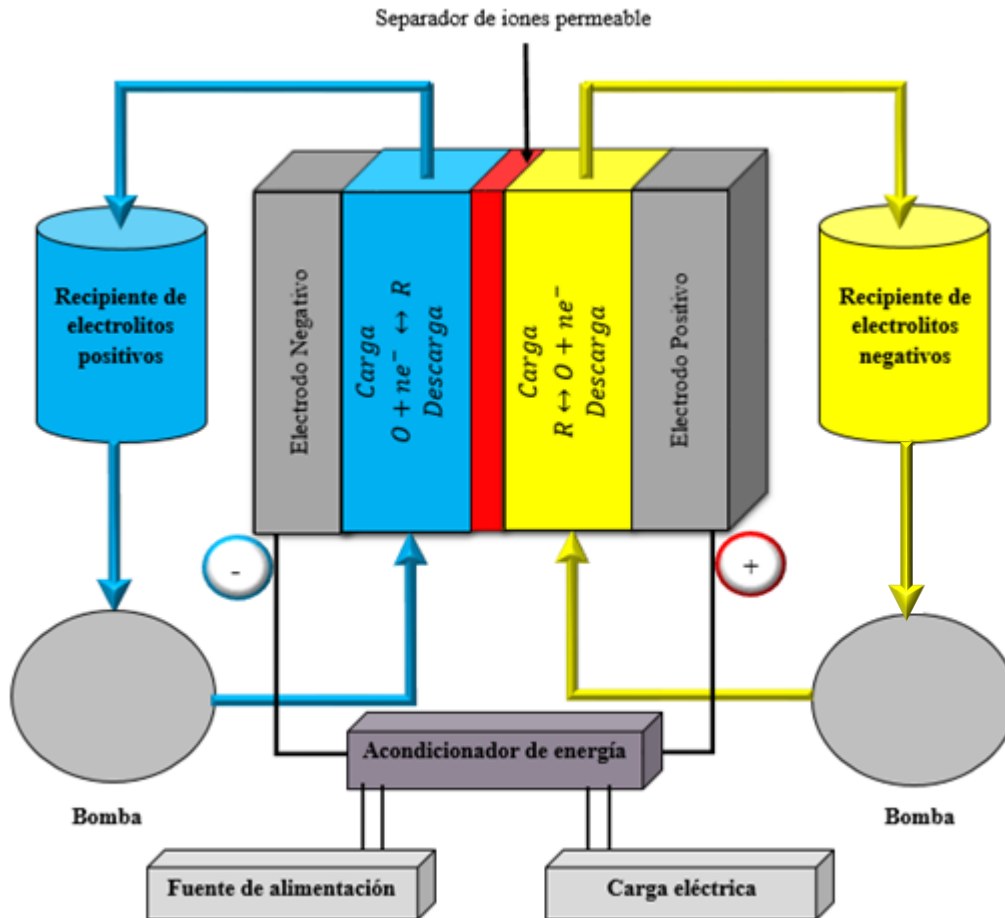


Figura 3. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo redox [11].

El sistema mostrado contiene un separador (color rojo), que permite la transferencia iónica entre los electrodos de cada semicelda e impide la mezcla de electrolitos positivos y negativos, a este separador se le conoce como membrana de intercambio iónico (IEM) por sus siglas en inglés.

Las bombas situadas en la parte inferior izquierda y derecha respectivamente, se utilizan para hacer circular los electrolitos entre la pila y los dispositivos externos.

En la imagen se muestran 2 recipientes, uno con un electrolito negativo (color azul), y otro recipiente con un electrolito positivo (color amarillo).

En la semicelda azul ocurre la reducción, es decir, la ganancia de electrones aumentando sus cargas negativas. La reacción electroquímica es:



Donde:

R= Reductor.

O= Oxidante.

ne^{-} = número de electrones intercambiados.

En la semicelda amarilla ocurre la oxidación, es decir, la pérdida de electrones de un grupo de átomos, cuyo fin es aumentar las cargas positivas. La reacción electroquímica es:



En algunos casos de baterías de flujo redox (RFB), las 2 parejas redox se disuelven en el mismo electrolito, requiriendo solo un recipiente y ningún separador.

Durante la carga, la electricidad se utiliza para impulsar las reacciones redox no espontáneas de las especies disueltas, almacenando de manera efectiva y/o eficaz la energía en los electrolitos. Durante la descarga, las reacciones ocurren de manera espontánea, es decir en sentido contrario a la carga, dando como resultado la liberación de la energía eléctrica.

1.4. Celdas electroquímicas

Uno de los conceptos más importantes en el área de la electroquímica, es el concepto de celdas electroquímicas.

Una celda electroquímica puede ser creada colocando electrodos metálicos en un electrolito, en donde una reacción química usa o genera corriente eléctrica.

Las celdas que generan corriente eléctrica también son conocidas como celdas voltaicas o celdas galvánicas. Comúnmente las baterías de flujo pueden contener una o más celdas electroquímicas [\[10\]](#).

Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de generar energía eléctrica por medio de reacciones químicas. A su vez este dispositivo puede utilizar la energía eléctrica para llevar a cabo las reacciones químicas. La celda, está constituida de dos celdas, cada celda consta de un electrodo y un electrolito. Las 2 celdas pueden usar el mismo electrolito o un electrolito diferente [\[10\]](#).

Las celdas electroquímicas son de 2 tipos las cuales son [\[10\]](#):

- **Celdas galvánicas:** Transforma una reacción química espontánea en una corriente eléctrica como las pilas y baterías.

Una celda galvánica consta de 2 semiceldas conectadas eléctricamente mediante un conductor metálico, y también mediante un puente salino. Cada semicelda consta de un electrodo y un electrolito. Las 2 semiceldas pueden utilizar el mismo electrolito o pueden utilizar electrolitos diferentes. Las reacciones químicas en la celda pueden involucrar al electrolito, a los electrodos o a una sustancia externa como ocurre en las pilas de combustible, ya que pueden utilizar el H₂ en estado gaseoso como reactivo.

Las celdas galvánicas se clasifican en dos grandes categorías:

- ❖ **Celdas galvánicas primarias:** Transforman la energía química en energía eléctrica de forma irreversible. Cuando se agota la cantidad de reactivos presentes en la pila, la energía no puede ser fácilmente restaurada o devuelta a la celda electroquímica por medios eléctricos, es decir, estas pilas no son recargables, puesto que solamente pueden ser ocupadas una vez.
- ❖ **Celdas galvánicas secundarias:** Se pueden revertir sus reacciones químicas mediante el suministro de energía eléctrica a la celda, hasta su restablecimiento de su composición original, es decir, las pilas que ocupan este tipo de celdas pueden ser recargadas.
- **Celdas electrolíticas:** Transforman la energía eléctrica en una reacción química de oxidación – reducción (redox), estas reacciones no se llevan a cabo de forma espontánea. En algunas reacciones se descompone una sustancia química por lo que este proceso recibe el nombre de electrólisis.

En la celda electrolítica, los 2 electrodos no necesitan estar separados, por lo que solo hay un recipiente para poder llevar a cabo un proceso electroquímico.

1.5. El potencial de una celda

En una reacción electroquímica, cada celda tiene un potencial estándar característico. Algunas sustancias que se llegan a ocupar tienen diferente potencial estándar o diferencia de potencial reportado en la literatura.

El potencial de una celda unitaria en equilibrio, viene dado por la diferencia entre el potencial estándar de la reacción catódica y aniónica, como se muestra en la siguiente expresión matemática [11]:

$$E_{cell}^e = E_c^e - E_a^e \quad (1.5.1)$$

Donde:

E_{cell}^e : Potencial de celda en estado de equilibrio [V].

E_c^e : Potencial de reacción catódica en estado de equilibrio [V].

E_a^e : Potencial de reacción anódica en estado de equilibrio [V].

Este concepto se determina a partir de la termodinámica de la reacción, relacionando este concepto con el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG_{cell}) o la máxima energía termodinámica disponible en una celda. La E_c^e y la E_a^e en un sistema ideal reversible, se pueden obtener por medio de la expresión de Nernst en términos de concentración de cada especie.

La expresión de Nernst es:

$$E_e = E_e^o + \frac{2.3RT}{zF} \log \left(\frac{[OX]}{[RED]} \right) \quad (1.5.2)$$

Donde:

E_e : Potencial en estado de equilibrio de la especie anódica o catódica [V].

E_e^o : Potencial estándar de referencia en estado de equilibrio [V].

R : Constante general de los gases [8.314 J/Kmol].

T : Temperatura absoluta [K].

F : Constante de Faraday [96486 C/mol].

Z : Número de electrones de la reacción anódica o catódica [adimensional].

$[OX]$: Concentración del agente oxidante [M].

$[RED]$: Concentración del agente reductor [M].

En realidad el potencial de celda no está totalmente en condiciones de equilibrio, ya que hay pérdidas potenciales incluyendo el sobrepotencial en cada electrodo y las pérdidas óhmicas en los electrolitos, en la membrana separadora de iones y en el material de los electrodos [11].

Por lo tanto, el potencial de celda se determina por medio de la siguiente expresión:

$$E_{cell} = E_{cell}^e - \Sigma|\eta| - \Sigma|I|R \quad (1.5.3)$$

Donde:

$\Sigma|\eta|$: Sobrepotencial total en la celda [V].

$\Sigma|I|R$: La pérdida óhmica total [V].

El sobrepotencial total en la celda y la pérdida óhmica total son determinados por las siguientes expresiones [11]:

$$\Sigma|\eta| = |\eta_{act}^c| + |\eta_{act}^a| + |\eta_{conc}^c| + |\eta_{conc}^a| \quad (1.5.4)$$

Donde:

$|\eta_{act}|$: Sobrepotencial de activación de la reacción catódica (c) y anódica (a). [V].

$|\eta_{conc}|$: Sobrepotencial de concentración catódico (c) y anódico (a). [V].

El sobrepotencial de activación (η_{act}), es el voltaje adicional que está por encima del valor de equilibrio que debe agregarse para que la reacción pueda llevarse a cabo el cual puede ser minimizado por catalizadores y temperaturas altas [11].

El sobrepotencial de concentración (η_{conc}), es el voltaje adicional ocasionado por la diferencia de concentración del electrolito en el seno del líquido y la interfase con el electrodo debido al transporte de masa, donde los regímenes de flujo que favorecen la transferencia de masa mitigan la polarización de concentración en los electrodos [11].

$$\Sigma |I|R = IR_{cat} + IR_{anol} + IR_{sep} + IR_{circ}^c + IR_{circ}^a \quad (1.5.5)$$

Donde:

I : Intensidad de corriente [A].

R : Resistencia óhmica [ohm (Ω)].

IR_{cat} : Pérdida óhmica en el comportamiento catódico [V].

IR_{anol} : Pérdida óhmica en el comportamiento anódico [V].

IR_{sep} : Pérdida óhmica en el separador o en la membrana [V].

IR_{circ}^c : Pérdida óhmica en el cátodo [V].

IR_{circ}^a : Pérdida óhmica en el ánodo [V].

Con respecto a la pérdida óhmica del sistema, esta misma no debe subestimarse en la RFB, esto es debido a las especificaciones de cada parte que componen la celda, es decir, el número, espesor y resistividad eléctrica de los separadores, electrodos bipolares, las interfases entre electrodos, placas y alimentadores/colectores de corriente, hacen que la pérdida óhmica sea más importante en una RFB que en una batería estática [\[11\]](#).

Capítulo 2

2. Baterías de flujo redox RFB

2.1. Antecedentes

El concepto de una batería de flujo redox (RFB), empezó a definirse en el año de 1949 como una patente de W. Kangro, seguido de una publicación realizada en 1955 por A. M. Posner. Se hicieron sugerencias acerca del principio de las RFB, hasta el año de 1984 en Renard's, dicho principio dirigido hacia una batería de cloro – cromo, ya que el par $\text{Cl}^-/\text{Cr}^{3+}$, fue el primero con el que se realizaron los diseños de las primeras baterías de flujo con una eficiencia considerablemente alta. Sin embargo, el Cr, es un elemento contaminante al medio ambiente, por lo que se hicieron investigaciones con otros elementos menos contaminantes y sobretodo de menor costo. [\[11\]](#).

Para el año de 1966, se probaron por primera vez las RFB, híbridas de Zn – aire, con un electrolito líquido. Los desarrollos modernos de las RFB, fueron motivados por científicos de Estados Unidos, sobre posibles fuentes de energía para vuelos espaciales, dichos desarrollos fueron llevados a cabo por la administración nacional aeronáutica y del espacio (NASA), esto ocurrido en los años de 1970 [\[11\]](#).

En el año de 1974 se llevó a cabo la publicación de la introducción de la batería Fe – Cr, siendo este desarrollado por L. H. Thaller [\[11\]](#).

Con el transcurso del tiempo, se han realizado investigaciones con respecto a otras parejas redox, por ejemplo: $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. La NASA ha sido uno de los grupos fundadores a la investigación de parejas, por ejemplo ha sido fundador en investigaciones de ingeniería para las baterías de flujo redox [\[11\]](#).

La investigación de ingeniería se basa mucho en configuración de corrientes, distribuciones de flujo, especificaciones de bombas y/o equipos que componen una batería de flujo, así como también en el análisis costo beneficio para su diseño.

Otras parejas redox de estudio son [\[11\]](#):

- Zn – Cl en 1974 estudiadas por P. Carr, P.C. Symons y D.J. Aller.
- Zn – air en 1977 estudiadas por A.J. Appleby, J. Jacquelin y J.P. Pompon.
- Zn – Br en 1977 estudiadas por H.S. Lim, A.M. Lackner y R.C. Knechtli.
- Zn – $\text{Fe}[\text{CN}_6]^{4-}$ en 1979 estudiadas por G.B. Adams, Lockheed Missiles y Space Company.
- Todo el Fe en 1981 estudiado por L.W. Hruska y R.F. Savinell.
- Todo el V en 1985 estudiado por M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick y R. Robins.

Estas investigaciones se han desarrollado por años con los pares redox mencionados y otros más que se están investigando, pero debido a las características de estas parejas redox, no se puede realizar una batería de flujo redox adecuada debido a que los iones metálicos como el Fe y Zn, que no son iones metálicos tan eficientes como el V [\[11\]](#).

El problema de esta investigación es que el V es un elemento metálico caro, tal es así que esto es un impedimento para la realización de una batería de flujo con el par redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.

Como el V es un elemento caro, hoy en día se planea trabajar con energías limpias utilizando pares redox de menor costo y poco contaminantes.

2.2. Estudio acerca del elemento Vanadio (V)

El Vanadio es el elemento número 23 de la tabla periódica, con un peso molecular de 50.942 g/mol. El Vanadio se encuentra en varios lugares, principalmente en minerales diferentes, por ejemplo en la patronita (VS_4), en vanadinita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) y la carnonita ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Incluso se puede encontrar en las algas, plantas, invertebrados, peces y muchas otras especies más.

Este elemento metálico se utilizó inicialmente para las aleaciones de Fe y Acero al carbón e inoxidable. Fue utilizado también en la industria química para la elaboración de catalizadores de oxidación, en la industria metalúrgica para extraer el vanadio y usarlo como

un elemento de aleación en los materiales elaborados con Fe, La adición de V sirve para evitar la oxidación de dichos materiales de Fe y en los materiales cerámicos como agentes colorantes.

En cuanto al almacenamiento de energía, el Vanadio es el elemento más estudiado por décadas, ya que al implementarse en una batería de flujo redox, se convierte en un sistema generalizado para su uso cotidiano. La batería utiliza iones de Vanadio en ambos lados del separador de iones, facilitando el problema de la mezcla cruzada de los electrolitos, haciendo que la vida de la batería sea mayor.

La primera demostración al emplear una batería de flujo con Vanadio, fue llevada a cabo en la Universidad de Nueva Gales del Sur, ubicada en Sidney, Australia, realizado por Skyllas – Kazakos, quienes registraron y patentaron esta batería en el año de 1986 [\[11\]](#).

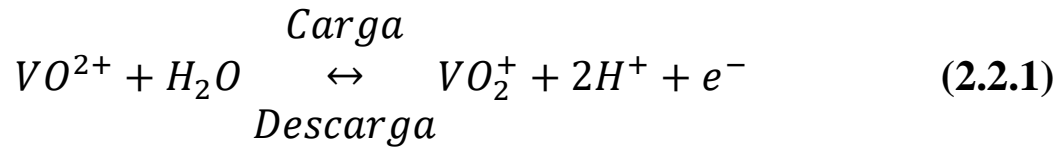
Al principio se llegó a tener interés en el Vanadio, debido a las propiedades que tiene este elemento, y por la vida útil que se le puede dar a una batería con dicho elemento.

El desarrollo se vio forzado por los programas de minería, con el fin de destinar a catapultar a Estados Unidos a una posición de liderazgo entre productores de Vanadio en el mundo [\[11\]](#).

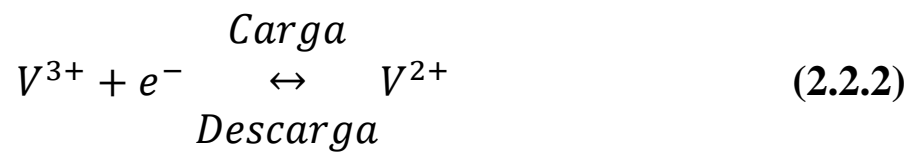
Posteriormente, se desarrolló una nueva tecnología en Japón para obtener Vanadio como subproducto a partir de las refinerías del petróleo crudo y del hollín de compuestos pesados. Esta misma tecnología atrajo la atención de los científicos japoneses, llevándose a cabo la explotación del vanadio en el año de 1989.

A continuación, se muestran las ecuaciones electroquímicas acerca del Vanadio tanto en el electrodo positivo como en el electrodo negativo:

- Electrodo positivo:



- Electrodo negativo:



En el electrodo positivo, el Vanadio tetravalente en forma de VO^{2+} , se oxida a Vanadio pentavalente en forma de VO_2^+ , mientras que en el electrodo negativo el Vanadio trivalente V^{3+} se reduce a Vanadio bivalente V^{2+} .

En la celda completa, el movimiento de los iones H^+ , se toma en cuenta, ya que estos iones presentan movimiento a través de la membrana de separación de iones cuyo fin es la neutralidad eléctrica de los electrolitos.

A continuación se presenta la figura 4, donde se explica el funcionamiento de una batería de Vanadio.

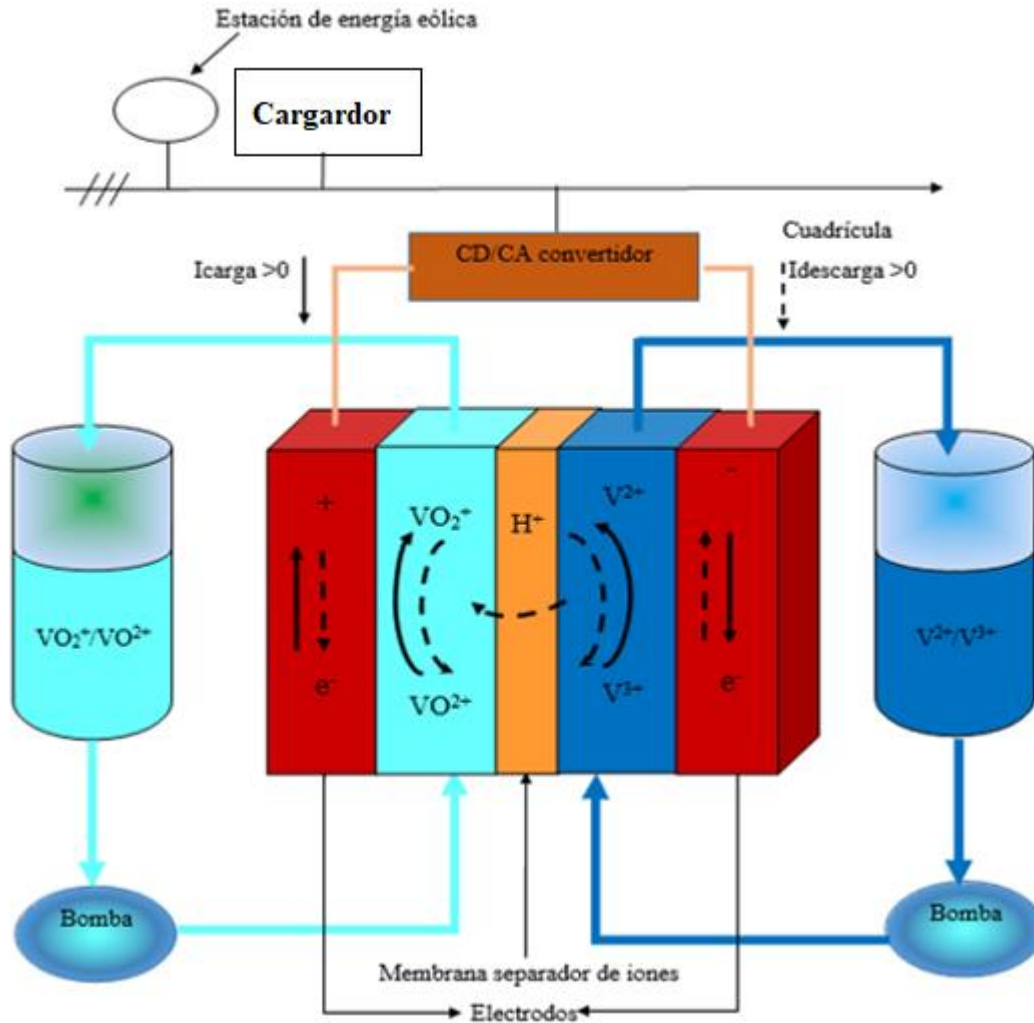


Figura 4. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo con Vanadio [4].

2.3. Componentes de un sistema RFB

El sistema RFB, es un sistema basado en los fundamentos de la electroquímica, ya que su unidad principal es la celda de flujo electroquímica. Normalmente la celda de flujo está dividida por una membrana de iones en dos medias celdas alimentadas por sus electrolitos correspondientes.

El sistema RFB está constituido por una serie de celdas individuales, las cuales se acumulan para crear pilas bipolares, conocidas como módulos básicos de las RFB.

La diferencia de potencial desarrollada en cada pila es la suma de las celdas individuales que la constituyen. A su vez, las pilas están dispuestas en bancos o matrices, que se alimentan con electrolitos circulando desde sus depósitos mediante bombas centrífugas, y conectado eléctricamente al convertidor de potencia y al sistema de control.

Estos sistemas son grandes conjuntos de módulos diseñados para la producción, así como el acoplamiento de otras tecnologías dedicadas al almacenamiento/generación de energía para aumentar el tiempo de respuesta y la capacidad de la energía, lográndose esto por medio de turbinas de gas o tomando como buena fuente de energía una planta hidroeléctrica.

Los principales componentes de un sistema de almacenamiento de energía RFB son [\[11\]](#):

- **Flujo y almacenamiento de electrolitos:** Este componente consiste de un sistema con tuberías y bombas, acompañados de un intercambiador de calor, válvulas de conmutación, actuadores de válvulas y tanques electrolíticos.
- **Conexiones eléctricas y conversión de potencia:** Consiste en un conjunto de circuitos eléctricos con potencia electrónica, un acondicionador de potencia, rectificador de CA / CD, (Corriente alterna/ Corriente directa), transformador, disyuntor que cede el paso de CA, un sistema de enfriamiento, entre otros componentes que acompañan a este conjunto.
- **Control y monitorización:** Consiste en un conjunto de sensores para electrolitos. Controles e instrumentación requerida para la medición de caudal (Q), Temperatura (T), pH, liberación de gas, entre otras variables más que se puedan medir en este componente, a través de un sistema de control y un software.

La figura 5 muestra, las partes específicas de un sistema RFB.

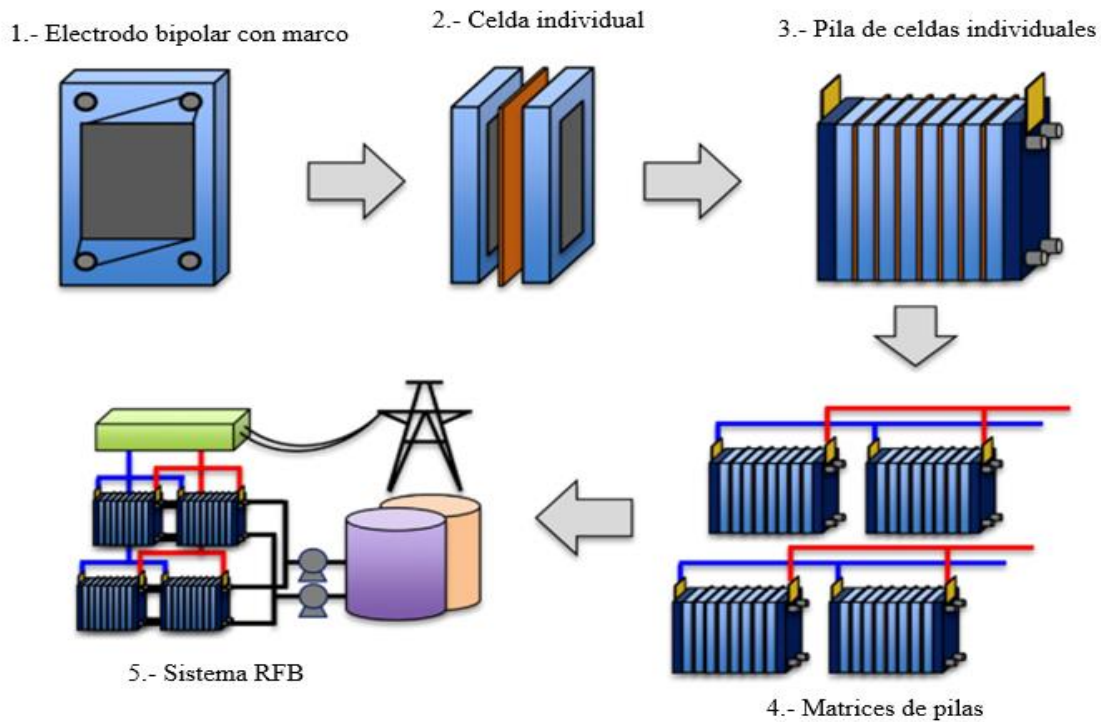


Figura 5. Esquema de pilas modulares con electrolito estratégico. Componentes de un sistema RFB [11].

2.4. Clasificación de las RFB

La clasificación de las RFB, se basa en las fases de electrodo y electrolito.

A continuación se muestran 3 tipos principales de las RFB [11].

- **Los clásicos o verdaderos RFB:** En estas RFB, no se produce cambio de fase en los electrodos; todas las especies electroactivas permanecen solubles. Los electrodos de estas baterías son inertes, pero estos mismos deben tener efectividad en las superficies electrocatalíticas. La energía es almacenada solo en los electrolitos. Principalmente, los problemas comunes con estas RFB son;

reacciones electroquímicas de cinética muy lenta e inestabilidad entre los reactivos.

- **RFB híbridos de tipo 1:** En este tipo de RFB, una de las reacciones llevadas a cabo dentro de la batería implica un cambio de fase, de modo que algunas especies electroactivas permanecen en fase sólida, líquida o gaseosa. Si su electrodeposición tiene lugar en un electrodo, entonces el volumen de las celdas limita la capacidad de almacenamiento. En sistemas híbridos con deposición de metales con descarga lenta, se puede tener lugar a una electrodeposición por corrosión. También es difícil lograr depósitos de forma compacta durante condiciones controladas de transporte mixto o masivo. Esta categoría incluye RFB con combustible, lo cual puede sufrir una difusión de líquido en la celda, y en la membrana que contiene gas de bloqueo.
- **RFB híbridos de tipo 2:** Ocurren cambios de fase en ambos electrodos de la celda. Ambas reacciones implican cambios de fase en la superficie de los electrodos durante la carga y/o descarga de los mismos, como ejemplo se pueden tomar en cuenta las celdas de plomo (Pb), donde el movimiento de los iones plomo en una solución ácida son de forma reversible, pasando de Pb en solución con H_2SO_4 a PbO_2 , liberando así 4 iones H^+ , esto ocurre en el electrodo positivo. Para el electrodo negativo, los iones plomo se reducen, llegando a pasar de Pb^{2+} a Pb^0 , conocido como Pb metálico. La energía se almacena como depósitos en los 2 electrodos, y el volumen entre los electrodos limita la capacidad de los mismos.

Posteriormente se muestra un esquema de las clasificaciones de las RFB para mayor entendimiento al lector.

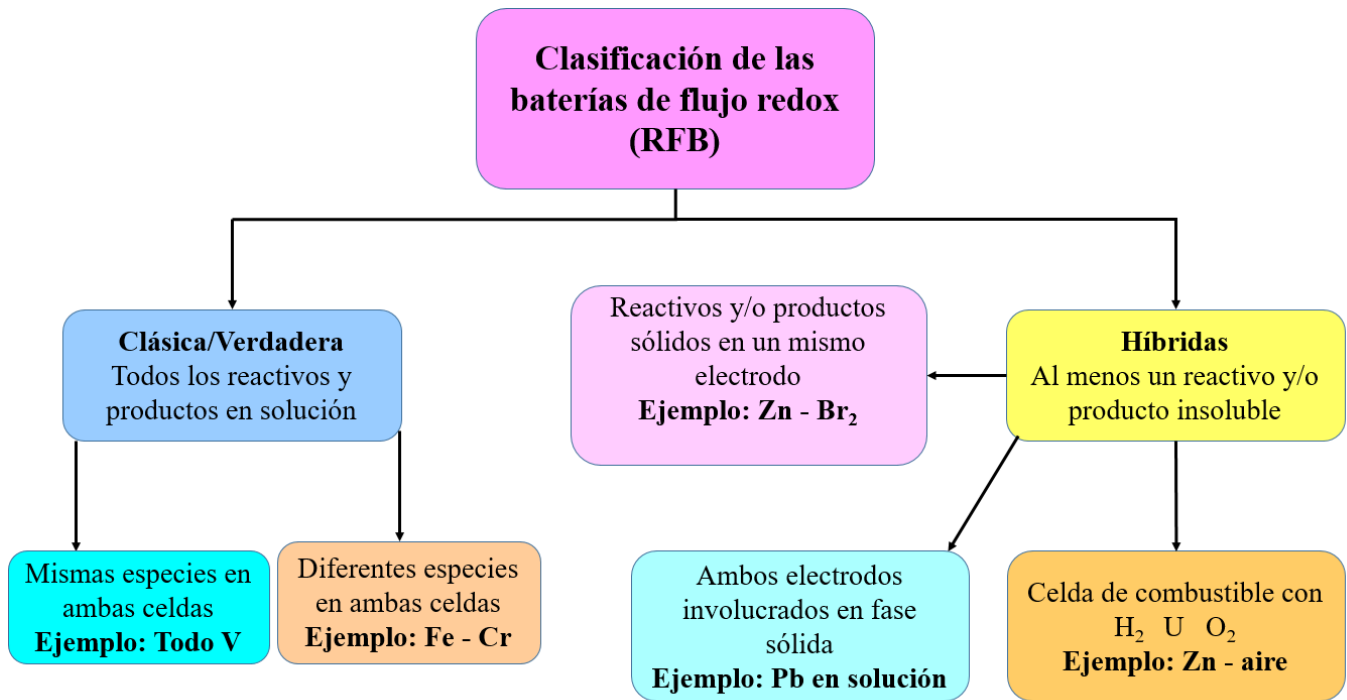


Figura 6. Esquema de las clasificaciones de las RFB [11].

Otra forma de clasificar a los sistemas (RFB), es con base a las características del diseño de una celda electroquímica, por ejemplo [11]:

- **Celda dividida:** Con una membrana de intercambio iónico o un separador microporoso.
- **Celda no dividida:** Sin membrana.
- **Celda con colectores de electrolitos:** De forma interna o externa.
- **Celda con electrodo estructurado:** Plano (2D) o poroso (3D).
- **Celdas con conexiones eléctricas:** Monopolar y/o bipolar.

- **Celdas con electrolitos:** Acuosos y/o no acuosos.
- **Celdas con electrolitos de una fase o dos fases:** Gas dispersado en líquido, suspensiones y electrolitos de lechos.

2.5. Características ideales de las RFB

Cualquier RFB de alto rendimiento, debe contener estas características principales [\[11\]](#):

- **Celda de alta potencia:** El potencial está relacionado con la capacidad de almacenamiento de energía, esto se logra mediante una gran diferencia de potencial entre las reacciones que se llevan a cabo en cada electrodo y la minimización de sobrepotenciales y pérdidas óhmicas.
- **Altos valores de corriente en la celda:** La corriente es obtenida por altas tasas de transferencia de electrones. Esto es mejor con electrodos de área mayor, cuyo fin es evitar las limitaciones de transporte masivo.
- **Celda con alta eficiencia energética:** Uno de los principales factores de una celda es una alta eficiencia de energía, ya que en la mayoría de los casos, la eficiencia de una celda es menor a 90%, debido a la presencia de reacciones secundarias en ambos electrodos.
- **Celda con largo ciclo de vida:** Los electrodos, membranas y electrolitos, deben sufrir de una descomposición mínima, al igual que poca incrustación, pequeño porcentaje de suciedad, ya que de lo contrario se tiene una menor capacidad durante un gran número de ciclos, es decir, el ciclo de vida de una celda es cada vez más corta.

- **Celda con sentido práctico:** Los reactivos y materiales que se utilizan no deben ser tóxicos, deben ser sostenibles, factibles, reciclables y ampliamente disponibles a bajo costo, al igual que el material de fabricación de la celda.
- **Celda con alta capacidad de almacenamiento de energía:** La especie electroactiva debe ser altamente soluble y todos sus estados de oxidación deben ser estables, en otras palabras, dicha especie debe estar siempre en solución.
- **Celdas con ciclos de vida estables de carga – descarga:** En la celda se encuentran iones en solución, al fluir a través de los electrodos positivo y negativo respectivamente, ocurren reacciones electroquímicas, dichas reacciones deben tener una conversión aproximada al 100%. Se debe realizar con una mezcla mínima de especies a través de las membranas o los separadores instalados en la celda.

2.6. Componentes funcionales de las RFB.

Anteriormente se habló de los componentes de un sistema RFB, dichos dispositivos tienen partes funcionales que es importante hablar acerca de ello.

Las partes funcionales de las RFB son [\[11\]](#):

- **Electrodos:** De forma específica, el electrodo es un componente crucial para determinar el rendimiento de la batería, este mismo se evalúa en términos de eficiencia coulombica, eficiencia de potencial y eficiencia energética, ya que el electrodo es el principal componente donde contribuye a las pérdidas de potencial de una celda, esto a su vez incluye la pérdida de la energía de activación, la pérdida óhmica y la pérdida de concentración. Regularmente, el electrodo se elabora a partir de materiales de carbono comercial, por ejemplo, fieltros de carbono y papeles de carbono, ya que estos materiales se han empleado en las RFB de V debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad química.

Para las RFB, los electrodos deben cumplir con estrictas especificaciones. Su cinética debe ser muy rápida y una alta selectividad hacia las reacciones de interés manteniendo su integridad y la estabilidad de un electrolito soporte.

De manera ideal los electrodos deben tener las siguientes propiedades [\[11\]](#):

- ❖ Área altamente electroactiva.
- ❖ Baja resistividad eléctrica.
- ❖ Costo razonable o económico.
- ❖ Estabilidad química (en medio ácido o en medio alcalino).
- ❖ Resistencia a la oxidación
- ❖ Capacidad de operar a altas densidades de corriente (densidad de corriente $< 500 \text{ mA/cm}^2$).
- ❖ Resistencia mecánica.
- ❖ Largo ciclo de vida.

Los materiales de los electrodos para las RFB, se clasifican por [\[11\]](#):

- ❖ Composición (a base de carbono o metálico).
- ❖ El recubrimiento del electrocatalizador (con recubrimiento o sin recubrimiento).
- ❖ Estructura geométrica (2 dimensiones o 3 dimensiones).
- ❖ Tratamiento térmico o químico (tratado o no tratado).
- ❖ Modo de flujo (Paralelo o cruzado).

- **Electrolitos:** Las propiedades físicas y químicas de los electrolitos también influyen mucho en el diseño de una RFB, por lo cual, se deben tomar en cuenta las siguientes propiedades [\[11\]](#):

- ❖ **Alta concentración en las especies redox:** Una concentración alta de las especies activas, emite mayor cantidad de energía con mayor densidad de corriente, esto implica una reducción fuerte de las reacciones secundarias, es decir, el porcentaje de estas reacciones es muy bajo. La alta concentración se puede usar en algunos sistemas, pero se debe tener cuidado, ya que una solución altamente concentrada (saturada), puede ocasionar una precipitación de las especies en solución, en otras palabras, no se deben rebasar los límites de solubilidad.

- ❖ **Estabilidad térmica y química:** Esto quiere decir, que la solución debe permanecer estable sin perder sus propiedades químicas y térmicas, en otras palabras, debe estar a temperatura controlada y en óptimas condiciones.

- ❖ **Baja viscosidad:** La viscosidad de un electrolito es una propiedad física muy importante, porque afecta el flujo del electrolito a través de la celda y los electrodos. Es recomendable trabajar con electrolitos de baja viscosidad para facilitar el flujo del electrolito y mejorar la transferencia de masa, ya que se obtiene una mayor eficiencia energética.

- ❖ **Alta conductividad iónica:** La conductividad iónica de los electrolitos repercute en el potencial de celda, especialmente si es un electrolito saturado, ya que este tipo de electrolitos pueden tener una resistividad alta. Si el electrolito tiene una baja conductividad iónica, es probable que no se pueda utilizar para un proceso electroquímico en una RFB.

- ❖ **De costo accesible, y debe ser abundante en un gran porcentaje:** El electrolito debe ser de costo accesible y de buena calidad. Para ello se debe realizar un profundo análisis de costo – beneficio con el fin de realizar una toma de decisiones al momento de escoger un electrolito.
- ❖ **Se debe tener mucha seguridad en su uso:** Este punto se concreta al uso de las hojas de seguridad de cada sustancia, ya que dependiendo de las propiedades de cada electrolito se tiene una manipulación distinta, es decir, una sustancia altamente ácida se debe tratar con guantes, mascarilla, entre otros equipos de seguridad; al igual que con las sustancias alcalinas.
- **Membranas y/o separadores microporosos:** Los separadores microporosos son el componente crucial en una RFB. Estas proporcionan una barrera física entre los diferentes electrolitos mientras se permite el transporte de los iones portadores de carga y de prevención de contacto entre los electrolitos adyacentes, con una arquitectura de espacio cero.

Las membranas de intercambio iónico (IEM) por sus siglas en inglés, son las más utilizadas. La principal desventaja que se tiene de este material es su costo, es decir, que son materiales caros, representando el 40% o más de su costo total.

Los IEM deben tener una alta conductividad iónica para minimizar la pérdida óhmica, y una alta selectividad de iones para evitar la mezcla cruzada con los electrolitos. Se necesita una alta estabilidad química de las membranas para evitar la degradación prematura con los electrolitos ácidos o alcalinos fuertes contiene oxidantes fuertes, por ejemplo (VO_2^+ , Br_3^- , Ce^4). Esta estabilidad determina la vida útil de la membrana o separador.

También se toma en cuenta la resistencia mecánica, de tal forma que pueda resistir la presión diferencial y la compresión porosa contra los electrolitos.

Los separadores microporosos ofrecen una alternativa de bajo costo a comparación de las IEM, con un rendimiento similar a una membrana. El desafío de los separadores microporosos es su alta permeabilidad, que da como resultado una mezcla cruzada de electrolitos, esta es una de las desventajas más significativas del uso de separadores microporosos. Por lo tanto el desafío consiste en realizar este tipo de componente funcional con menor caída de presión y una eficiencia igual a la de una membrana intercambiadora de iones.

- **Promotores de turbulencia:** El rendimiento de las RFB que trabajan con electrodos de flujo plano puede tener una mejora considerable, esto se realiza colocando promotores de turbulencia inerte en forma de mallas poliméricas o por medio de redes dentro de los canales de electrodos. Estas estructuras aumentan el transporte de masa, elevando la velocidad media del electrolito, por lo tanto, la mezcla y la turbulencia también aumentan, y como resultado se obtienen altas densidades de corriente limitadas para un caudal dado de forma simple y de bajo costo.

La caída de presión causada por los promotores de turbulencia es baja, aunque la caída de presión puede volverse más importante con espacios de electrodos más pequeños, por lo tanto, en celdas de gran tamaño si es importante minimizar las caídas de presión.

Los promotores de turbulencia también pueden mantener un espacio uniforme entre las membranas y los electrodos. El efecto de estos promotores de turbulencia en pequeñas celdas de laboratorio disminuye debido a la prevalencia de flujo múltiple.

2.7. Ventajas y desventajas de las RFB

2.7.1. Ventajas

Comparado con otras tecnologías de almacenamiento electroquímico en las RFB, la conversión de energía en estos dispositivos está separada del almacenamiento de energía, lo cual, permite el dimensionamiento independiente a la capacidad (energía almacenada) y la potencia requerida para llevar a cabo una reacción electroquímica. Esta característica permite capacidades ilimitadas mediante el uso de tanques de almacenamiento más grandes. Dependiendo del diseño de una RFB, la capacidad de almacenamiento de energía puede expandirse desde 10^2 a 10^7 Wh, esto es un rango muy amplio en el orden de magnitud, es decir, que con esta expansión en la capacidad de almacenamiento de energía, se pueden diseñar pilas a gran escala industrial [4].

Otra de las ventajas de las RFB es respecto a la temperatura, esta puede ser controlada de forma fácil, permitiendo regular el flujo de los electrolitos, lo que permite operar las celdas en condiciones óptimas, es decir, obteniendo una mayor eficiencia en su proceso [4].

El estado de carga, puede ser monitoreado fácilmente a través del potencial de la celda mientras las descargas muy profundas son viables y no afectan la morfología de la celda. La descarga ocurre, porque los 2 electrolitos se almacenan en diferentes tanques, y las celdas se pueden dejar completamente descargadas sin efectos nocivos [4].

En las RFB, el intercambio de soluciones es posible aun con la sobrecarga debido a las necesidades que se tengan con este equipo, además las RFB requieren poco mantenimiento, así como también cortos periodos de tiempo para la sobrecarga de esta batería [4].

2.7.2. Desventajas

Las RFB, tienen la capacidad de tener una densidad de potencia y de energía baja en comparación con otras tecnologías que se estén desarrollando, esto hace que estas baterías no sean aptas para aplicaciones móviles existentes en la actualidad [4].

Otra desventaja de las RFB, es que el área activa de las celdas y la de la membrana es muy grande, esto quiere decir, que las dimensiones de las baterías son muy grandes, provocando altos gradientes transversales de flujo, y por consecuencia altos gradientes de concentración entre los electrolitos dentro de la batería. Debido al área activa, la densidad de corriente promedio y nominal se reduce con respecto a los valores teóricos alcanzables con una densidad de corriente máxima uniforme [4].

Se requiere de un control de temperatura del electrolito desde los 15°C hasta por encima de los 35°C, debido a que el electrolito puede precipitar y no llevarse a cabo el proceso adecuado dentro de la celda con la eficiencia requerida. Esto se tiene que hacer por medio de controladores de calor/temperatura diseñados específicamente para este medio [4].

Capítulo 3

3. Compuestos orgánicos

3.1. Baterías orgánicas de flujo redox

Las baterías orgánicas de flujo redox usan materiales activos basados en moléculas orgánicas activas para que se lleve a cabo una reacción en el electrodo. En la mayoría de los casos, estas especies activas se disuelven en electrolitos acuosos y no acuosos, similares a las baterías de flujo redox a base de metal. Algunos compuestos orgánicos activos, pueden incorporarse en los polímeros o aparecer como sólidos mezclados en los electrodos con carbón poroso y aglutinantes.

Las baterías orgánicas de flujo redox representan una mejora considerable en los aspectos sociales, ambientales y económicos, ya que los materiales orgánicos que pueden ser usados para el almacenamiento de carga, son sostenibles y de bajo costo que pueden ser obtenidos por procesos petroquímicos o fuentes renovables, esto puede representar una ventaja de costo significativa con respecto a los materiales de carga a base de metal [9].

El uso de materiales orgánicos redox activos de baja masa molar permiten la aplicación de membranas rentables y polímeros de intercambio iónico no perfluorados, es decir, polímeros en ausencia de sustancias contaminantes emergentes. En los últimos años, el aumento de compuestos orgánicos en las baterías de flujo comenzó a ser utilizados como aditivos, así como ligandos orgánicos y complejos ligandos activos de metal [9].

Las baterías orgánicas de flujo redox tienen celdas electrolíticas donde se llevan a cabo varias reacciones redox de base orgánica existentes. La figura 7 muestra los tipos de reacciones redox de base orgánica en las celdas electrolíticas.

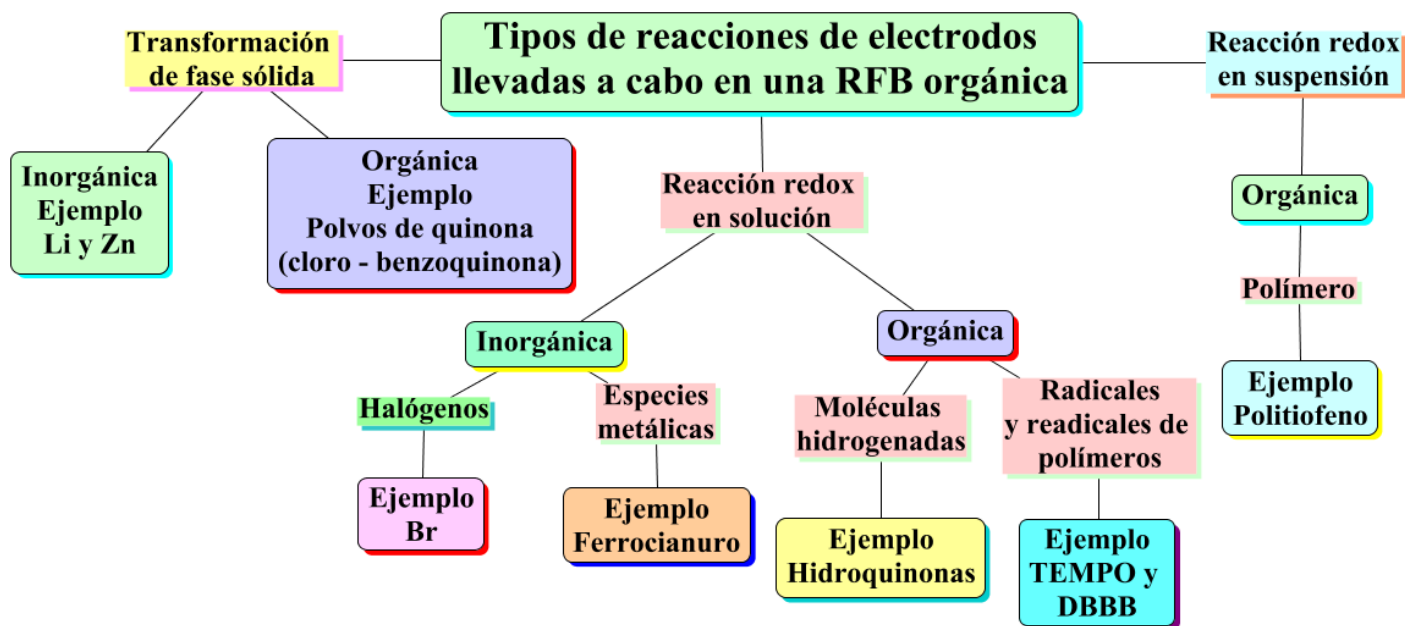


Figura 7. Esquema de tipos de reacciones de electrodos en una RFB orgánica [9].

Gracias a los avances recientes de las RFB orgánicas que se han llevado a cabo en la rama de la química sintética, las moléculas orgánicas pueden adaptarse para tener las propiedades necesarias requeridas de las especies activas en RFB.

Algunos compuestos orgánicos no son candidatos para la elaboración de una RFB, debido a que el potencial de estos compuestos no es tan alto como los elementos metálicos. Para aumentar más el potencial de la celda, algunos sistemas incorporan parejas redox inorgánicas, es decir, se utilizan los compuestos organometálicos para llevar a cabo el aumento de potencial. Esto se realiza, usando electrodos metálicos, por ejemplo Zn y Li.

El hecho de que el potencial de los compuestos orgánicos es bajo, no quiere decir que no haya candidatos de compuestos orgánicos para la elaboración de una RFB. Entre diferentes familias de compuestos orgánicos, las quinonas han sido los compuestos más estudiados en el tema de las RFB orgánicas, debido a su naturaleza reversible y su estabilidad en medio acuoso.

3.2. Materiales organometálicos y complejos de ligandos orgánicos

Las baterías de flujo con materiales de complejos de ligandos orgánicos y organometálicos, son buenos ejemplos de la evolución del metal a sistemas de RFB orgánicas. El comportamiento electroquímico con varios metales de transición, por ejemplo Fe, Co, V, Ce, Cr y Ru, que forman complejos con compuestos ligandos como el EDTA, fenantrolina, trietanolamina y el DTPA son compuestos aplicados a electrolitos acuosos y no acuosos. En las celdas recargables de electrolitos no acuosos, se utiliza el compuesto tris (2, 2' - bipiridina) rutenio (II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) en presencia de tetrafluoroborato. Otro compuesto que se utiliza es el acetilacetonato de Rutenio ($\text{Ru}(\text{aca})_3$) [9].

Otros metales de transición como el Ce, Pb y V, en presencia de metanosulfonatos, tienen una solubilidad mayor a sus equivalentes de sulfato, mientras que el metanosulfonato de Zn reduce la formación de dendritas en las posiciones de los electrodos [9].

El uso de materiales organometálicos, es una forma de optimizar costos en elementos caros como V. Existen otros materiales organometálicos derivados del metaloceno, por ejemplo el metoxy metil ferroceno y el carbometoxi ferroceno, que han sido estudiados extensivamente como aditivos redox para la protección de la sobrecarga de baterías de iones litio [9].

El metaloceno es un compuesto que contiene 2 ligandos de ciclopentadienilo (cp, C_5H_5) atado a un centro de metal en un estado de oxidación de 2 en lados opuestos. Los orbitales π y los orbitales σ en el centro del metal controlan principalmente la coordinación y la reactividad química. El diseño de los anillos del cp puede sintonizar tanto el potencial redox como la solubilidad utilizando métodos de ingeniería molecular.

Como el ferroceno es un derivado del metaloceno, se pueden elaborar RFB orgánica con este derivado, el problema es que tiene una baja solubilidad en compuestos orgánicos (0.2 mol/L) y en carbonatos (0.04 mol/L), debido a la estructura molecular de este compuesto. La estructura del ferroceno se puede modificar al mezclarse con el compuesto Bis -

(trifluorometanosulfonil) – imida de amonio, que muestra una solubilidad mejorada en compuestos orgánicos (1.7 mol/L) y en carbonatos (0.85 mol/L) [9].

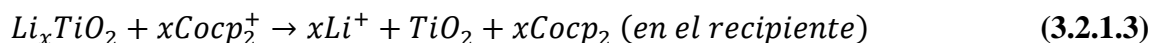
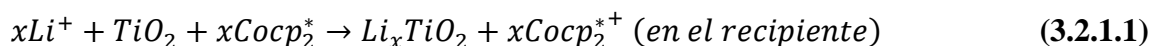
Este material se acopla con un ánodo de Li en una celda híbrida de Li orgánico, que alcanza un potencial de celda de 3.49 V y una densidad de energía de 50 J/L [9].

3.2.1. Mediadores organometálicos usados en sistemas de baterías de flujo

Los materiales activos en estos sistemas son inmóviles y están expuestos al electrolito. Con esta configuración se puede evitar el uso de una gran masa sólida en suspensión de carbono como conductor. En este sistema se han realizado estudios en las celdas de LiFePO_4 y Li_xTiO_2 como materiales activos, realizando la oxidación y la reducción con mediadores de metaloceno de la siguiente manera [9]:

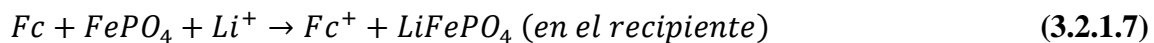
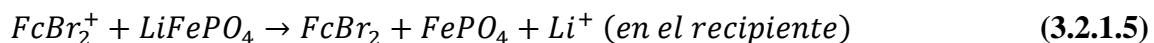
- Carga y descarga de las reacciones de Li_xTiO_2 utilizando cobaltoceno (Cocp_2) en el electrodo negativo.

Las reacciones llevadas a cabo son:



- Carga y descarga de las reacciones de LiFePO_4 con Fecp_2 , en presencia de Br_2 en el electrodo positivo.

Las reacciones llevadas a cabo son:



Fc= ferroceno [Fe(C₅H₅)₂].

La capacidad de carga de estos sistemas se basa en los materiales activos inmóviles que se encuentran almacenados en los recipientes de almacenamiento en lugar de basarse en los mediadores redox disueltos en los electrolitos. Las áreas de los electrodos inmóviles expuestos a los electrolitos son críticos para las reacciones de orientación redox. En presencia de moléculas mediadoras y con exceso de LiFePO₄, el proceso de destitución requiere de un tiempo mayor a 15 minutos para producir FePO₄, mientras que el proceso de litiación requiere de mayor tiempo, ya que es un proceso demasiado lento. Por lo tanto, si se tienen moléculas con mayor concentración, se facilita la cinética de estas reacciones y se reducen las pérdidas de transporte de masa [9].

3.2.2. Electrolitos inmiscibles basados en compuestos utilizados en RFB

En la mayoría de los sistemas, el potencial de celda es atribuido a la diferencia de potencial de las parejas redox. Peljo, propuso una batería de transferencia de iones que utiliza la diferencia de potencial de Galvani entre la fase acuosa y la fase orgánica. La batería consta de dos electrolitos redox orgánicos separados por una fase acuosa inmiscible. Esta batería consta de 2 electrolitos redox orgánicos, uno es decametilferroceno (DMFc, C₂₀H₃₀Fe) y el otro es decaetilferroceno tetrakis (penta – fluorofenilo) borato (DMFcTB, C₄₄H₃₀BF₂₀Fe) a concentración de 0.1 mol/L, y la fase acuosa inmiscible que separa los 2 electrolitos es Perclorato de Litio (LiClO₄ [1 mol/L] en presencia de LiOH [0.1mol/L]). La energía es

almacenada por transferencia de iones salinos de Li^+ de la fase acuosa a la fase orgánica acoplada a una reacción de transferencia de electrones [9, 12].

Durante el proceso de descarga, las reacciones llevadas a cabo son:

- **En el electrodo positivo, la reacción es:**



- **En el electrodo negativo, la reacción es:**



En el proceso de descarga, en el electrodo negativo el DMFc se oxida a DMFc^+ y en el electrodo positivo el DMFc^+ se reduce a DMFc, mientras que los iones Li^+ y los iones ClO_4^- se transfieren desde los electrolitos a las soluciones acuosas, asegurando la neutralidad de los electrolitos. El potencial redox entre estas fases da como resultado un potencial de 0.8 V. La ventaja de este sistema es que se llevan a cabo reacciones altamente reversibles y no requieren el uso de un separador [9].

El experimento de ciclo de carga y descarga se realiza en una celda estática con electrodo de carbono vítreo, reticulado y poroso en ambos electrodos con un diámetro en cada poro de 3mm. Los disolventes orgánicos que pueden ocuparse para llevar a cabo el experimento son: 1, 2 – dicloroetano (DCE) o trifluoro – tolueno (TFT). A 0.3 mA, las eficiencias energéticas son de 83% y 65% para el DCE y el solvente TFT respectivamente. Sin embargo, después de varios ciclos, la capacidad de carga tiende a disminuir con el DCE, mientras que con el TFT su capacidad es más estable debido a una velocidad lenta de evaporación del solvente [9].

3.3. Parejas orgánicas en electrolitos acuosos

Los electrolitos acuosos tienen ventajas significativas en términos de costo y conductividad iónica. Tanto en electrolitos como el separador tienen una conductividad iónica más altas en medio acuoso que en medio no acuoso; por ejemplo, el tetrafluoroborato de tetraetilamonio en acetonitrilo tiene una conductividad de 55 mS/cm que es el 65% de NaCl 1 mol/L (85.76 mS/cm), 27% de KOH 1 mol/L (209 mS/cm) y 14% de H₂SO₄ 1 mol/L respectivamente [9].

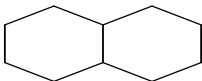
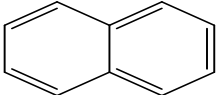
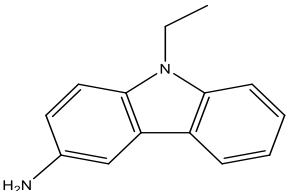
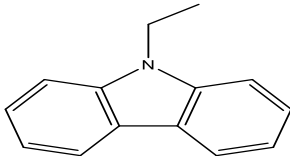
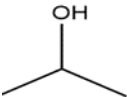
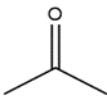
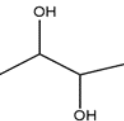
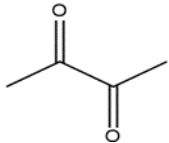
La conductividad iónica de una membrana comercial de intercambio iónico se encuentra en el rango de 0.2 – 0.5 mS/cm; por ejemplo la membrana de Neosepta AHA de Tokuyama tiene una conductividad iónica de 0.16 mS/cm en tetrafluoroborato de tetraetilamonio 1 mol/L que contiene una solución de acetonitrilo y la membrana de Fumatech FAP4 en tetrafluoroborato de tetraetilamonio 1 mol/L en solución de carbonato de propileno tiene una conductividad iónica de 0.48 mS/cm. En contraste a ello, las conductividades iónicas de las membranas comerciales de intercambio aniónico son de alrededor de 15 mS/cm para Cl⁻ y de 40 mS/cm para OH⁻, mientras que la conductividad iónica en membranas comerciales de intercambio catiónico en agua es de 20 mS/cm para Na⁺ y de 100 mS/cm para H⁺ [9].

Para las RFB orgánicas en medio acuoso, se han investigado parejas redox basadas en agua y en sustancias orgánicas con anillos aromáticos. Cuando las especies activas de un compuesto orgánico son usadas en el electrodo positivo, su energía puede ser liberada provocando la pérdida de hidrógeno en los productos (deshidrogenación) durante el proceso de oxidación [9].

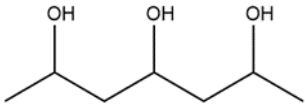
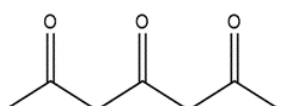
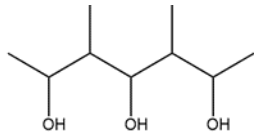
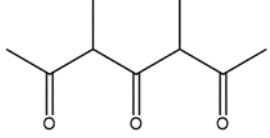
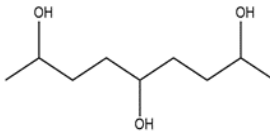
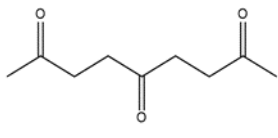
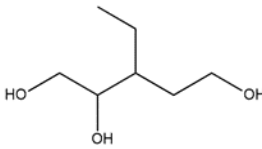
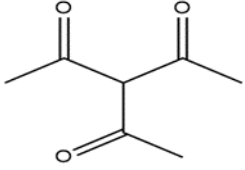
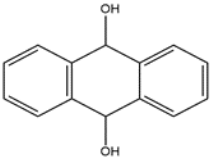
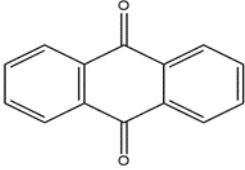
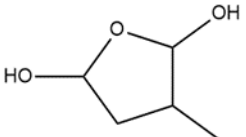
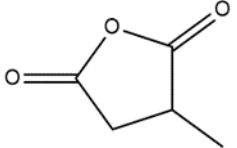
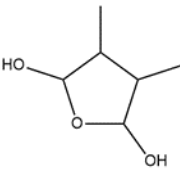
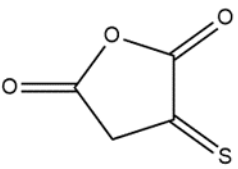
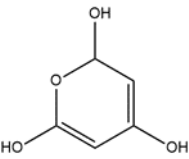
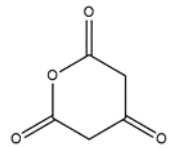
Comparando los productos no aromáticos, con los productos aromáticos, es decir, los productos que forman anillos después de la deshidrogenación, tienden a tener potenciales redox más altos, adecuados para reacciones de electrodos positivos. Por ejemplo la oxidación de ciclohexano o ciclohexadieno a la estructura del benceno, exhibe un potencial mayor de 1 V vs ESH [9].

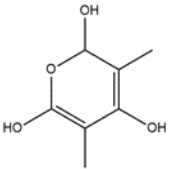
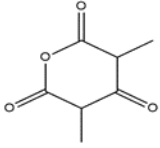
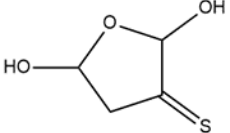
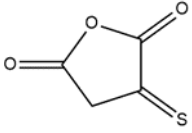
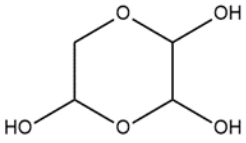
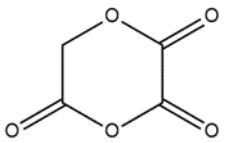
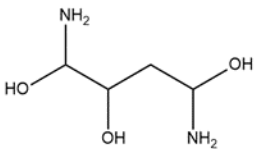
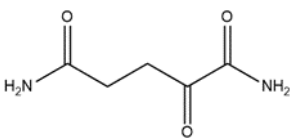
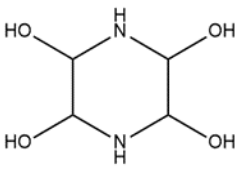
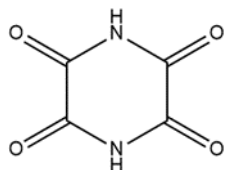
Ciertas moléculas orgánicas, sobre todo las quinonas que contienen a los grupos hidroxilo secundario, exhiben alta reversibilidad para aplicaciones de almacenamiento de energía. Los grupos hidroxilo sirven como vehículos líquidos de hidrógeno en electrolitos acuosos. En algunos casos, la energía eléctrica puede liberarse oxidando el grupo o grupos hidroxilos para formar compuestos de carbonilo con carencia de hidrógeno. Es importante tener en consideración, las reacciones con todas estas estructuras mencionadas son de forma reversible electroquímicamente en los procesos de oxidación y reducción [9].

En la tabla 1, se muestran los compuestos orgánicos de los grupos de polioles lineales y alicíclicos, así como polioles heterocíclicos y aminoalcoholes en su forma hidrogenada y deshidrogenada.

Tabla 1. Compuestos orgánicos hidrogenados y deshidrogenados (Polioles lineales, acíclicos, heterocíclicos y aminoalcoholes), [9].			
Polioles lineales y acíclicos			
Forma hidrogenada		Forma deshidrogenada	
Decalina		Naftalina	
Dehidro - N - Etilcarbazol		N - Etilcarbazol	
2 - Propanol		Acetona	
2, 3 - Butanodiol		Diacetilo	

2, 4 - Pentanodiol		Acetilacetona	
2, 5 - Hexanodiol		Hexano - 2, 5 - diona	
3, 5 - Hexanodiol		1 - metilacetilacetona	
3 - Metil - 2, 4 - Pentanodiol		3 - metilacetilacetona	
5, 5, Dimetil - 1, 3 - Ciclohexanodiol		Dimedona	
(trans) - 1, 3 - Ciclohexanodiol		1, 3 - ciclohexanodiona	
(cis) - 1, 3 - Ciclohexanodiol			
(trans) - 1, 4 - Ciclohexanodiol		1,4 - ciclohexanodiona	
(cis) - 1, 4 - Ciclohexanodiol			

Heptano - 2, 4, 6 - triol		Diacetilacetona	
3, 5 - Dimetil - 2, 4, 6 - heptanotriol		3, 5 - Dimetil - 2, 4, 6 - heptanotriona	
Nonano - 2, 5, 8 - triol		Nonano - 2, 5, 8 - triona	
3 - Etilhidroxipentano - 2, 5 - diol		Triacetilmetano	
9, 10 - Dihidroxi - 9, 10 - dihidriantraceno		Antranquinona	
Poliolios heterocíclicos			
3 - Metiltetrahidrofurano - 2, 5 - diol		3 - Metilfurano - 2, 5 - diona	
3,4 - Dimiltetrahidrofurano - 2, 5 - diol		3, 4 - Dimetilfurano - 2, 5 - diona	
Piranol - 2, 4, 6 - triol		Pirano - 2, 4, 6 - diona	

3,5 - Dimetilpiranol - 2, 4, 6 - triol		3, 5 - Dimetilpiranol - 2, 4, 6 - Triona	
Tiotetrahidrofurano - 2, 5 - diol		Tiofurano - 2, 5 - diona	
1, 4 - Dioxano - 2, 3, 5 - triol		1, 4 - Dioxano - 2, 3, 5 - triona	
Poliolios aminoalcoholes			
2 - Hidroxi - 1, 4 - diaminobutano - 1,4 - diol		2 - Oxopentandiamida	
Piperidina - 2, 3, 4, 5 - tetrol		Piperidina - 2, 3, 4, 5 - tetrona	

Las principales preocupaciones de estos compuestos son su solubilidad en el agua y la reversibilidad de las reacciones redox en este medio. En algunos casos, para que las reacciones redox puedan llevarse a cabo requieren de la adición de catalizadores o en otros casos temperaturas altas. Comparando el proceso de hidrogenación (reducción), el proceso de deshidrogenación (oxidación) de estos compuestos tienen una cinética muy lenta, llevando a cabo a temperaturas de 150 – 250°C, esto implica una desventaja en este proceso, ya que no es práctico para muchas aplicaciones de batería de flujo redox [9].

3.4. Parejas orgánicas en electrolitos no acuosos

Los electrolitos no acuosos ofrecen una ventaja más amplia de productos electroquímicos, estos mismos tienen una estabilidad mayor a la de las parejas orgánicas en electrolitos

acuosos, lo que permite que las baterías de flujo funcionen a un potencial de celda mayor a 2 V [9].

La limitación principal de los sistemas no acuosos, es que la conductividad iónica es menor que la conductividad en los sistemas acuosos. Sin considerar el uso de sales metálicas, la conductividad iónica en un sistema no acuoso se encuentra en el rango de $10^{-10} - 10^{-8}$ S/cm, mientras que en un sistema acuoso, la conductividad iónica se encuentra en un valor aproximado de 6×10^{-8} S/cm [9].

La tabla 2, muestra las conductividades iónicas de una serie de electrolitos no acuosos con una concentración de sal 1 mol/L.

Tabla 2. Conductividad iónica de diferentes electrolitos de soporte y sales conductoras que se utilizan en sistemas no acuosos, obtenida de [9].		
Electrolitos	Concentración [mol/L]	Conductividad iónica (mS/cm)
TEA – BF ₄ /acetonitrilo	1	56
TEA – BF ₄ /acetonitrilo	1.5	60
TEA – TSFI/acetonitrilo	1	46
LiBF ₄ /acetonitrilo	1	16
LiClO ₄ /acetonitrilo	1	34
LiPF ₆ /acetonitrilo	1	50
LITSFI/acetonitrilo	1	36
LITSFI/dietilenglicol dietil éter	1	8
LITSFI/1,2 – dimetoxieteno (DME)	1	14
TEA-TSFI/1,2 – dimetoxieteno (DME)	1	17

TEA-TSFI/dimetilsulfoxida (DMSO)	1	9
TEA-TSFI/tetrahidrofurano (THF)	1	11

La mayoría de las baterías de flujo no acuoso, son sistemas de intercambio aniónico que utilizan electrolitos individuales, los cuales son compuestos complejos centrados en el metal. A pesar de que los potenciales de celda son relativamente altos, la mayoría de estos sistemas, sufren de problemas con respecto a la solubilidad y a las bajas eficiencias de los complejos metálicos. Es por ello que en los sistemas no acuosos, se utilizan soluciones iónicas centradas en metales y soluciones híbridas con ánodos electronegativos para mejorar la solubilidad y la densidad de corriente respectivamente [9].

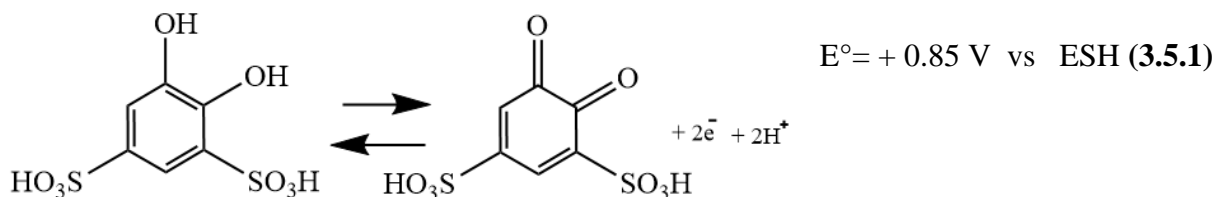
3.5. RFB ácida con antraquinona - benzoquinona

La base principal de una RFB recargable y eficiente, es la cinética rápida en la cual se está llevando a cabo la transferencia de carga en los electrodos positivo y negativo. Muchas parejas orgánicas sobretodo la familia de las quinonas, se someten a una transferencia de electrones rápida acoplados a protones sin la necesidad de disociar enlaces de alta energía. En consecuencia, la velocidad de reacción es muy alta para este proceso. En general, las moléculas con enlaces C – C conjugados con el grupo cetona y alcohol permiten la deslocalización y la reorganización de los electrones π , experimentando transformaciones redox con mucha facilidad.

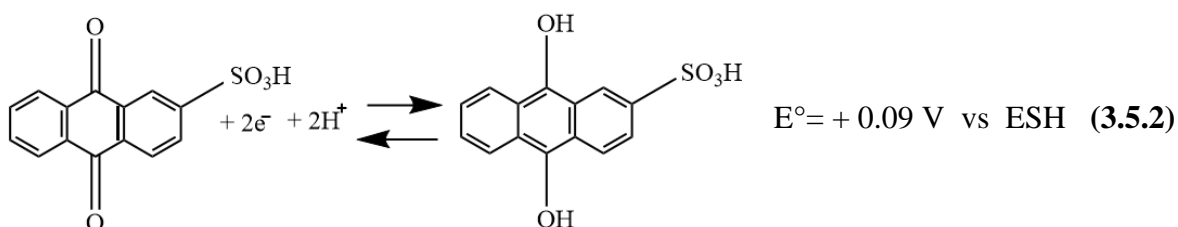
La RFB con antraquinona – benzoquinona, son parejas redox basadas en quinonas que tienen una velocidad constante de 2 a 3 veces mayor que la de los iones V. Las pérdidas de potencial excesivas de la transferencia de carga son bajas con estas parejas orgánicas redox. Este sistema se lleva a cabo en presencia de ácido sulfónico, es decir, en medio ácido, el electrodo positivo y el negativo cuentan con las siguientes soluciones; en el electrodo negativo se encuentra la solución de ácido antraquinona – 2 – sulfónico (AQS) y en el electrodo positivo se encuentra la solución de ácido 1,2 – benzoquinona 3,5 – disulfónico

(ABQDS). Este proceso implica la transformación de quinonas en hidroquinonas y viceversa, como se muestra a continuación [9, 13, 14]:

- **En el electrodo positivo, la reacción es:**



- **En el electrodo negativo, la reacción es:**



La adición del ácido sulfónico en los grupos cetona y alcohol, es necesaria para mejorar la solución acuosa de estos derivados de las quinonas y a su vez mejorar la solubilidad de estas mismas, ya que las moléculas de antraquinona y benzoquinona son insolubles en medio acuoso [9, 13].

La solubilidad en un sistema acuoso de la antraquinona es de 0.5 mol/L, mientras que la solubilidad de la benzoquinona es de 0.2 mol/L. Estas especies como sulfonatos, tienen una solubilidad mayor, es decir, la solubilidad del compuesto (AQS) es de 1.5 mol/L, mientras que la solubilidad del compuesto (ABQDS) es de 4 mol/L [9].

Cuando la solubilidad de un compuesto es alta, permite que el potencial de la celda se mantenga en un valor alto de forma constante, debido a que el transporte de masa de las especies activas es más eficiente al transportarse desde la superficie del recipiente hacia la superficie del electrodo.

La RFB ácida de antraquinona – benzoquinona, se hace funcionar con un conjunto de electrodos de membrana de intercambio aniónico (AEM) por sus siglas en inglés, similar al que se utiliza en una celda de combustible directo de metanol. El conjunto de electrodos de membrana se recubren con 2 hojas de papel carbón sin catalizadores de metales preciosos con tintas que contienen negro de carbón y una solución de iodómero Nafion. La membrana de Nafion se presiona en caliente con los electrodos recubiertos para formar la AEM. La batería puede trabajar con más de 12 ciclos con una capacidad de carga de retención por encima del 90% a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 , como se muestra en la figura 8 [9].

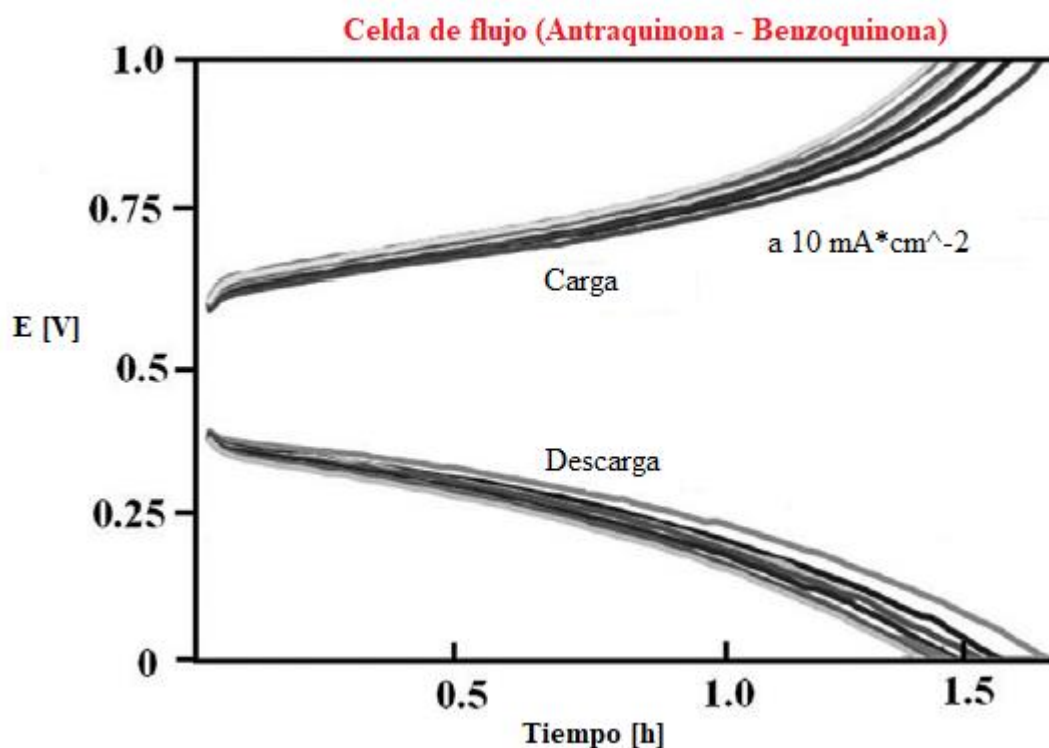


Figura 8. Gráfico de potencial de celda (E) en función del tiempo (t) (ciclos de la celda de flujo Antraquinona – Benzoquinona) [9].

En este sistema, el voltaje abierto es de 0.7 V a 0.8 V con una eficiencia de carga y descarga mayor al 95% (eficiencia coulombica), mientras que el potencial de celda disminuye gracias al estado de carga como se muestra en la figura 9.

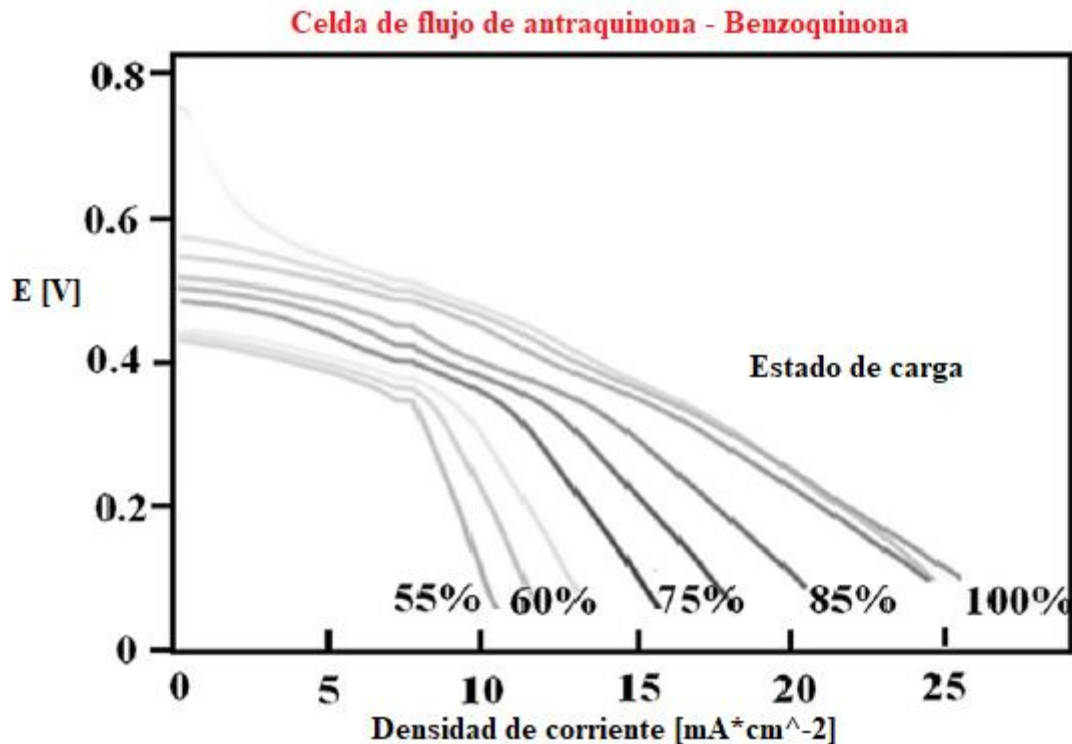


Figura 9. Gráfico de potencial de celda (E) en función de la densidad de corriente (d) (Estado de carga de la celda de flujo Antraquinona – Benzoquinona) [9].

3.6. RFB de benzoquinona ácida – quinoxalina

Algunas RFB de compuestos orgánicos acuosos, están basadas en el uso de las antraquinonas en el electrodo negativo. En este caso, se utiliza la quinoxalina como compuesto candidato a la elaboración de una RFB orgánica, esto en presencia de la benzoquinona en medio ácido [9]. La quinoxalina es un compuesto orgánico que se caracteriza por tener un anillo de benceno en su estructura y un enlace de forma $-C=N-C-$ acompañado de un anillo de pirazina. Este compuesto tiene una solubilidad muy alta con el agua de 4.5 mol/L, su potencial redox con respecto al ESH es de -0.5 V esto es dependiendo de la composición electrolítica y el pH de la solución que se esté trabajando. Estos derivados se utilizan como componentes en celdas solares sensibilizadas con colorantes y en baterías

de flujo no acuoso. Por otro lado, la benzoquinona ácida es electropositivo con un potencial con respecto al ESH es de + 0.85 V y su solubilidad en el agua es de 1 mol/L [9, 15].

El problema de esta RFB ácida tiene que ver con el pH de la solución que se está empleando en esta batería, ya que la densidad de corriente disminuye rápidamente a un pH menor a 5.4 después de 10 ciclos de voltamperometría cíclica, esto quiere decir que este sistema no es apto para condiciones ácidas. Es por ello, que se adiciona una solución alcalina de KOH 0.02 mol/L, ya que la solubilidad de la quinoxalina es de 4 mol/L en presencia de KOH 0.01 mol/L, y el pH se estabiliza de 5 a 10 o más [9].

El uso de KOH, es para estabilizar el pH a condiciones alcalinas – neutras, para llevar a cabo el funcionamiento de la RFB ácida. La tabla 3, muestra los electrolitos que pueden ser usados con la sustancia quinoxalina para la estabilización del pH de 5 – 10 o más [9].

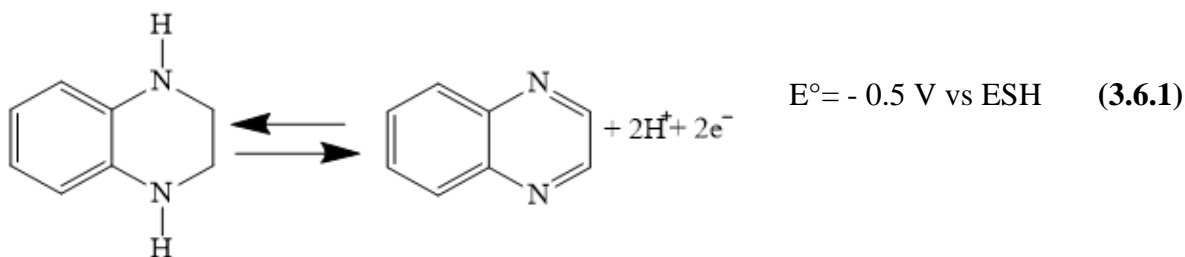
Tabla 3. Electrolitos acuosos con su pH que pueden ser usados con la sustancia quinoxalina para una RFB ácida, [15].	
Electrolito	pH
KCl 1[mol/L]	5.4
LiNO ₃ 1[mol/L]	6.0
Li ₂ SO ₄ 0.5[mol/L]	6.6
NaNO ₃ 1[mol/L]	6.8
KNO ₃ 1[mol/L]	7.2
NaC ₂ H ₃ O ₂ 1[mol/L]	8.6
NaHCO ₃ 1[mol/L]	8.7
NaHCO ₃ 0.99[mol/L]/ NaOH 0.01[mol/L]	8.7
NaHCO ₃ 0.9[mol/L]/ NaOH 0.1[mol/L]	9.1
LiNO ₃ 0.99[mol/L]/ LiOH 0.01[mol/L]	11.3
LiCl 0.99[mol/L]/ LiOH 0.01[mol/L]	11.4

NaNO ₃ 0.99[mol/L]/ NaOH 0.01[mol/L]	11.6
KNO ₃ 0.99[mol/L]/ KOH 0.01[mol/L]	11.7
KCl 0.9[mol/L]/ KOH 0.1[mol/L]	11.8
Li ₂ SO ₄ 0.495[mol/L]/ LiOH 0.01 [mol/L]	12.0
LiNO ₃ 0.9[mol/L]/ LiOH 0.1[mol/L]	12.1
Li ₂ SO ₄ 0.45[mol/L]/ LiOH 0.1 [mol/L]	12.2
NaNO ₃ 0.9[mol/L]/ NaOH 0.1[mol/L]	12.5
LiOH 1[mol/L]	12.7
KNO ₃ 0.9[mol/L]/ KOH 0.1 [mol/L]	12.8

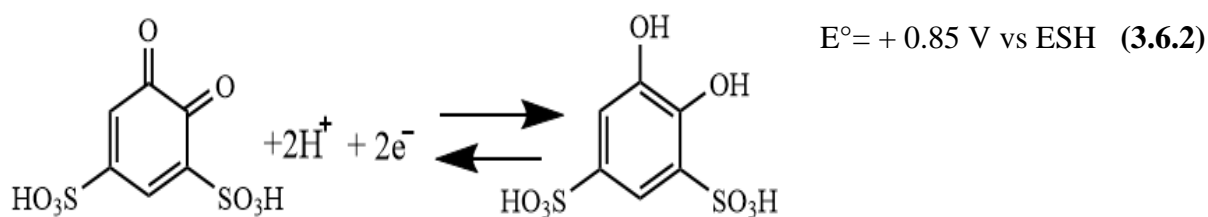
En la RFB ácida de quinoxalina, el electrodo negativo contiene la quinoxalina con la adición de KOH, mientras que en el electrodo positivo se encuentra la benzoquinona en presencia de ácido sulfónico.

Las reacciones de carga y descarga en este sistema son [9]:

- En el electrodo negativo, la reacción es:



- En el electrodo positivo, la reacción es:



Con este sistema, la carga y descarga en la celda tiene una densidad de corriente de 0.35 mA/cm² entre los límites de voltaje de 1.6 V a 0.6 V, de esta manera se pueden lograr más de 10 ciclos de voltamperometría cíclica en 180 minutos. Para ello se utilizan fieltros de carbono y una membrana de intercambio catiónico de Nafion con Li como electrodos y separadores respectivamente, dando como resultado una eficiencia coulombica y energética de 82% y 63% respectivamente. Sin embargo la disminución significativa de la eficiencia se debe al diseño de la celda que se está trabajando. Además, al mantener la acidez y la alcalinidad para los electrolitos negativos y positivos, pueden ser desafiantes al usar una membrana de intercambio de protones en este sistema [\[9\]](#).

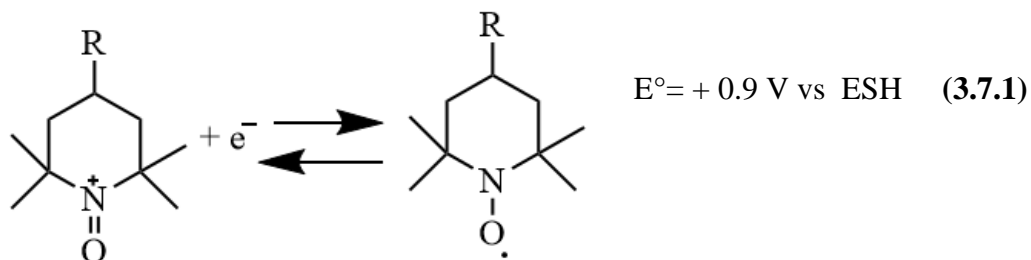
3.7. RFB basada en polímeros, sistema viológeno – TEMPO basada en polímeros.

La aplicación de estos polímeros se basa en las baterías de estado sólido y constan de dos componentes con un resto de redox – activo y una unidad que proporciona solubilidad acuosa para evitar la precipitación. El uso de un resto redox – activo se inspira en sistemas orgánicos utilizando electrolitos no acuosos. Los materiales activos positivo y negativo son (4, 4 – bipyridina N – metilpiridino) y el TEMPO (2, 2, 6, 6 – tetrametilpiperidina N – oxil) respectivamente. Los polímeros orgánicos se preparan por polimerización, siguiendo el mecanismo de reacción via radicales libres. La solubilidad acuosa de estos polímeros están habilitadas por el catión amino cuaternario, la configuración de este sistema tiene una densidad de corriente eléctrica de 10 Ah/dm³ [\[9, 16\]](#).

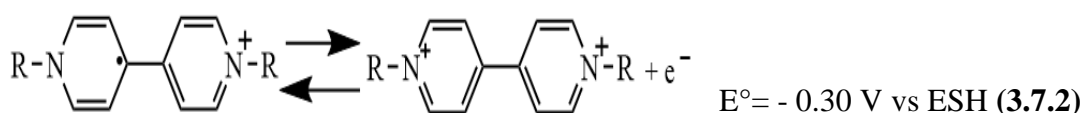
Con el uso de un material con una masa molecular por encima de 20000 g/mol, es importante minimizar la viscosidad dinámica de los electrolitos lo más bajo posible.

Al cargar la batería, en el electrodo negativo el catión viológeno divalente (Viol⁺⁺) se reduce a un catión monovalente (Viol⁺), mientras que en el electrodo positivo la molécula TEMPO se oxida y forma el catión oxamonio (TEMPO⁺). Esto es acompañado por el cambio de color de ocre a azul en el par (Viol⁺⁺/Viol⁺), y el cambio de color de naranja a amarillo ocurre en el par (TEMPO/TEMPO⁺). Las reacciones inversas tienen lugar durante el proceso de descarga de la siguiente forma [\[9, 12, 16\]](#):

- En el electrodo negativo, la reacción es:



- En el electrodo positivo, la reacción es:



Esta prueba se lleva a cabo en una celda de flujo en paralelo, en la cual los fieltros de carbono son utilizados como electrodos y una membrana de diálisis basada en celulosa usada como separador. Dado que los polímeros activos tienen un radio hidrodinámico de 2 nm, y las membranas de diálisis tienen poros de radio menor a 1 nm, el tamaño puede prevenir el cruce de los polímeros a través de los dos electrolitos. Además, estas membranas son químicamente estables en electrolitos de NaCl a largo plazo. El separador que se usa es solo del 5 – 10% del costo de una membrana de intercambio iónico perfluorada, ya que este tipo de membranas se utilizan en sistemas con electrolitos altamente oxidantes y/o corrosivos, por ejemplo: V y Zn – Br [\[9, 16\]](#).

La batería de flujo, alcanza un potencial de circuito abierto de 1.1 V con ciclos de carga a 40 mA/cm² dentro de una celda de potencial de 0.85 – 1.35 V. La figura 10, muestra el comportamiento del potencial de celda (V) en este sistema en función del tiempo (h) [\[9, 16\]](#).

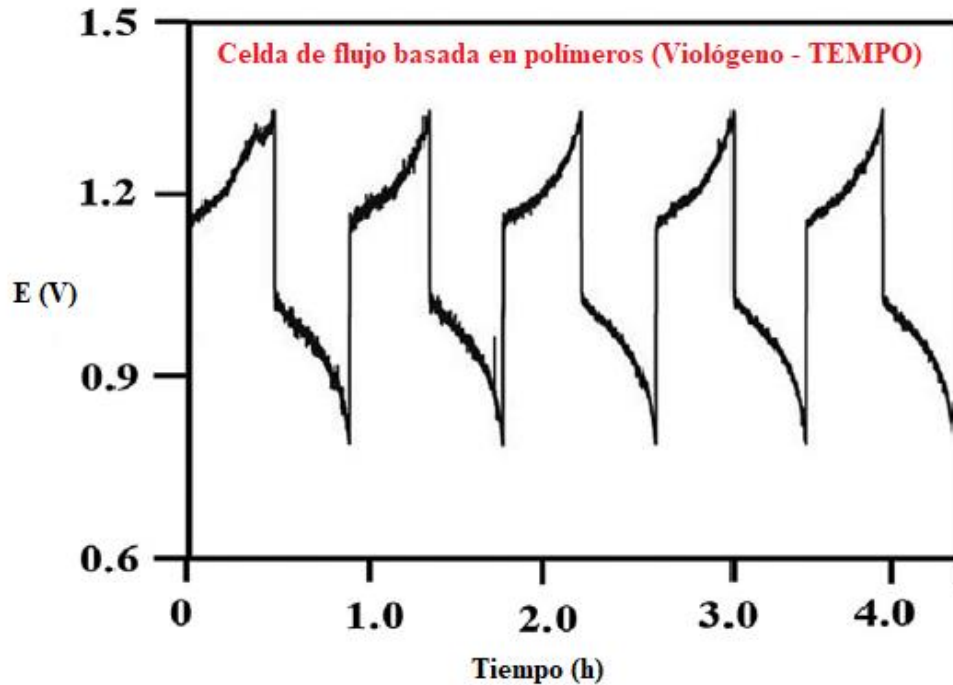


Figura 10. Gráfico de potencial de celda (E) en función del tiempo (t) (Comportamiento de potencial de celda en sistema basado en polímeros [viológeno – TEMPO]) [9].

Este sistema puede retener la mayor parte de su capacidad de intensidad por un largo periodo de tiempo, con una eficiencia energética de 75 a 85%. En una celda estática se puede llevar a cabo 10000 ciclos de carga y descarga con una densidad de corriente de 20 mA/cm² con una eficiencia coulombica superior al 98% como se muestra en la figura 11 [9].

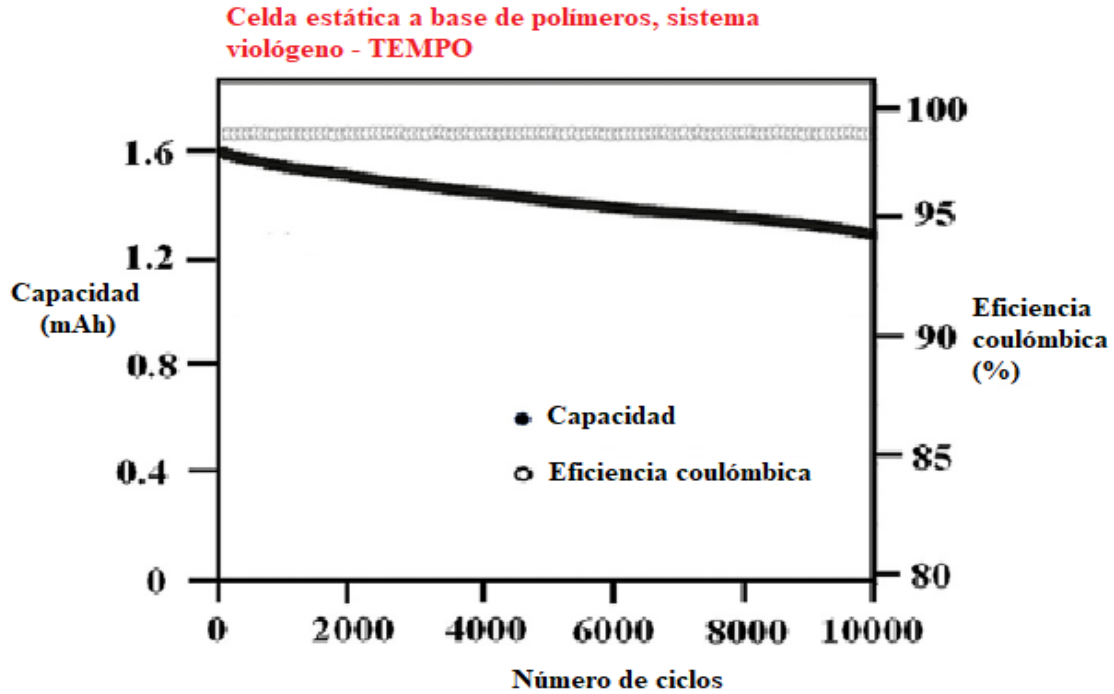


Figura 11. Gráfico de capacidad (c) y la eficiencia coulombica en función del número de ciclos (#) (sistema basado en polímeros [viológeno – TEMPO]) [9].

El desafío principal de este sistema es la viscosidad aumentada, debido a que algunos polímeros tienen viscosidad alta y no es benéfico utilizar estos mismos en un sistema RFB, ya que al tener una viscosidad muy alta el flujo del electrolito es más bajo, en cambio una viscosidad menor en un electrolito hace que el flujo de este mismo sea más rápido y eficiente. Es por ello que no todos los polímeros pueden ser utilizados para una RFB, por ejemplo los polímeros de estructura lineal regular, ya que una característica de estos compuestos es que tienen una viscosidad alta.

3.8. RFB simétrica de politiofeno

Siguiendo con el uso del compuesto TEMPO en electrolitos no acuosos, se ha investigado que aparte de las RFB con viológeno – TEMPO, otro polímero redox candidato a utilizarse en las RFB es el politiofeno.

El politiofeno puede ser sintetizado por polimerización electroquímica y química a partir del tiofeno. En enfoque electroquímico el politiofeno tiene un sobrepotencial muy bajo y una intensidad de corriente muy alta en la voltamperometría cíclica. Además, es utilizado en forma de macropartícula y actúa como especie activa inicial para las reacciones redox en los electrodos positivos y negativos. El rendimiento de carga y descarga se pueden poner a prueba en celdas estáticas y de flujo. En la celda de flujo, los fieltros de carbono son eliminados para evitar la interrupción del flujo de los electrolitos [9].

La batería se carga a 3 V y se descarga a 1 V a densidades de corriente de 1, 0.5 y 0.2 mA/cm². La figura 12, muestra el ciclo de carga y descarga de esta batería realizada durante los primeros 8 ciclos a 0.5 mA/cm², utilizando el 34.5% de su capacidad teórica. El uso de este % se debe a la baja conductividad del politiofeno, que está en el rango de 10⁻¹⁰ a 10⁻⁵ S/cm en sus estados neutrales comparando a su estado con carga con conductividad de 10⁻⁴ S/cm a través de su n – dopaje o p – dopaje, es decir, cambiando la propiedades eléctricas de este compuesto. Esto dificulta las reacciones de descarga de las partículas interiores de estos compuestos; el espesor de partícula es un factor limitante para llevar a cabo estudios de voltamperometría cíclica [9].

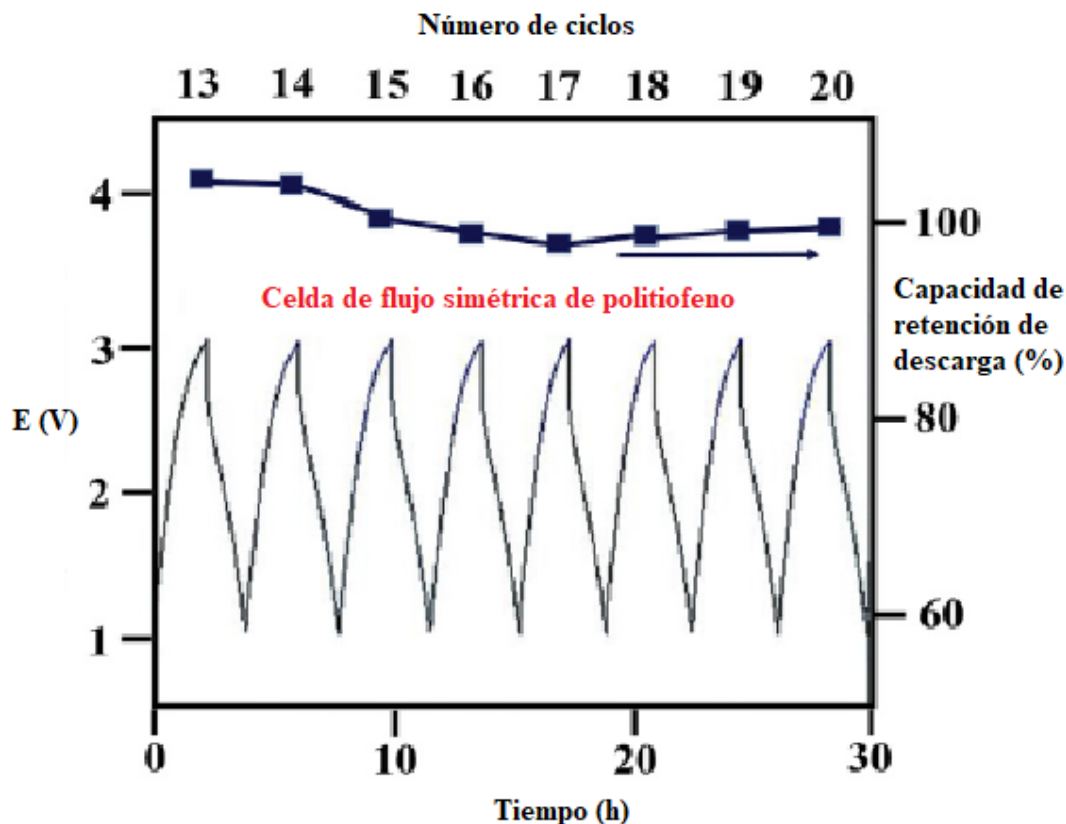
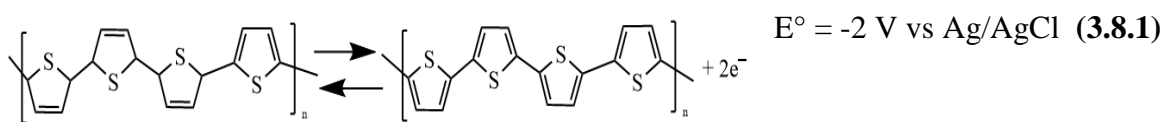


Figura 12. Gráfico de potencial (E), de capacidad de retención de descarga en función del número de ciclos (#) y del tiempo (t) (sistema basado en politiofeno) [9].

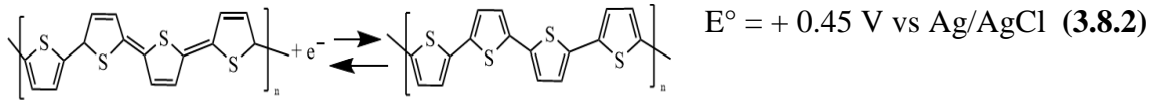
En los polímeros conductores, cada unidad repetida de tiofeno puede acomodar o perder electrones con un potencial de -2 V vs Ag/AgCl y + 0.45 V vs Ag/AgCl respectivamente. La carga específica de estos materiales puede alcanzar la cantidad de 319 mAh/g [9].

Las reacciones redox llevadas a cabo en este sistema son [9]:

- En el electrodo negativo, la reacción es:



- En el electrodo positivo, la reacción es:



Con estas reacciones llevadas a cabo en una RFB, las eficiencias coulombicas y energéticas son del 77.5% y 60.9% respectivamente, con una capacidad de retención del 100%. La figura 13, muestra las eficiencias de esta batería a un rango de densidad de corriente de 1 a 0.2 mA/cm² [9].

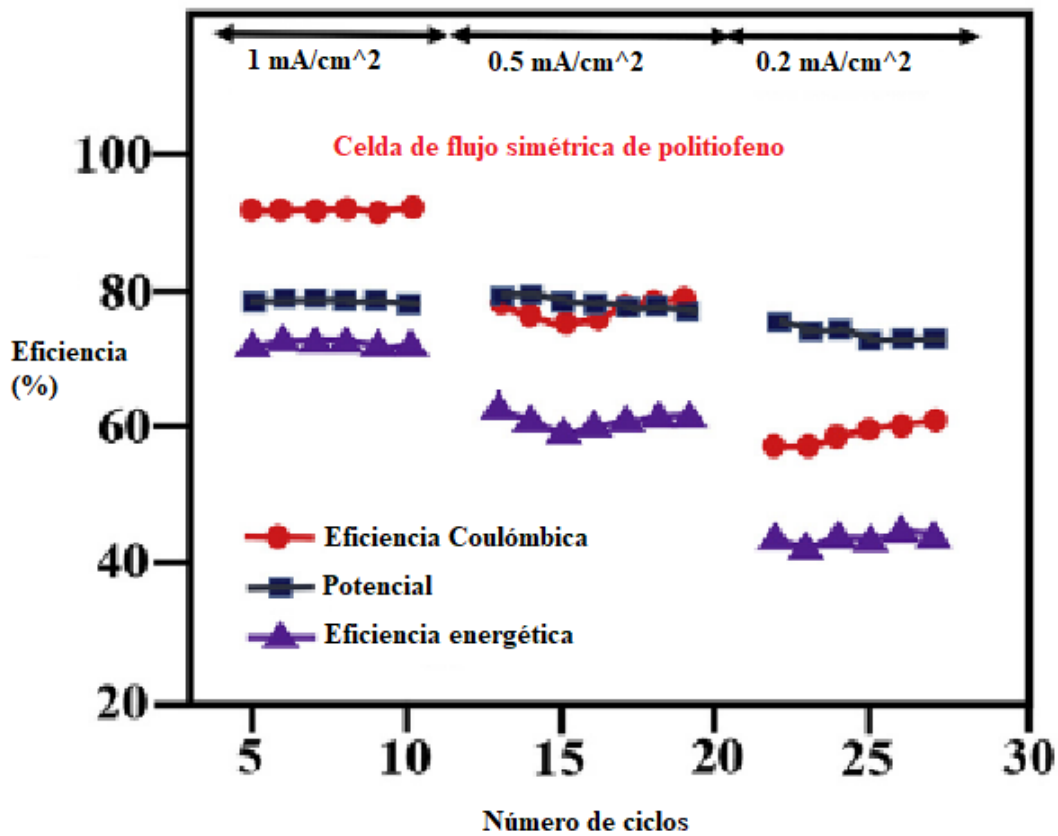


Figura 13. Gráfico de eficiencia de potencial (%), en función del número de ciclos (#) en una celda de flujo a un rango de densidad de corriente de 1 – 0.2 mA/cm² (sistema basado en politiofeno) [9].

A pesar de que no se utilizan filtros de carbono, las eficiencias de potencial se mantienen por encima del 75%, mientras que las eficiencias coulombicas son más altas a una densidad de 1 mA/cm², debido a que a una densidad mayor la eficiencia coulombica es más satisfactoria en la celda y la reducción de las tasas de cruce de especies activas en los ciclos más cortos de carga y descarga [9].

En el futuro, es conveniente trabajar con materiales activos en forma de nanopartículas en lugar de micropartículas, ya que si el espesor de partículas es menor, se tiene una eficiencia de potencial, energética y coulombica mayor, y de esta forma el transporte de masa es más efectivo.

3.9. RFB híbrido con Polímero TEMPO de Zn

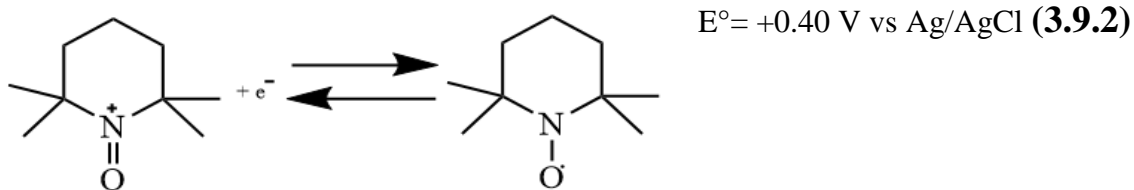
El compuesto TEMPO, es un polímero activo positivo en sistemas acuosos y no acuosos en virtud de su potencial de electrodo de + 0.4 V vs Ag en presencia de electrolitos con carbonatos y una estabilidad química en forma de radical libre. En este punto, se hace mención a las RFB con sistema híbrido utilizando Zn metálico en el electrodo negativo acompañado del compuesto TEMPO en el electrodo positivo [9, 17].

En el proceso de carga, el Zn metálico (Zn⁰) se deposita en el electrodo negativo, mientras que la molécula de TEMPO es depositada en el electrodo positivo, se oxida y se transforma al catión oxamonio (TEMPO⁺). En el proceso de descarga, el catión oxamonio se reduce a la molécula de TEMPO como radical libre, mientras que el Zn⁰ se oxida y se transforma en el ion Zn²⁺, esta descarga ocurre de la siguiente manera [9, 17]:

- **En el electrodo negativo, la reacción es:**



- En el electrodo positivo, la reacción es:



Se realiza el proceso de carga y descarga en una celda de flujo utilizando papel aluminio con fieltro de carbono como electrodos negativo y positivo respectivamente. El electrolito negativo consta de una solución de Perclorato de zinc ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$) 0.5 mol/L en presencia de una mezcla de electrolitos orgánicos con carbonatos con relación volumétrica de 1:1:1 de carbonato de etilo, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo (1:1:1 / EC: DMC: DEC, por sus siglas en inglés), mientras que el electrolito positivo contiene mezclas del copolímero TEMPO con una concentración máxima de 13 mg/mL en una solución que contiene la misma composición que el electrolito negativo [9, 17, 18].

La figura 14, muestra los ciclos estables de carga y descarga en un rango de potencial de 0.5 – 2 V a una densidad de corriente de 1 mA/cm² en función del tiempo, se tiene una caída de potencial de 280 mV entre las mesetas de carga y descarga.

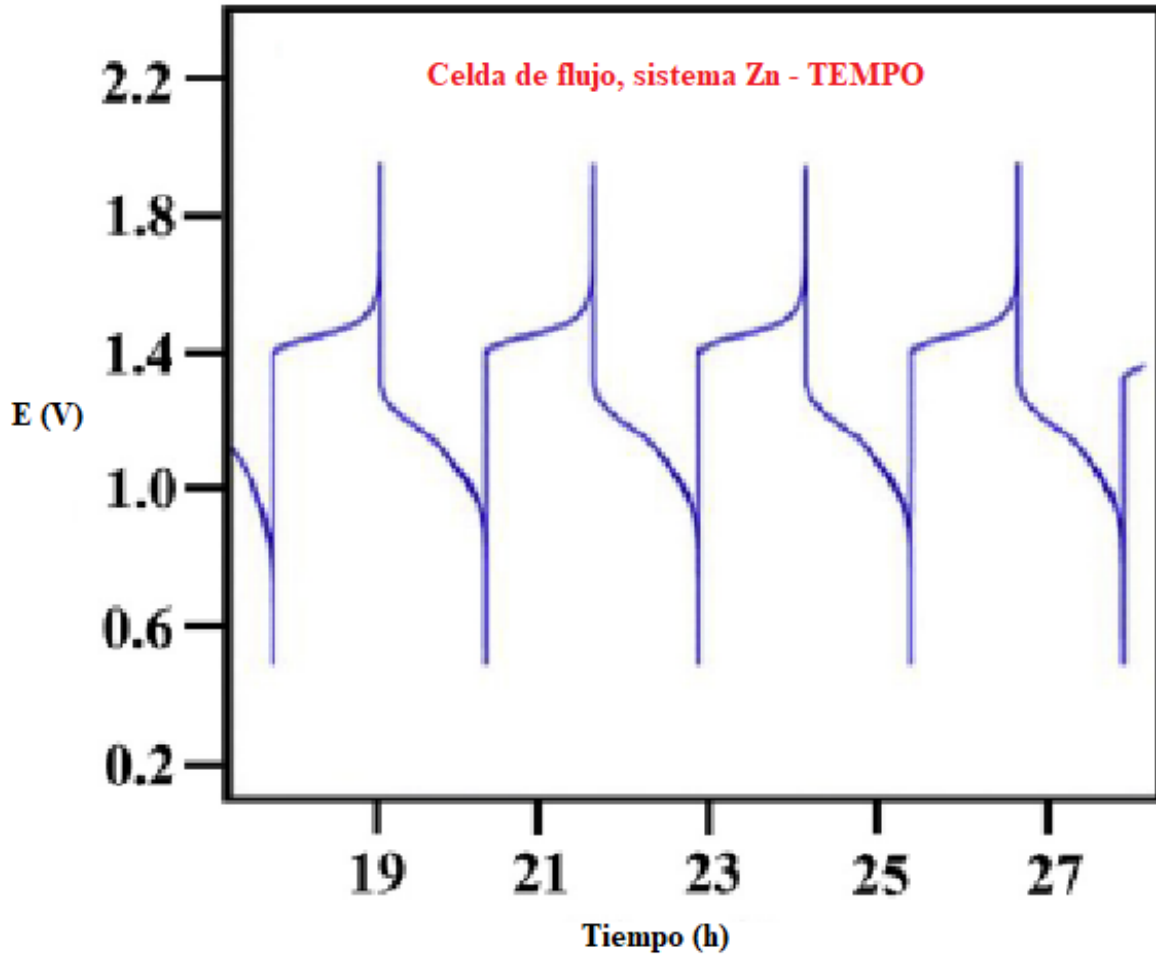


Figura 14. Gráfico de potencial de celda (E), en función del tiempo (t) en una celda de flujo a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 (sistema Zn - TEMPO) [9, 17].

La figura 15, muestra el comportamiento de las eficiencias de potencial, esto quiere decir que al aumentar la densidad de corriente la eficiencia de potencial disminuye desde el 80% a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 hasta el 42% a 5 mA/cm^2 . Las eficiencias coulombicas son superiores al 90% en un rango de densidad de corriente de $0.5 - 5 \text{ mA/cm}^2$, con una eficiencia máxima del 98%. La máxima capacidad de carga es de 10 mAh y de descarga es de 8.7 mAh a una densidad de corriente de 0.2 mA/cm^2 , una capacidad de carga constante es de 6.2 mAh, mientras que de descarga es de 6.1 mAh en un rango de densidad

de 1 – 3 mA/cm², y una capacidad mínima de carga es de 4 mAh y de descarga de 3.8 mAh a una densidad de 5 mA/cm².

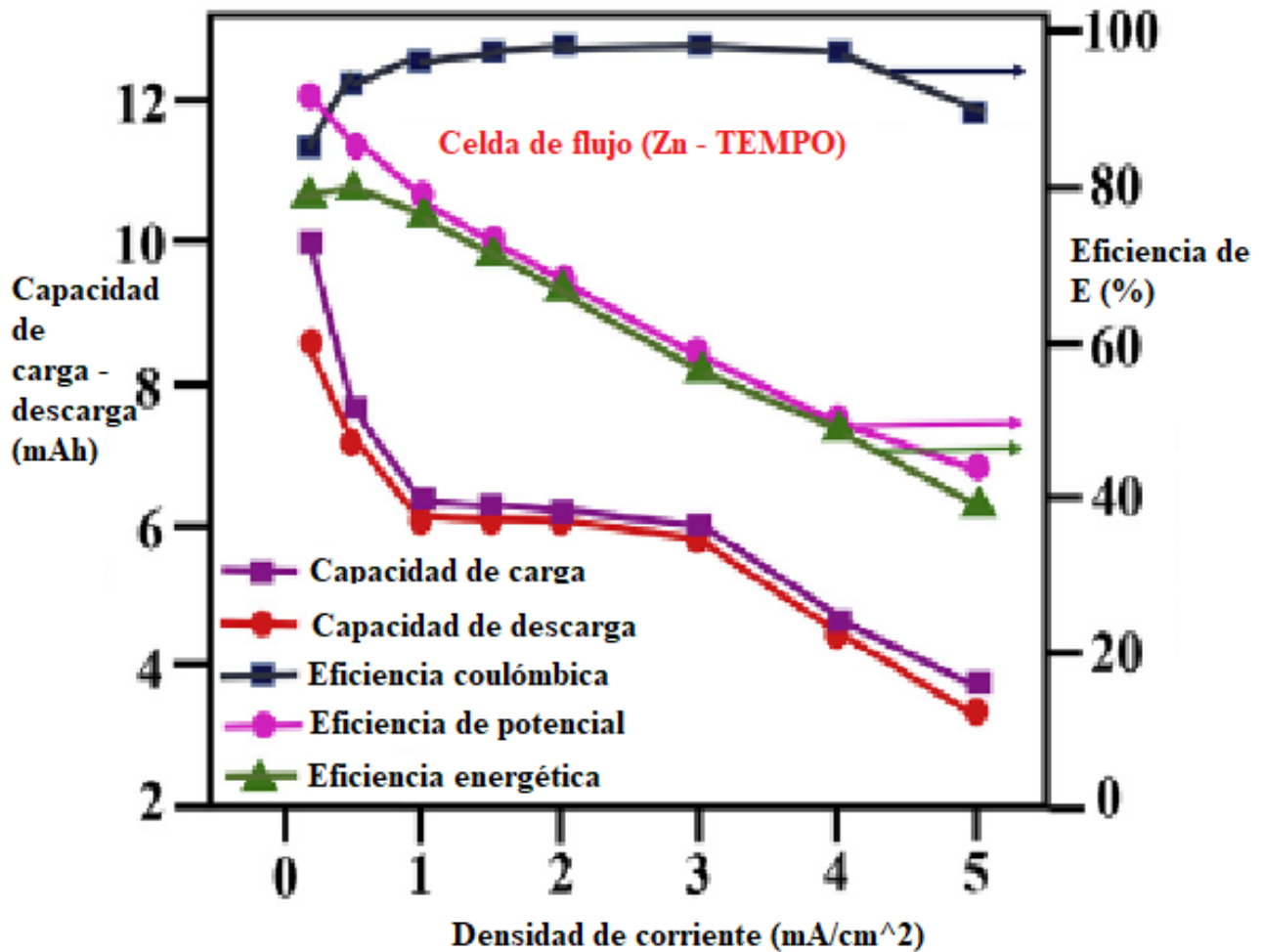


Figura 15. Gráfico de capacidad de carga – descarga (c) y de eficiencia coulombica, potencial y energética en función de la densidad de corriente (sistema Zn - TEMPO) [9].

3.10. RFB híbrido de cadmio en presencia de cloro - benzoquinona ácida

La RFB híbrida de cadmio (Cd) con cloro (Cl⁻), acompañado de benzoquinona ácida, puede tener altas eficiencias coulombicas y energéticas de 99% y 82% durante 100 ciclos de carga y descarga a una densidad de corriente de 10 mA/cm². El Cd metálico, es depositado en el electrodo negativo, mientras que el tetracloro – 1,4 – benzoquinona (cloranil) se deposita en el electrodo positivo como especie catódica [9, 19]. Este sistema puede llegar a ser un candidato potencial para el desarrollo de RFB únicas [19].

El Cd es un metal con alto potencial de hidrógeno (H₂), utilizado como aditivo electrolítico en baterías comerciales para suprimir la evolución de hidrógeno. Esto hace que los iones de Cd²⁺ puedan depositarse sobre cobre (Cu) en medio ácido (H₂SO₄) a una concentración de 0.5 mol/L [19]. El uso del Cd no da a lugar a la contaminación ambiental, debido a que la celda de flujo redox es un sistema electroquímico sellado permitiendo que las especies activas sean utilizadas colectivamente a gran escala, esto facilita que los materiales activos sean reciclados [19].

Este sistema cuenta con la novedad de no requerir una membrana de separación iónica o un separador microporoso, debido a que los productos cargados se encuentran en estado sólido en los electrodos positivo y negativo respectivamente. El uso de electrodos en estado sólido, hace una distinción de esta RFB a otras RFB que utilizan especies orgánicas activas solubles en estado líquido vistas anteriormente, esto a su vez, no permite que la capacidad de los electrodos aumente mediante el uso de electrolitos concentrados o de mayor volumen [19].

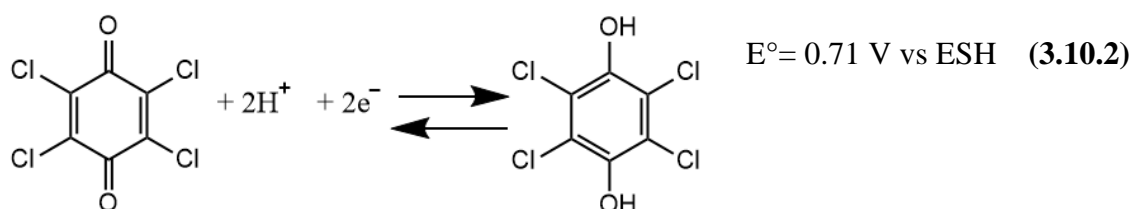
El resultado de utilizar estos materiales orgánicos (cloranil), son reacciones electroquímicas altamente reversibles con un potencial en el electrodo positivo de 0.71 V vs ESH en electrolitos altamente ácidos. Por otro lado, el Cd se usa en el electrodo negativo para minimizar las reacciones secundarias en este sistema, debido a su alto sobrepotencial de hidrógeno [9].

Durante la carga de esta batería, la benzoquinona se reduce a su forma de hidroquinona, mientras que el Cd se deposita en el Cu. Durante la descarga, las reacciones reversibles toman lugar de la siguiente manera [9]:

- En el electrodo negativo, la reacción es:



- En el electrodo positivo, la reacción es:



El electrolito soporte está basado en electrolitos de sulfato de cadmio ($CdSO_4$), con amonio (NH_4^+) en medio ácido. La batería de Cd y benzoquinona realiza 100 ciclos de carga y descarga a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 con un rango de potencial de $0.5 \text{ V} - 1.3 \text{ V}$. El potencial a circuito abierto es de 1.2 V con potenciales promedio de carga y descarga de 1.18 V y 0.97 V respectivamente. La figura 16, muestra el comportamiento de carga – descarga de potencial en función del tiempo, con una caída de potencial inicial de 300 mV [19].

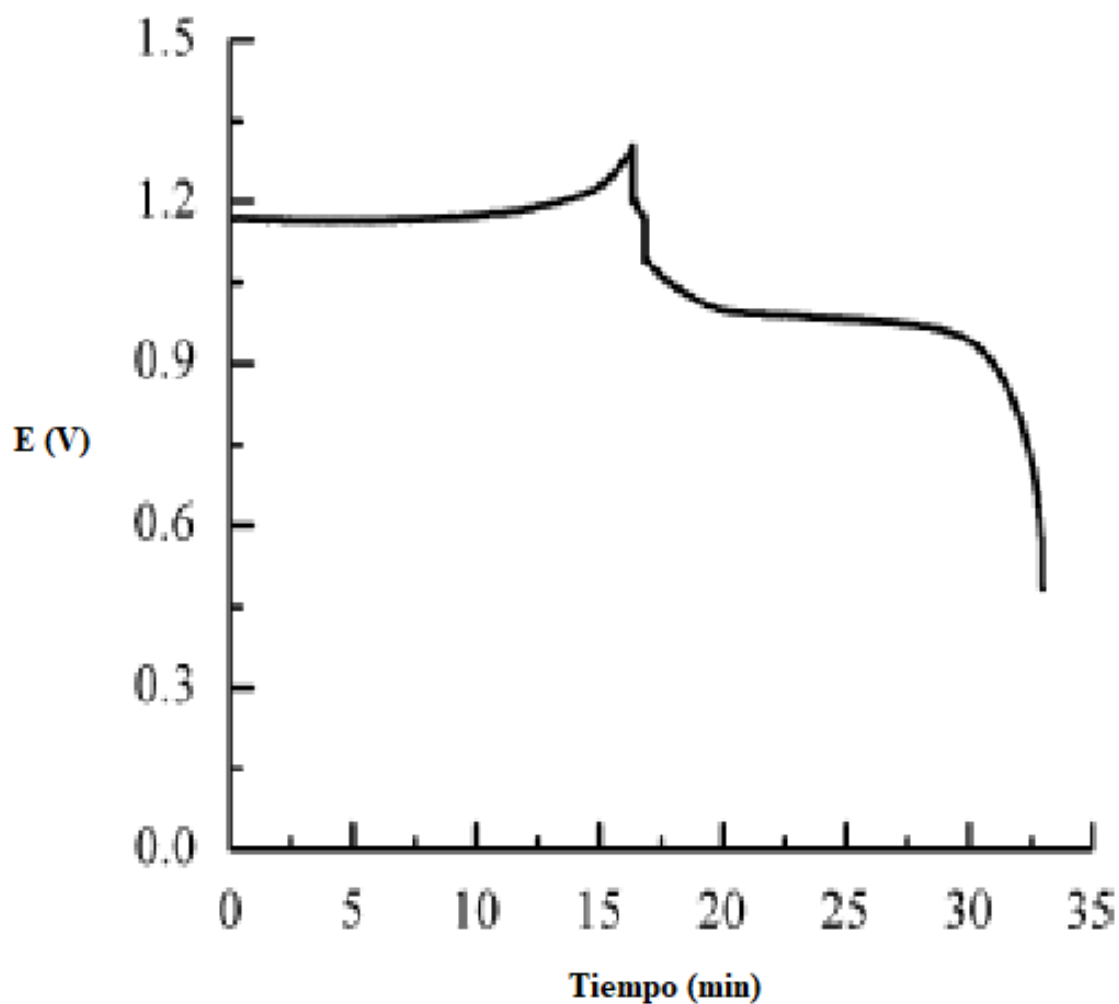


Figura 16. Gráfico de carga y descarga de potencial (E) en función del tiempo (t) (sistema híbrido Cd - Cloranil) [19].

En los primeros ciclos de carga y descarga la eficiencia coulombica y energética son relativamente bajos, lo que indica una baja utilización de clorobenzoquinona. Después de 10 ciclos de carga y descarga la eficiencia coulombica y energética aumenta hasta el 99% y 82% respectivamente [19].

La figura 17, muestra un voltamperograma cíclico que se obtiene en un electrodo de Cloranilo con CdSO_4 0.1 mol/L, en presencia de NH_4^+ en medio ácido durante 10 ciclos iniciales, mostrando una reducción formada y picos de oxidación acoplados a un rango de

potencial de 0.82 – 1.2 V & ESC respectivamente. El potencial del Cloranil es alrededor de 0.47 V vs ESC, lo cual indica que es una pareja adecuada para usarse en el electrodo positivo de una RFB [19].

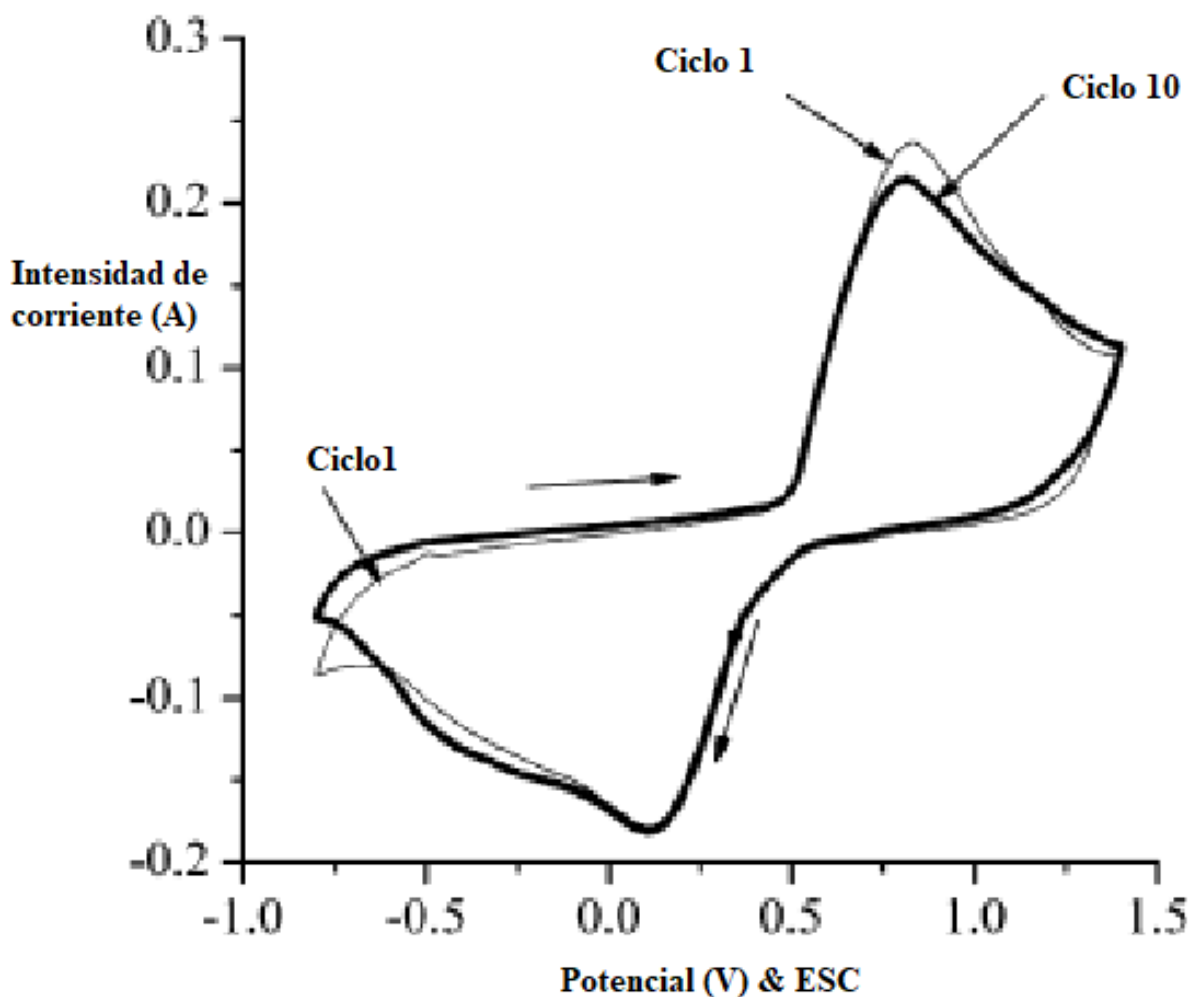


Figura 17. Voltamperograma del sistema híbrido Cd - Cloranil [19].

En este voltamperograma se compara el primer ciclo de carga – descarga con respecto al ciclo 10, el resultado es una variación mínima en el comportamiento del primer ciclo con respecto al ciclo 10 [19].

La figura 18, muestra el comportamiento de las eficiencias coulombicas y energéticas respectivamente durante los 100 ciclos de carga y descarga de este sistema a una densidad de corriente de 10 mA/cm².

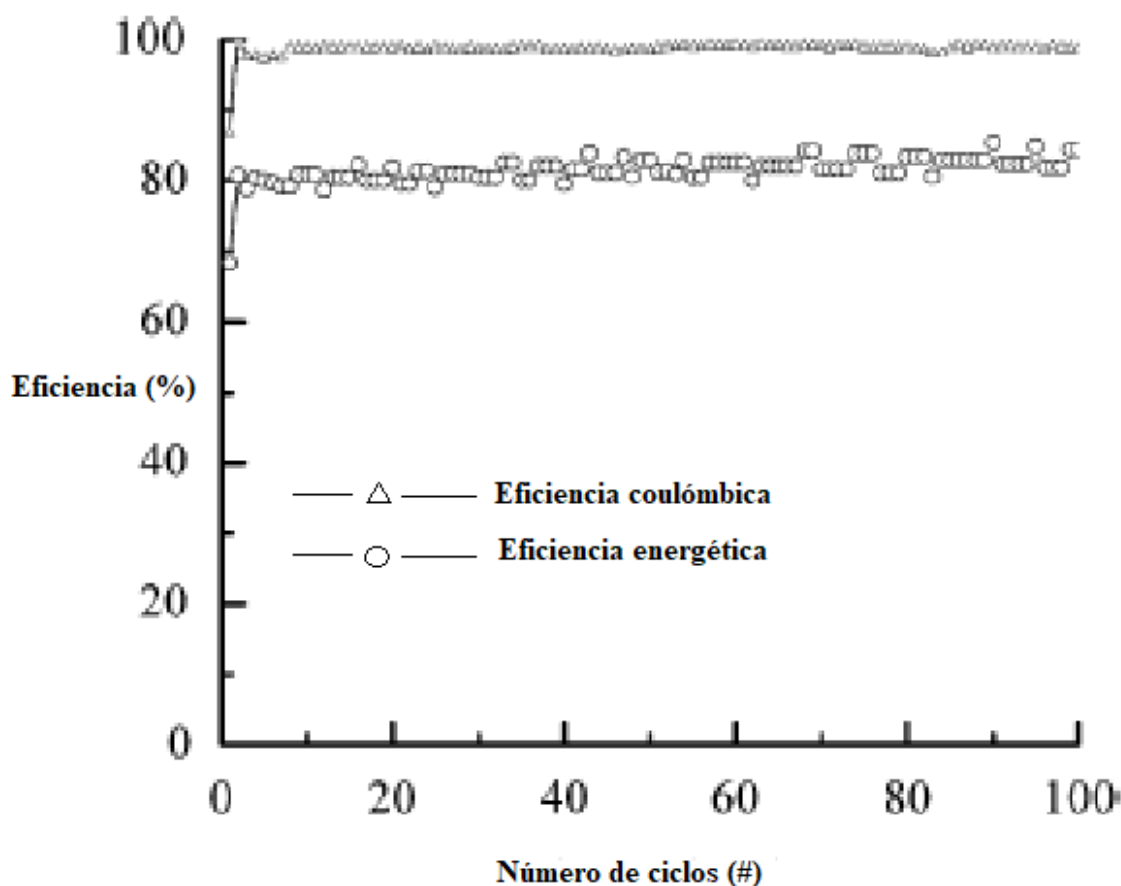


Figura 18. Gráfico de eficiencia coulombica y energética (%) en función del número de ciclos (#) (sistema híbrido Cd - Cloranil) [19].

El principal inconveniente de este sistema es la capacidad limitada en el electrodo de clorobenzoquinona, ya que este puede ser reemplazado por especies orgánicas solubles mientras se minimiza directamente la reacción en el depósito metálico con el electrodo negativo [19].

Este sistema proporciona un patrón ideal para la aplicación de materiales orgánicos en baterías secundarias. Este sistema es digno para profundizar su estudio.

3.11. Conclusión respecto al uso de compuestos orgánicos en la elaboración de las RFB

El uso de parejas orgánicas redox en electrolitos acuosos y no acuosos ha tenido un enfoque prometedor, ya que estos materiales pueden ser de bajo costo y abundantes. De tal forma que su rendimiento puede ser ajustado modificando su estructura química. En años recientes, se han llegado a producir desarrollos significativos en las RFB orgánicas, esto llegándose a realizar a introducir nuevos grupos funcionales de moléculas orgánicas altamente solubles y capaces de proporcionar un potencial de celda y una capacidad de carga comparable a los sistemas convencionales de metal [\[9\]](#).

A parte de los sistemas orgánicos mencionados anteriormente, existen otros compuestos más, los cuales pueden ser candidatos a la elaboración de RFB con sistemas orgánicos. En el apartado de apéndice, en las tablas A y B, se muestran los compuestos orgánicos candidatos a la elaboración de RFB orgánicos y las condiciones que deben tener para llevar a cabo su proceso tanto en electrolitos acuosos y no acuosos [\[9\]](#).

El comportamiento electroquímico de las especies orgánicas es diferente al comportamiento de las especies metálicas, es por ello que el desarrollo de celdas específicas al igual que el desarrollo de electrodos y separadores específicos, son necesarios para obtener niveles competitivos de rendimiento.

Capítulo 4

4. Aspectos de ingeniería electroquímica y de diseño de una RFB

4.1. Modos de circulación de los electrolitos

Las RFB, se pueden construir para recirculación por lotes o para una operación de un paso simple, siendo el primer tipo el más adecuado y utilizado en la industria.

La mayoría de las RFB suelen funcionar en modo de recirculación por lotes, esta función consiste en un conjunto de pilas alimentadas de forma hidráulica en paralelo, mientras que las pilas entre conjuntos hidráulicos separados están conectados eléctricamente en serie. A su vez, las celdas en las pilas, son alimentadas por colectores internos en la pila o mediante tubos externos. Hay varias formas en que los electrolitos de una RFB pueden circular a través de las celdas unitarias, entre el conjunto de pilas y los tanques.

Los 2 modos de funcionamiento de las RFB son [\[11\]](#):

- **Modo paso simple:** Este modo se puede utilizar para aplicaciones de inicio en negro, es decir puesta en marcha en ausencia de energía eléctrica externa. Los electrolitos fluyen desde los tanques de almacenamiento hasta los tanques receptores, pasando a través de los módulos o entradas de flujo. El tiempo de residencia en los módulos es limitado, reduciendo el grado de conversión (eficiencia). Estos sistemas se aproximan al modelo de un reactor de flujo tapón de paso único.
- **Modo recirculación por lotes:** Estos sistemas requieren de 2 tanques principales para una RFB dividida, lo cual es económico. Cada uno de los electrolitos circula entre las pilas y un solo tanque. En los tanques se mantiene una concentración uniforme. Durante la carga y los ciclos de descarga se realiza un cambio de concentración de forma gradual. Este sistema se aproxima a un reactor de flujo tapón de recirculación por lotes.

Independientemente del tipo de operación, en términos de hidráulica de conexiones un conjunto de varias pilas puede ser conectado de las siguientes formas:

- **Pilas conectadas en paralelo:** Esta es la configuración más común en la industria; las pilas individuales de un arreglo de varias pilas están conectadas a los tanques en paralelo. Todos los módulos funcionan con la misma entrada de concentración de especies activas y con caudales similares de flujo; en la parte interna de la pila, el fluido es alimentado a las celdas. Este conjunto de módulos, se puede aproximar a un modelo de reactor de flujo tapón. Esta configuración es más común en una RFB de tamaño mediano. La figura 19, muestra el esquema de varias pilas de celda alimentadas con electrolitos en paralelo.

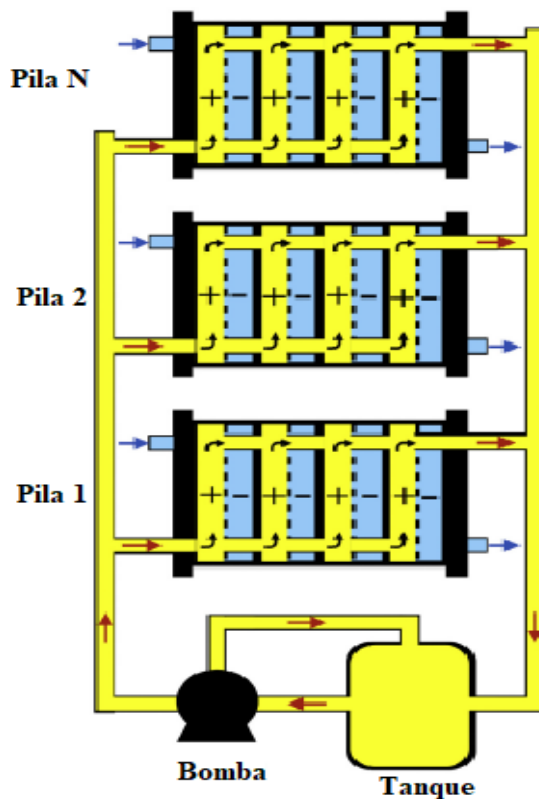


Figura 19. Esquema de varias pilas alimentadas con electrolitos en paralelo [11].

- **Pilas conectadas en cascada:** Los módulos están conectados de forma hidráulica en serie, y los electrolitos fluyen a través de cada módulo de forma sucesiva. En este caso la concentración de las especies activas es diferente en cada módulo. La conversión fraccional progresiva, se puede estimar modelando la matriz como una cascada de reactores de flujo tapón, para garantizar que los módulos finales en la matriz no presentan bajo rendimiento. Esta configuración se implementa en sistemas grandes con electrodos planos, para reducir el tamaño, el costo del sistema de tuberías y el costo de las conexiones eléctricas.

Con respecto al flujo interno dentro de una pila a través de la celda, esto se puede realizar de dos maneras [\[11\]](#):

- **Celdas alimentadas por electrolitos en paralelo:** Esta es la configuración más ventajosa. Los colectores internos o los tubos externos alimentan de forma simultánea a las celdas en las pilas, buscando alcanzar el mismo caudal de flujo en cada una de ellas. El electrolito fluye de abajo hacia arriba para desplazar las burbujas de gas. Estas pilas pueden ser modeladas como un reactor de flujo pistón, con el área combinada de electrodos de todas las celdas.
- **Celdas alimentadas por electrolitos en cascada o en serie:** Esta configuración no se recomienda. Debido a que el electrolito fluye a través de todas las celdas de forma sucesiva, lo que significa que su concentración va cambiando de forma gradual. Esto da como resultado una caída de presión mayor y un flujo no uniforme a través de las celdas. Dependiendo de la orientación de la pila, el flujo puede alternar su dirección, provocando problemas con el gas atrapado. En teoría las corrientes de derivación (shunt currents) pueden minimizarse.

Para las pilas y celdas alimentadas en cascada, existen dos tipos de dirección relativa de flujo de los electrolitos positivo y negativo, los cuales son [\[11\]](#):

- **Flujo de electrolitos en una misma dirección:** Esta forma es un flujo simple. Ambos electrolitos entran por sus colectores de entrada respectivos y la dirección de flujo es la misma (flujo relativo al eje longitudinal del módulo). La conversión de las especies redox a través de las celdas aumenta en la misma dirección.
- **Flujo de electrolitos en direcciones opuestas:** Los colectores de entrada del módulo de cada electrolito, son colocados en lados opuestos, lo que significa que el flujo del electrolito cargado y el del electrolito consumido fluyen a través de la primera y última celda. Esta configuración puede reducir la caída de potencial y la transferencia de agua al mismo tiempo que aumenta la eficiencia de carga.

4.2. Configuración de flujo en los electrodos

Existen 3 configuraciones básicas de electrodos con respecto al flujo del electrolito, al momento de fluir a través de las celdas de flujo de placas paralelas [11]. En las configuraciones Flujo Por (Flow – By o FB) y Flujo a Través (Flow – Through o FT) del electrodo, la corriente eléctrica es perpendicular y paralela al flujo del fluido respectivamente. La configuración de flujo a través del electrodo, solo es posible con electrodos porosos. La configuración de flujo por el electrodo es la más económica y práctica, siendo la más utilizada en las RFB.

El área de superficie activa de los electrodos porosos en la configuración de FB aumenta considerablemente, lo que significa que el transporte de masa mejora, en el caso de los electrodos de fieltros y malla, en comparación con los electrodos planos. Usualmente los electrodos porosos están comprimidos contra las placas bipolares para garantizar una buena conexión eléctrica, y para que no quede espacio entre el fieltro y la membrana. Normalmente es colocado un promotor de turbulencia inerte en el canal de flujo, para mantener una membrana de separación de electrodos uniforme [11].

En el diseño de una RFB, se aplica la configuración de flujo cruzado a través de los campos de flujo en las placas bipolares adyacentes a los electrodos de fieltro, mecanizado por medio de un serpentín [11].

Los campos de flujo se pueden cortar de los electrodos de fieltro, es por ello que se considera el uso de electrodos de papel de carbón perforado, para evitar el corte de los campos de flujo a través de los electrodos de fieltro [11].

Esta configuración al realizarla en una celda pequeña, el flujo a través del electrodo poroso aumenta, lo que resulta un aumento significativo en el rendimiento, mientras que la caída de presión disminuye sobre la celda [11].

4.3. Campos de flujo de los electrolitos y su distribución

El diseño de los campos de flujo, el diseño de celdas y la pila de celdas, giran alrededor del estudio de la hidrodinámica controlada. La simulación y el modelado de campos de flujo y colectores de electrolitos dentro de las celdas mediante CFD o cualquier herramienta computacional, se considera atractivo para el proceso de diseño. La simulación y el modelado de una RFB son considerados únicamente de manera concisa y cualitativa, esto se refiere a que se basa en un análisis detallado al diseño de una RFB. Los modelos deben tener relación con las condiciones operativas, el rendimiento, capacidad de carga, eficiencia de energía y el potencial de carga y descarga de una RFB. Comúnmente, el modelado de una RFB debe ser capaz de predecir y racionalizar los resultados obtenidos de forma experimental, por ejemplo [11]:

- a) Potencial de celda y de pila en función de tiempo y densidad de corriente respectivamente.
- b) Rendimiento de la RFB y eficiencia de energía en función del tiempo bajo diversas condiciones de operación.

- c) Las distribuciones locales del flujo de los electrolitos y densidad de corriente en función de la posición y el tiempo dentro de una celda.

Los diseños típicos de campos de flujo utilizados en las RFB, son los campos de flujo en serpentin (SFF) y los campos de flujo interdigitados (IFF) por sus siglas en inglés [20]. En la figura 20, se muestran las estructuras de los SFF y los IFF.

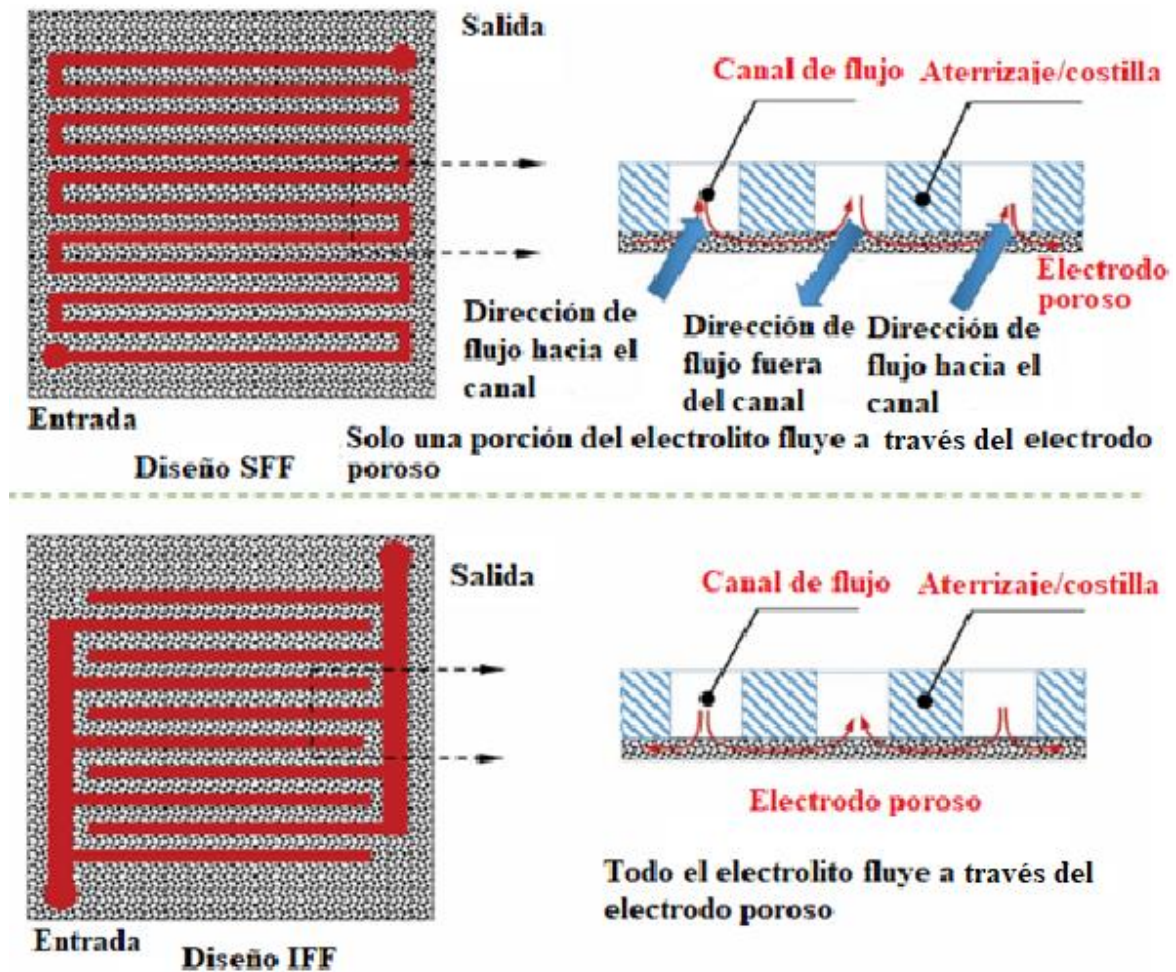


Figura 20. Estructuras típicas utilizadas en las RFB [20].

Se puede observar que el flujo de electrolito, puede ser forzado a través del electrodo poroso y los canales de flujo adyacentes tanto para el SFF como para el IFF. La diferencia entre estos dos diseños es que en el SFF solo una pequeña fracción del electrolito fluye a

través del electrodo poroso, mientras que en el IFF todo el electrolito fluye a través del electrolito poroso [20].

Desde el punto de vista de la estequiometría del electrolito con el electrodo, el diseño IFF tendría que ser mejor que el diseño SFF [20]. El inconveniente del diseño IFF se debe a que las distribuciones de flujo no son uniformes, ocasionando problemas de caídas de presión altas en el proceso, cuando la estructura IFF no se diseña adecuadamente [20].

Por otro lado, el diseño SFF es mejor que el IFF para un cierto rango de flujos volumétricos a la entrada, ya que es probable que la distribución de flujo del electrolito sea mas uniforme. Sin embargo, el campo de flujo en esta estructura llegue a depender de otros aspectos para este sistema [20].

En otros aspectos, se debe considerar que los flujos de los electrolitos a través de los electrodos porosos son perpendiculares a los flujos de corriente eléctrica, ya sea por medio de las configuraciones del electrodo FT Y FB del electrodo [20]. La figura 21, muestra 2 descripciones gráficas con respecto a las configuraciones de flujo FT y FB en 2 dimensiones [20].

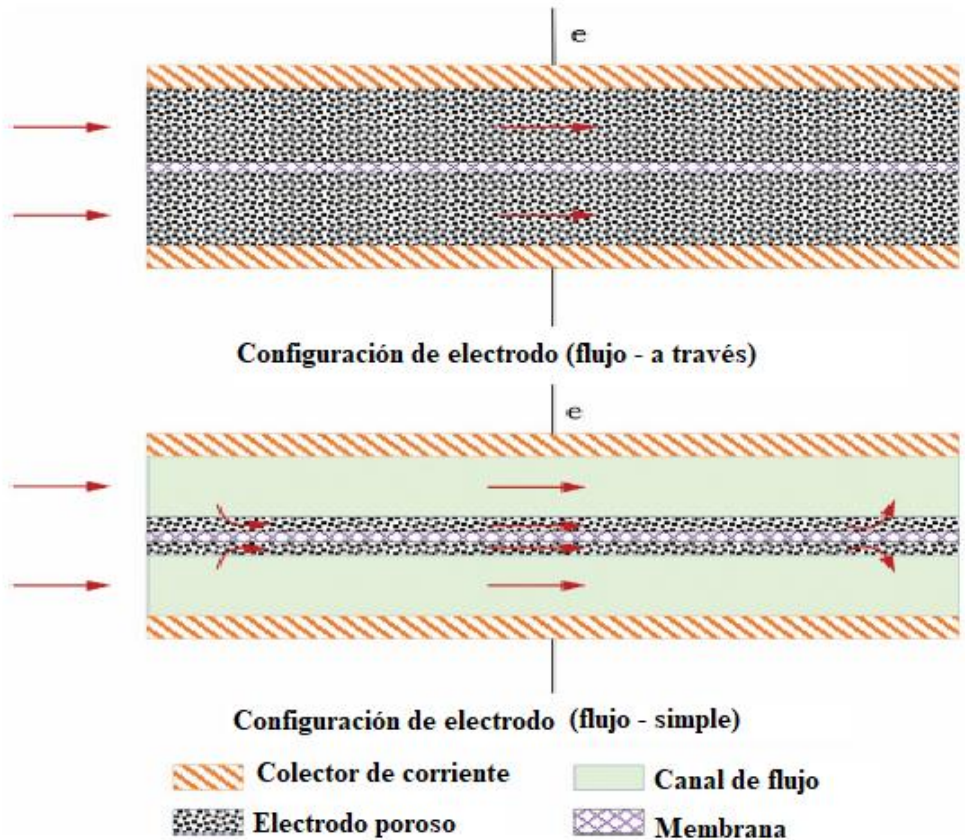


Figura 21. Configuraciones de los electrodos en 2 dimensiones usadas en las RFB [20].

En la actualidad, se han desarrollado campos de flujo de igual longitud de trayectoria (EPL) y con relación de aspecto (AR) por sus siglas en inglés, estos campos de flujo son evoluciones de diseño para la estructura IFF, donde todo el electrolito fluye a través del electrodo poroso. Para ello se ha desarrollado un campo de flujo cónico interdigitado a microescala en 3 dimensiones, con este enfoque innovador se puede genera una mayor densidad de potencia por encima de 0.99 W/cm^2 [20]. La figura 22, muestra el escalamiento de un campo de flujo en 3 dimensiones, así como micrografías electrónicas de barrido (SEM), por sus siglas en inglés mismas que señalan 4 diseños diferentes con respecto a los canales de flujo [20].

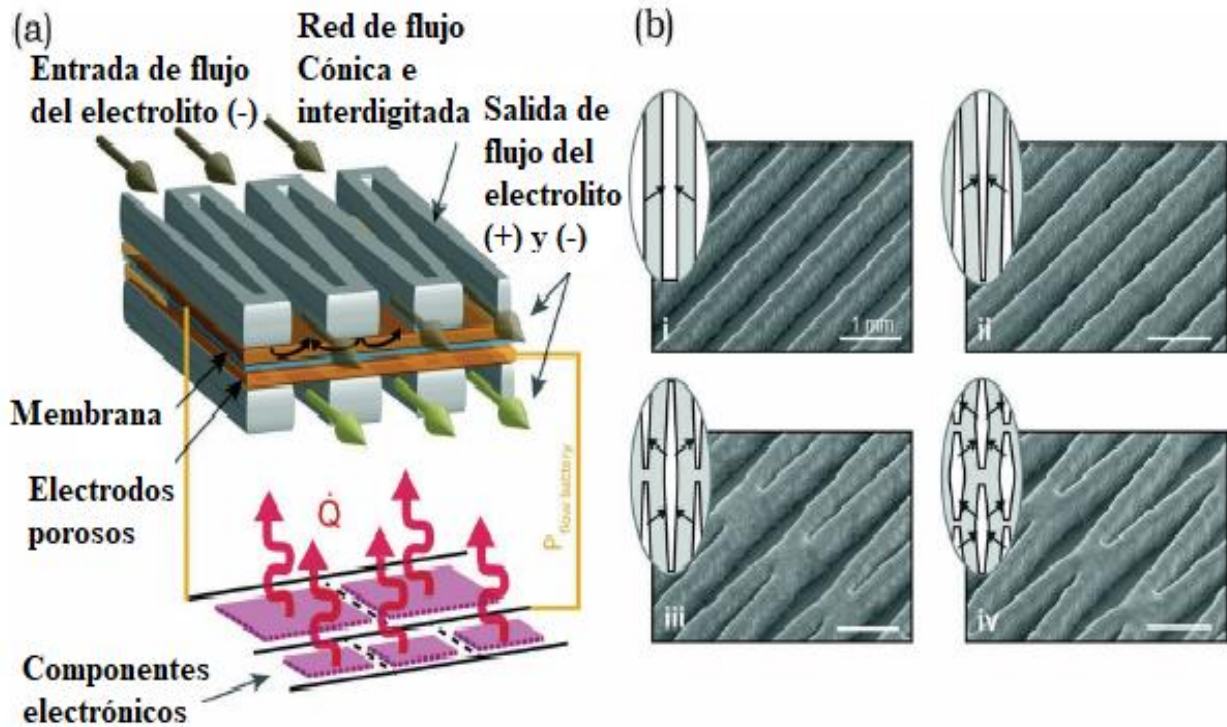


Figura 22. Diseño de campo de flujo cónico interdigitado en 3 dimensiones (a). Micrografías electrónicas de barrido (SEM) (b) [20].

La descripción de las micrografías se muestra a continuación [20]:

- i. **Canales de flujo directo de un paso simple.**
- ii. **Canales de flujo cónico de un paso simple.**
- iii. **Canales de flujo cónico de doble paso.**
- iv. **Canales de flujo cónico de paso cuádruple.**

Por otra parte, es importante definir los criterios para la optimización de rendimiento de una RFB, por ejemplo, simplicidad de diseño, el costo capital, así como el costo del funcionamiento, la eficiencia energética y el enfoque computacional adecuado [11]. El

modelo de una RFB tiene enfoques de ingeniería tecnoeconómica, ingeniería química, multifísica y red eléctrica.

En una RFB, se debe garantizar que el flujo del electrolito sea disperso y uniforme para que el suministro de reactivo y el transporte de masa sean lo suficientemente altos y se pueda mantener una corriente uniforme y una distribución de potencial dispersa y uniforme en los electrodos, de lo contrario ocurre la aparición de zonas estancadas en los reactores electroquímicos (RFB), reduciendo el grado de conversión y la eficiencia del energía, y dando como resultado altas densidades de corriente localizadas [11].

El régimen de flujo (laminar, transicional o turbulento) en los compartimientos de los electrodos, prácticamente no es ideal siendo discontinuo en la relación longitud/volumen del electrodo, que muestra una alta turbulencia incluso a velocidades lineales de flujo relativamente bajas. Cabe mencionar, que las reacciones secundarias no deseadas como la evolución del gas pueden alterar de forma significativa el régimen del flujo [11].

Los dispersadores de flujo se colocan a lado de los colectores para mejorar la distribución de velocidad volumétrica de flujo [11]. Algunas veces, estos se encuentran como micro – pilares, colocados en la entrada de los campos de flujo para aumentar la dispersión del flujo. Estas características son menos necesarias con electrodos porosos de baja permeabilidad. El flujo se desarrolla en la celda a cierta distancia de los colectores de entrada, sobretodo en el caso de canales abiertos. Por lo tanto, las áreas cercanas de los colectores internos están equipadas con una sección del canal sin electrodo, conocido como sección de zonas tranquilas, permitiendo el desarrollo de flujo. Se ha establecido un parámetro geométrico adimensional para expresar el efecto de los flujos de alta velocidad (jets) provenientes del distribuidor de entrada y el desarrollo del flujo en el transporte de masa, lo que da una medida del predominio de estas corrientes (jets) con un tamaño de celda decreciente [11].

4.4. Caída de presión y potencia de bombeo

La operación de bombeo tiene un costo energético que reduce la eficiencia de una RFB, la potencia requerida para el bombeo es el producto de caudal (Q) y la caída de presión ΔP . En sistemas bien diseñados, estas pérdidas se pueden minimizar en un rango de 2 – 4%, y los requisitos para el cálculo de energía de bombeo son rutinarios en ingeniería química. Las demandas de bombeo en una celda, aumentan debido a la velocidad de flujo a la que fluye el electrolito, un área de sección transversal baja, colectores tortuosos, canales de flujo largos, uso de electrolitos de viscosidad alta y la presencia de electrodos porosos o promotores de turbulencias en el canal de flujo [\[11\]](#).

Aun así, una RFB requiere de una caída de presión suficiente para mantener una buena tasa de transferencia de masa, el suministro de reactivo adecuado y una eliminación del producto junto con una eliminación efectiva de gases cuando sea necesario.

Además de tomar en cuenta la caída de presión en una RFB, se toma en cuenta el uso de electrolitos de baja viscosidad, para mantener una velocidad de flujo moderada, baja turbulencia y evitar diferencias de altura en el circuito, siendo esta última característica la más importante para minimizar las pérdidas de bombeo. El funcionamiento de la bomba no se recomienda que sea de forma intermitente, ya que puede generar problemas de seguridad debido a la sobrecarga y la acumulación de gas.

La caída de presión en una RFB, se puede determinar mediante el factor de fricción o la permeabilidad del material del electrodo medido por Darcy, así como la caída de presión que ocurre en los colectores internos. La figura 23, muestra un gráfico donde se puede obtener la caída de presión en una RFB en función de la velocidad de flujo lineal media.

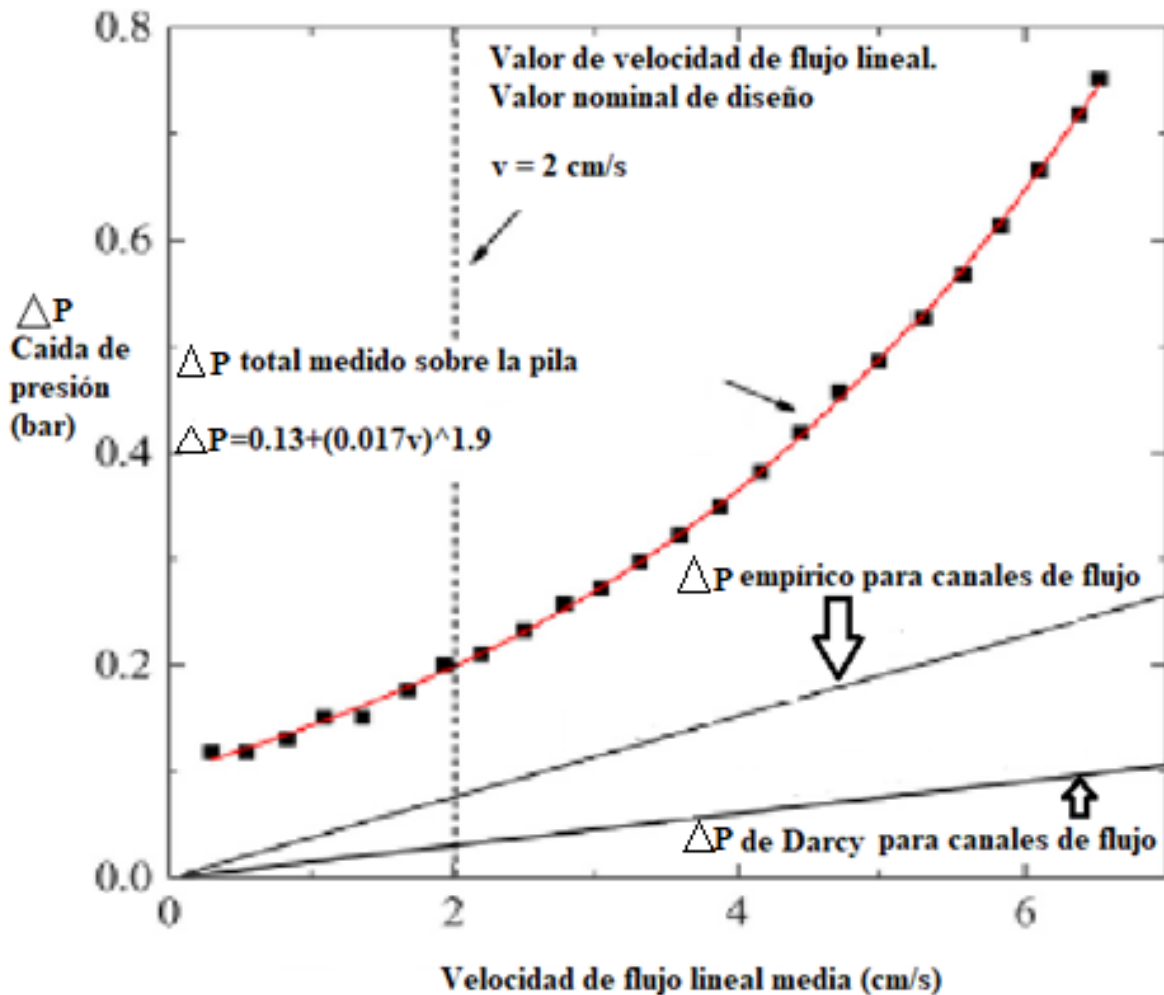


Figura 23. Gráfico de la caída de presión en canales de flujo y sobre una pila (ΔP [bar]) en función de la velocidad de flujo lineal media (v [cm/s]) [11].

Para la calidad del diseño de las celdas de una RFB, se pueden utilizar 2 relaciones como referencias, una es la caída de presión en función de la velocidad de flujo lineal (ΔP vs v) y el coeficiente volumétrico de transferencia de masa en función de la caída de presión ($k_m A_e$ vs ΔP). De manera económica, estas relaciones son importantes, ya que son parámetros de referencia para saber cuánta potencia se necesitar para lograr que el flujo de electrodos emita un caudal lineal medio considerable, y un rendimiento electroquímico mayor.

4.5. Aspectos de ingeniería y diseño operacional

4.5.1. Diseño del reactor

El diseñar un reactor electroquímico es una tarea interdisciplinada, ya que esta actividad abarca conocimientos de Electroquímica, Química, Ingeniería, Ciencia de materiales, simulación y modelado computacional. La figura 24, muestra un esquema que indica opciones a considerar con respecto al diseño de una celda RFB.

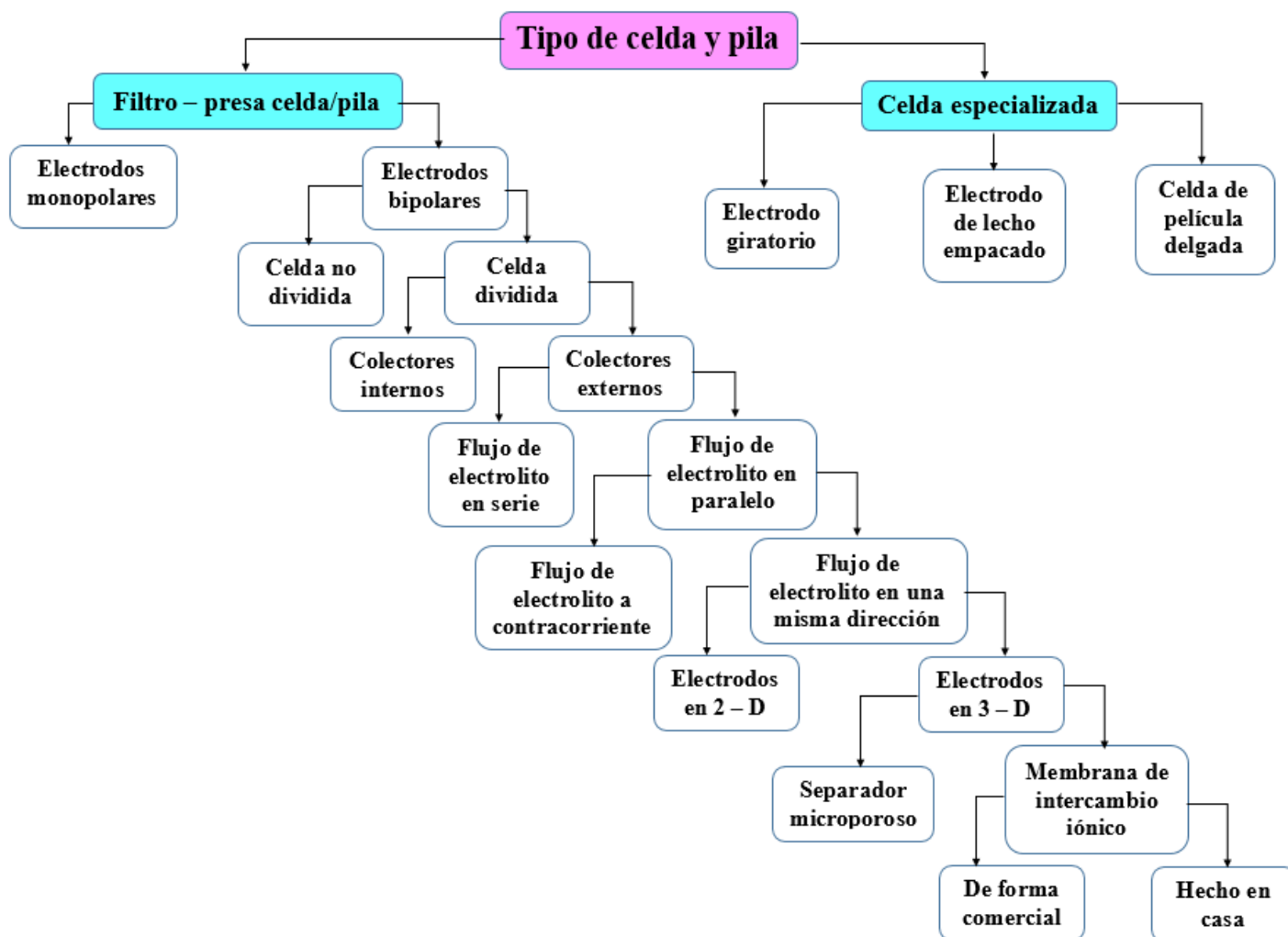


Figura 24. Esquema gráfico de opciones a considerar con respecto al diseño de una celda RFB [11].

Se pueden obtener estimaciones útiles de una celda RFB a partir del análisis dimensional y considerar modelos de reactores electroquímicos. Adicionalmente, con el fin de proporcionar una optimización dinámica detallada, se pueden realizar simulaciones en la RFB. Los componentes asociados a la celda RFB, se diseñan posteriormente con base a los requisitos del electrodo y la batería.

Como primer enfoque el tamaño del electrodo y el número de celdas en una pila, se establece basándose en la fracción de conversión deseada a un caudal dado en condiciones ideales [11].

Otro enfoque para el diseño, es analizar que la placa paralela o los reactores de tipo filtro prensa sean de una geometría adecuada para la RFB basándose a una configuración bipolar. Una pila típica, consta de varias celdas divididas separadas por membranas, comprimidas entre dos placas terminales. Este diseño modular proporciona facilidad de construcción, conveniente ensamblaje con respecto a la membrana y al electrodo, amplia gama de materiales y una producción en masa de sus componentes. Las placas de los electrodos al colocarse de forma paralela, ayuda a obtener un potencial y una distribución de corriente de forma uniforme, mientras que la configuración hace que el reactor electroquímico sea más compacto, eliminando la necesidad de colocar una barra colectora eléctrica para conectar los electrodos [11].

Los reactores de tipo filtro – prensa, también tienen la ventaja de ser escalables al aumentar el área de los electrodos, la cantidad de celdas en una RFB y/o la cantidad de pilas. Su principal inconveniente es la dificultad de lograr un flujo uniforme a través de los compartimientos de electrodos y un sellado hidráulico perfecto. Las corrientes desviadas (shunt currents), pueden disminuir su rendimiento y se requiere un diseño cuidadoso de este equipo para poder minimizar estos factores que afectan el proceso electroquímico en un reactor de tipo filtro – prensa [11].

Los principios generales del diseño de un reactor electroquímico son aplicados en el diseño de una RFB, a su vez aplica el costo de operación y de capital, la confiabilidad, la

simplicidad y la ingeniería de reacción adecuada. Una RFB, involucra una serie de opciones de diseño que determinaran su complejidad, costo y rendimiento.

La figura 25, muestra un esquema acerca de los factores que afectan el rendimiento de una celda en una RFB dividida en un circuito de flujo de electrolitos y depósitos con una recirculación por lotes.

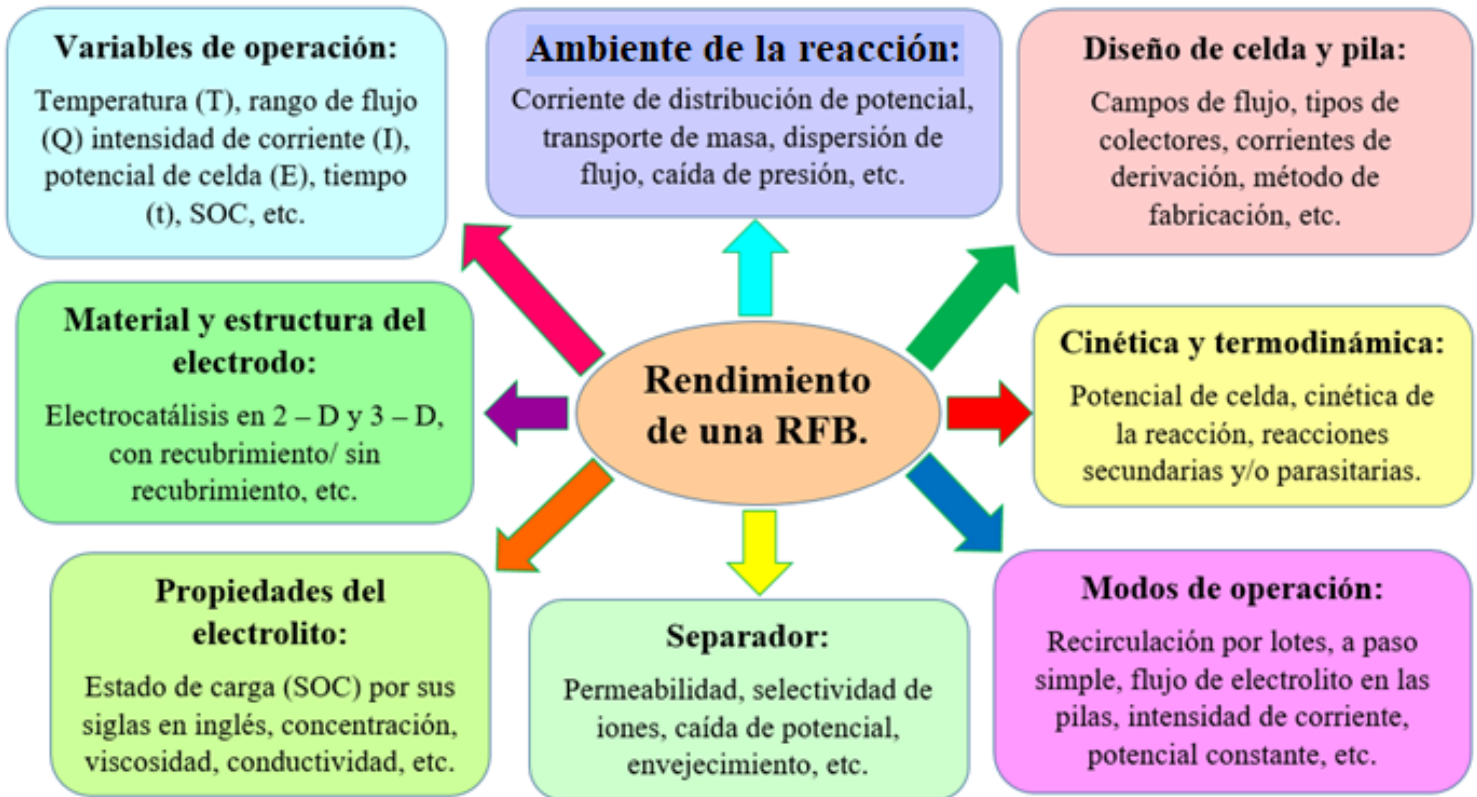


Figura 25. Esquema gráfico de factores que afectan el rendimiento de una celda en una RFB [11].

En el diseño de una RFB, se considera la necesidad de realizar la división de la celda con base en la química del sistema, mientras que los colectores de electrolitos pueden ser campos de flujo internos en las celdas o externos por medio de un tubo goma.

Los electrodos pueden ser diseñados de forma bidimensional (2 – D), o de forma tridimensional con poros (3 – D). Esto determina el diseño del marco de celda y el grado de conversión. Una RFB, puede suministrarse comercialmente o se puede fabricar internamente (hecho en casa).

En la mayoría de los casos, el aspecto de diseño de una RFB más crítico es el diseño de los marcos de celda o el diseño de los cuerpos de celda que incorporan a los colectores y distribuidores de flujo. La geometría y las dimensiones de estos componentes determinan el flujo del electrolito hacia el electrodo, ya que este último tiene un efecto importante en las condiciones de trabajo masivo. El diseño de la RFB, también comprende el uso de placas terminales rígidas, también el uso de accesorios como colectores, alimentadores o colectores de corriente, conexiones eléctricas, juntas y medios para la compresión de la pila, para este último generalmente se utilizan barras de unión.

Las tendencias recientes en el diseño de una RFB, incluye la agrupación de celdas como subpilas separadas por placas colectoras de corriente intermedias dentro de las mismas placas terminales de compresión, y la colocación de más de un electrodo dentro de cada marco de celda. Estas medidas, están destinadas a reducir el número de celdas utilizadas en una RFB, las corrientes de derivación, la caída de presión, el volumen y el material de los módulos. Los campos de flujo de forma interdigitada, se incorporan cada vez más en las pilas, lo que mejora el rendimiento electroquímico de las RFB y reduce la caída de presión [11].

4.5.1.1. Correlaciones empíricas en el diseño de un reactor

Para llevar a cabo el diseño y el dimensionamiento de una celda de flujo y/o una pila, así como predecir la conversión de las especies activas en los recipientes a corto y largo plazo, es importante realizar un análisis cuantitativo en donde se llevan a cabo los procesos electroquímicos dentro de una RFB [11].

El análisis cuantitativo puede realizarse de 2 formas [11]: La primera forma consiste en realizar un balance de materia global a nivel macroscópico por medio de datos empíricos y/o correlaciones empíricas y la segunda forma es realizar un balance de materia a nivel microscópico con base a un modelo matemático diferencial por medio de soluciones analíticas, numéricas o por medio de simulaciones computacionales y modelaje matemático.

Una forma práctica de lleva a cabo un análisis aproximado a la realidad con respecto al transporte de masa de las especies activas es por medio de las correlaciones empíricas, ya que esta es la forma más accesible de llevar a cabo un análisis dimensional dentro de este sistema, sobretodo en la cuestión del transporte de especies activas (transferencia de masa) [11].

En el entorno de la transferencia de masa, se realizan estudios utilizando correlaciones empíricas de grupos adimensionales, ya que han sido desarrolladas para reactores de filtro rectangular y filtro prensa. Estas correlaciones son muy útiles en el desarrollo de las RFB a escala industrial, llevándose a cabo un estudio comparativo de diseño de celdas o de materiales para los electrodos ya sea en 2 dimensiones o en 3 dimensiones.

La correlación de transporte de masa para electrodos en 2 dimensiones en un canal de flujo de electrolito plano, está dada por el número de Sherwood [11]:

$$Sh = aRe^b Sc^c Le^e \quad (4.5.1.1.1)$$

Donde:

- **Coefficientes a, b, c y e:** Se determinan experimentalmente.
- **Sh: Número de Sherwood:** Describe el fenómeno de transferencia de masa por convección y difusión.
- **Re: Número de Reynolds:** Describe el fenómeno de flujo del fluido.
- **Sc: Número de Schmidt:** Describe las propiedades de transporte del electrolito.

- **Le:** Grupo adimensional que describe la geometría del electrodo y el canal de flujo.

Las ecuaciones de los grupos adimensionales anteriores en 2 dimensiones se muestran a continuación [11, 21]:

$$Sh = \frac{k_m * d_e}{D_{AB}} \quad (4.5.1.1.2)$$

Donde:

k_m : Coeficiente de transferencia de masa [=] m/s.

d_e : Diámetro equivalente (hidráulico) [=] m.

$$d_e = \frac{2A_X}{B+S} \quad (4.5.1.1.3)$$

A_X : Área de sección transversal en el canal rectangular [=] m².

B : Amplitud del canal rectangular [=] m.

S : Ancho del canal rectangular [=] m.

D_{AB} : Coeficiente de difusión de las especies activas A y B [=] m²/s.

$$D_{AB} = \frac{|z_+| + |z_-|}{\left(\frac{|z_-|}{D_+}\right) + \left(\frac{|z_+|}{D_-}\right)} \quad (4.5.1.1.4)$$

$|z_{\pm}|$: Magnitud de carga iónica [=] adimensional.

D_{\pm} : Difusividad de las especies aniónicas y catiónicas [=] m²/s.

$$D_{\pm} = \frac{8.9304 \times 10^{-13} * T * \lambda_{\pm}}{|z_{\pm}|} \quad (4.5.1.1.5)$$

T : Temperatura del sistema [=] K.

λ_{\pm} : Conductancia a dilución infinita [=] m²/g_{eq}. *ohm.

$$Re = \frac{v*d_e}{\nu} \quad (4.5.1.1.6)$$

ν : Velocidad lineal media del electrolito [=] m/s.

$$v = \frac{Q_V}{\epsilon A_X} \quad (4.5.1.1.7)$$

Q_V : Tasa de caudal volumétrico [=] m³/s.

ϵ : porosidad del electrodo [=] adimensional.

ν : Viscosidad cinemática del electrolito [=] m²/s.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (4.5.1.1.8)$$

$$Le = \frac{d_e}{L} \quad (4.5.1.1.9)$$

L : Longitud del canal rectangular [=] m.

La correlación de transferencia de masa en electrodos porosos de 3 dimensiones, está dada por [\[11\]](#):

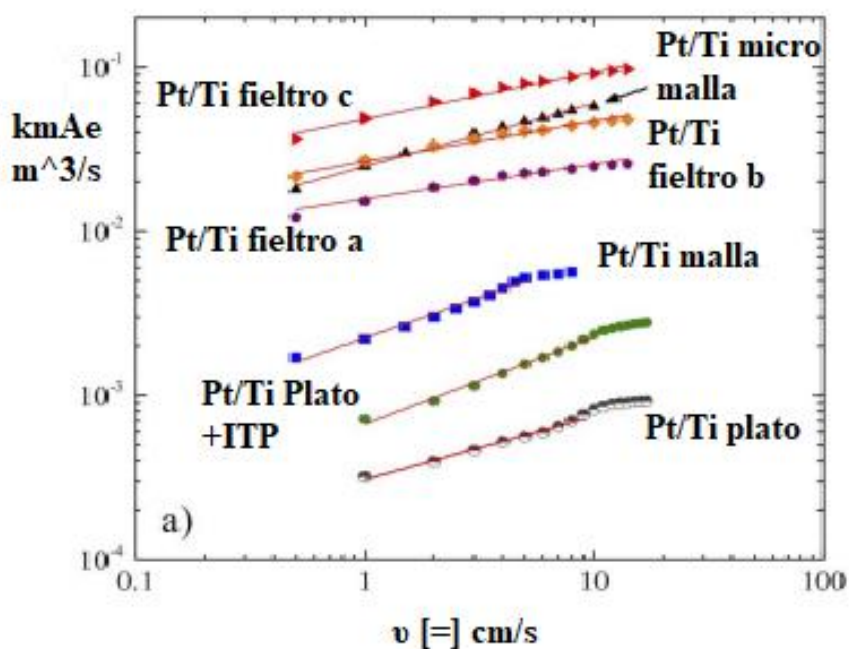
$$Sh = aRe^b Sc^c \quad (4.5.1.1.10)$$

En este caso, el coeficiente de transferencia de masa (k_m) se multiplica por el área volumétrica del electrodo (A_e), al producto resultante entre los 2 términos mencionados con anterioridad se le conoce como coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_m * A_e$). El coeficiente volumétrico de transferencia de masa, puede ser estimado por medio de un gráfico de este coeficiente ($k_m * A_e$) en función de la velocidad lineal media de flujo (ν) o en función del número de Reynolds (Re), ya que el A_e es difícil de calcularse

experimentalmente, sobre todo cuando se utilizan electrodos planos a gran escala o materiales porosos como los fieltros de carbono [11].

Con ayuda del coeficiente volumétrico de transferencia de masa, se pueden realizar diseños de celdas de flujo a gran escala, así como estimar la longitud y el grosor de electrodos eficientes con una pérdida de potencial aceptable a un grado de conversión requerido [11].

La figura 26, muestra dos gráficos del coeficiente volumétrico de transferencia de masa (km^3Ae) en función de (v) y de (Re) respectivamente, siendo estos mismos resultados de experimentos con Cerio (Ce (IV)) para su reducción a Ce (III)), utilizando fieltros de Platino/Titanio (Pt/Ti) elaborados por Luis F. Arenas, Carlos Ponce de León y C. Walsh [22].



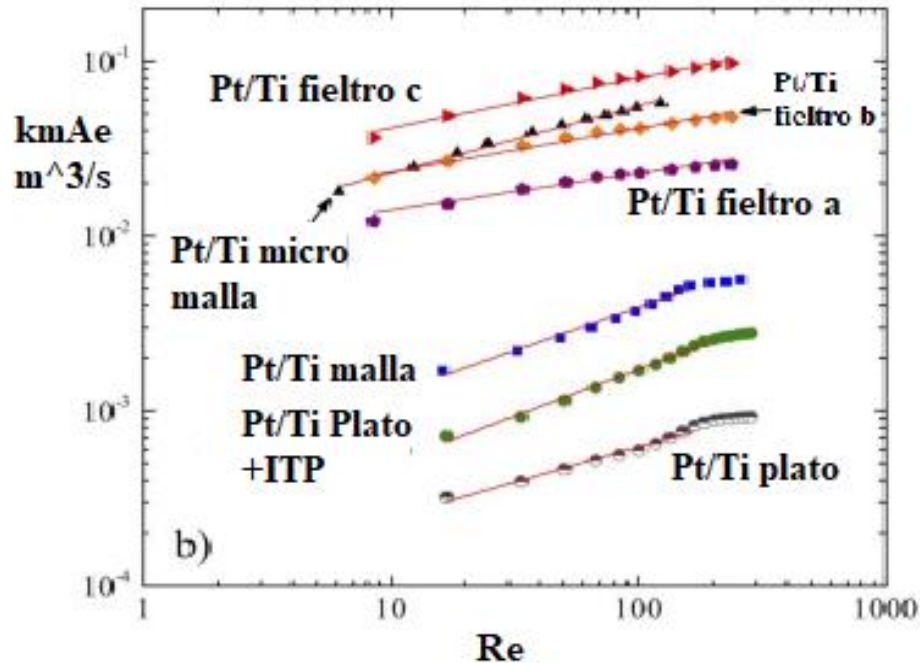


Figura 26. Gráficos de $km \cdot Ae$ en función de v (a), y en función de Re (b) para la estimación de $km \cdot Ae$ [22].

4.5.1.2. Tipos de reactores industriales, cálculo del grado de conversión en un reactor.

De acuerdo al comportamiento del proceso dentro de las RFB, se puede obtener un estimado del grado de conversión con base a los modelos de reactores electroquímicos isotérmicos, este estimado se realiza con base al modo de operación y condiciones de flujo del electrolito [11].

El grado de conversión está bajo el control del transporte de masa en función del flujo volumétrico, el tiempo y el coeficiente de transporte de transferencia de masa. Sin embargo, el grado de error puede ser causado cuando el flujo del electrolito en la pila no es ideal, de igual forma ocurre con el transporte de masa de las especies activas [11].

La figura 27, muestra 3 esquemas con base al comportamiento de cada modelo de reactor electroquímico.

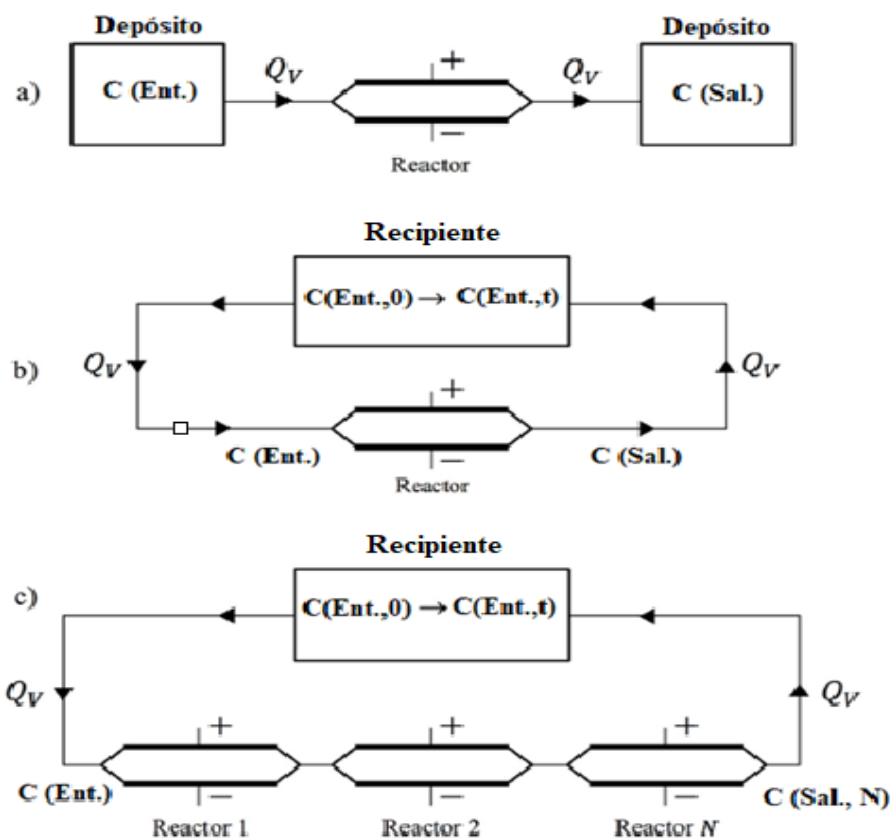


Figura 27. Esquema del funcionamiento de los 3 modelos reactores, (a) paso simple, (b) recirculación por lote y (c) en cascada [11].

Los modelos matemáticos para el cálculo del grado de conversión pueden ser aplicados a celdas individuales (cell) y/o arreglos de RFB (RFB array), estos modelos se mencionan a continuación [11]:

- **Reactor por lotes**

“Por definición”

$$X_A = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (4.5.1.2.1)$$

“Expresión de diseño”

$$X_A = 1 - e^{-\frac{k_m A e t}{V_T}} \quad (4.5.1.2.2)$$

- **PFR de paso único**

“Por definición”

$$X_A = 1 - \frac{C_{salida}}{C_{entrada}} \quad (4.5.1.2.3)$$

“Expresión de diseño”

$$X_A = 1 - e^{-\frac{k_m A e}{Q_V}} \quad (4.5.1.2.4)$$

- **PFR en recirculación por lotes**

“Por definición”

$$X_A = 1 - \frac{C_{entrada,t}}{C_{entrada,0}} \quad (4.5.1.2.5)$$

“Expresión de diseño”

$$X_A = 1 - e^{\frac{1}{\tau T} \left(1 - e^{-\frac{k_m A e}{Q_V}} \right)} \quad (4.5.1.2.6)$$

- **PFR en cascada**

“Por definición”

$$X_A = 1 - \frac{C_{salida} \cdot N}{C_{entrada}} \quad (4.5.1.2.7)$$

“Expresión de diseño”

$$X_{A_N} = 1 - e^{-\frac{k_m A_N \tau}{Q_V}} \quad (4.5.1.2.8)$$

Donde:

X_A : Grado de conversión del electrolito [=] adimensional.

C : Concentración del electrolito [=] M.

τ_T : Tiempo de residencia en el tanque [=] s.

$$\tau_T = \frac{V_T}{Q_V} \quad (4.5.1.2.9)$$

V_T : Volumen del electrolito en el tanque [=] m³.

Q_V : Flujo volumétrico [=] m³/s.

$k_m \cdot A_e$: Coeficiente volumétrico de transferencia de masa [=] m³/s.

t : Tiempo de proceso [=] s.

4.5.2. Distribución actual de corriente de flujo en una RFB

Para el diseño de una RFB, se requiere una distribución de corriente de flujo uniforme para garantizar una velocidad de reacción uniforme en toda la superficie del electrodo. Cuando las partes del electrodo experimentan reacciones secundarias de corriente significativamente más altas o más bajas se puede ocasionar la corrosión del material del electrodo. Los factores que influyen en la distribución de corriente de flujo son [\[11\]](#):

- a) La geometría de los electrodos.
- b) Conductividad eléctrica.
- c) La cinética de las reacciones electroquímicas.
- d) El cambio de concentración de especies activas.

Existen tres tipos de distribución de corriente de flujo, dependiendo de cada parámetro mencionado anteriormente que domina el proceso electroquímico. Por ejemplo, la distribución de corriente primaria depende de la geometría del electrodo, mientras que la distribución de corriente secundaria toma en cuenta la velocidad de la reacción electroquímica. La distribución de corriente terciaria, considera la influencia de la transferencia de masa en la reacción electroquímica. La distribución de corriente experimental es más compleja que una distribución de corriente ideal, porque con el tiempo la superficie del electrodo cambia con la reacción electroquímica, haciendo variaciones en los sitios electroactivos en la superficie. La concentración de las especies electroactivas también disminuye desde los electrodos hacia los colectores de salida, y con el tiempo a medida que el electrolito circula a través de la celda desde el depósito de una RFB afecta la distribución de corriente de forma significativa [11].

La simulación numérica de la distribución de corriente actual en una RFB, permite predecir el rendimiento de diferentes diseños de celda y el comportamiento de diferentes sistemas químicos, esto ocurre antes de la etapa de escalamiento.

4.5.3. Distancia entre los electrodos y grosor de un electrodo

La longitud de separación entre dos electrodos planos y el grosor de los electrodos porosos, tiene una contribución significativa a la pérdida del potencial durante los ciclos de carga y descarga. En el caso de las RFB con electrodos de placa paralela, los espacios grandes aumentan la resistencia eléctrica. El espacio entre los electrolitos debe ser lo más reducido posible, es decir, el espacio entre electrodos debe ser menor a 3 mm. Algunas RFB que usan electrodos planos de 0.67 m^2 , el espacio entre electrodos es de 1.8 – 2.1 mm. En la mayoría

de los casos, el contacto entre membranas y electrodos generalmente se evitan colocando mallas de polímero entre los electrodos, que pueden funcionar de forma simultanea como promotores de turbulencia. Los pequeños espacios entre los electrodos también son importantes en las celdas de flujo a escala de laboratorio [11].

La arquitectura denominada espacio cero con electrodos porosos en gran medida, reduce el efecto de separación de electrodos. En este caso, la malla, el fieltro u otro electrodo poroso se presiona con la membrana. El espacio entre los electrodos está limitado por el grosor de la membrana, un ejemplo significativo es con las RFB de V, ya que usan electrodos de fieltros de carbono. Durante la compresión del apilamiento, se debe tener mucho cuidado con la membrana, ya que ocasiona la ruptura de la membrana al ejercer una mayor compresión, y se debe tomar en cuenta el factor de compresión del fieltro. Si se usa un electrodo compresible en una sola celda, se debe usar una malla espaciadora en el otro lado del electrodo para evitar la deformación de la membrana. Sin embargo, el grosor del electrodo en la arquitectura espacio cero se vuelve crítico, ya que el potencial de solución a través de la matriz porosa, experimenta un decrecimiento exponencial [11].

4.5.4. Manejo de las corrientes de derivación

Sin las medidas adecuadas, los reactores bipolares de filtro – prensa, que son utilizados como RFB, pueden sufrir una pérdida de eficiencia debido a las corrientes de derivación (shunt currents). Estas corrientes eléctricas ocurren cuando hay una trayectoria alternativa, la cual puede ser un camino de baja resistencia a la corriente que pasa a través de los electrodos bipolares. En el camino más habitual, estas corrientes viajan a través del electrolito común dentro de los colectores que conectan las celdas individuales. Las corrientes de derivación más significativas pueden ser afectadas por los siguientes casos [11]:

- a) Sobrecarga de los electrodos finales, ya que estos experimentan una densidad de corriente superior a la media.
- b) Inducción de distribuciones de corriente y potencial no uniformes, lo que resulta en un bajo rendimiento en la sección central de la pila.

- c) Interferencia con la instrumentación o causar corrosión de los componentes metálicos.

Por estas razones las corrientes de derivación deben ser menor al 1% de la corriente de la pila de celdas, lo que significa que su intensidad de corriente debe ser menor a 10 A en celdas de 1×10^{-3} A. Estas corrientes pueden calcularse a partir de las diferencias de potencial medidas entre las sondas colocadas en los colectores de alimentación, en las tuberías de las celdas de pila o pueden ser medidas utilizando detectores de campo magnético. Con una conversión eficiente, las pilas con un pequeño número de celdas, puede disminuir el efecto de las corrientes de derivación [\[11\]](#).

Las estrategias para la prevención de las corrientes de derivación, se basan en la extensión de los caminos por donde fluye el electrolito para aumentan su resistencia eléctrica. Estos incluyen entradas y salidas tortuosas múltiples y largos tubos poliméricos externos. Las variedades tortuosas o de forma de laberinto, se han diseñado en diferentes patrones, por ejemplo en espiral como la RFB de polisulfuro de bromo. La longitud requerida para las rutas de los electrodos de alta resistividad se puede calcular a partir de la conductividad de electrolito por medio de la simulación de una RFB. Sin embargo, al aumentar la longitud de los tubos, aumenta la resistencia al flujo de los electrolitos, esto exige mayor potencia de bombeo, a su vez este aspecto complica el diseño de una celda y/o pila, ocasionando el aumento de costos de operación y de capital [\[11\]](#).

En teoría, una alimentación hidráulica en cascada de las celdas individuales dentro de una pila puede evitar la construcción de corrientes de derivación, pero esta configuración no se recomienda para una RFB, ya que la caída de presión aumenta de forma significativa; y el motivo del diseño de una RFB es que la caída de presión sea lo más bajo posible.

4.5.5. Control eléctrico de una RFB

El sistema electrónico integrado es el componente principal de control de una RFB y generalmente es suministrada por empresas eléctricas. Estas empresas determinan el régimen

de la batería, es decir, corriente constante, potencial constante, potencial de electrodo constante y/o variable y el modo de operación. A su vez, esto incluye el seguimiento de carga, control de potencial, regulación de frecuencia, estabilización del sistema de potencia, corriente reactiva de potencial constante y potencia de corriente alterna (CA) constante [11]. La corriente constante es preferible para fines prácticos. El acondicionador de energía consta de un transformador de energía, un inversor/rectificación de corriente directa y alterna, disyuntores y una unidad de control eléctrico propia.

Estos sistemas pueden ser complejos, ya que necesitan administrar los requisitos necesarios para el funcionamiento de una RFB, los requisitos más importantes son: red o carga, entrada de energía disponible (ambos requisitos son muy variables), la potencia de una bomba, control del estado de carga, los niveles de los electrolitos, temperatura, velocidad de flujo, medidas de seguridad, etc. El potencial y la intensidad de corriente que pasan por los módulos se controlan de manera constante, y del mismo modo la frecuencia y el potencial de la red eléctrica. El sistema está equipado con sensores, unidades de adquisición de datos, acondicionador de energía, computadora de control y lo más importante el software de control. Estos elementos trabajan juntos para lograr un almacenamiento de energía óptimo, formando un sistema de gestión de batería (BMS) por sus siglas en inglés [11].

Los algoritmos de operación se desarrollan para aplicaciones específicas, por ejemplo, la estabilización de la red eléctrica conectada a un parque eólico, o el uso de reguladores de control de generación automática (OAR) por sus siglas en inglés en condiciones óptimas en la conexión de una RFB a la red.

La automatización también juega un papel importante, sobre todo en sistemas móviles, remotos o de respaldo. Se monitorean grandes plantas de nivelación de carga a escala de servicios públicos desde un software de control central, esto incluye protocolos de seguridad. Por ejemplo, la corriente eléctrica debe apagarse automáticamente en caso de drenaje accidental de la pila [11].

4.5.6. Gestión de calor

Un aumento en la temperatura durante la operación de un RFB, es producido por [11]:

- a) Calentamiento del electrolitos (J) debido al paso de corriente eléctrica a través de los componentes resistivos.
- b) La potencia de la bomba emitida para el bombeo del electrolito.
- c) La fricción del fluido al contacto con las paredes de la superficie por donde fluye el electrolito.
- d) Carga exotérmica espontánea durante las reacciones de carga y descarga.

El cambio de temperatura puede afectar el rendimiento de la RFB de varias maneras, por ejemplo, la precipitación térmica de V^{5+} sucede a $40^{\circ}C$ [11]. El realizar el modelado y la simulación, ayuda a predecir el calentamiento de una RFB y los efectos sobre su rendimiento. La fricción de bombeo y el flujo del fluido a través del sistema hidráulico pueden aumentar su temperatura en un rango de $2 - 10^{\circ}C$ de forma adicional [11].

En los sistemas a escala de servicios públicos, si no se controla el calentamiento, la temperatura del sistema puede incrementarse en un rango de $10 - 30^{\circ}C$ por encima de la temperatura ambiente. Después del inicio de operación de una RFB, el cambio de temperatura sigue en aumento de forma constante, esto ocurre cuando se alcanza el equilibrio con la disipación de calor [11].

La difusión de especies activas a través de la membrana da como resultado una reacción de descarga en la RFB, y se pueden predecir un aumento de temperatura hasta de $55^{\circ}C$, debido al apagado de las bombas, dependiendo del tipo de separador y la cantidad de aislamiento [11].

La pérdida de energía como calor por unidad de tiempo, se puede estimar a partir de la resistencia eléctrica de los módulos utilizando la siguiente expresión [11]:

$$P_h = I^2 R \quad (4.5.6.1)$$

Donde:

P_h : Pérdida de energía como calor por unidad de tiempo [=] (J/s = W).

I : Intensidad de corriente [=] (A).

R : Resistencia eléctrica (óhmica) [=] (Ω).

La pérdida de calor producido, también se puede obtener por medio de la pérdida de energía dada por la eficiencia energética de la RFB [11].

En principio, el coeficiente de transferencia de calor de las pilas y de los depósitos de electrolitos tanto aislados como no aislados puede ser controlado, y se sugiere que la relación de área/volumen de los electrolitos se pueda ajustar para ayudar a la gestión térmica.

4.5.7. Mezclado cruzado y desequilibrio electrolítico

El mezclado cruzado (cross – mixing) de los electrolitos positivo (+) y negativo (-) ocurre de forma gradual a través del transporte de especies reactivas, ácido y/o agua, a través de la membrana. La absorción y transporte de agua se lleva a cabo en las membranas de intercambio iónico debido al arrastre electroosmótico. Las especies activas como V^{2+} y V^{3+} , transportan agua entre las dos celdas de la RFB, esto como respuesta a los gradientes de concentración. Aunque las especies activas y el agua pueden viajar en direcciones opuestas durante la carga y descarga, estos mecanismos al ser combinados producen cambios en la

dilución y concentración, que dan como resultado un desequilibrio electrolítico y una pérdida del desempeño de la celda. El restablecimiento del equilibrio del electrolito, se puede agregando agentes oxidantes/reductores químicos a los electrolitos o mediante una mezcla deliberada de electrolitos [11].

Otro enfoque consiste en pasar el electrolito a través de una columna llena con un catalizador para cambiar la concentración del electrolito. Una sugerencia para reducir el desequilibrio, sería alternar las membranas catiónicas y aniónicas aunque una de las membranas tendrá un rendimiento inferior [11].

4.6. Ampliación, construcción y fabricación de una RFB

4.6.1. El proceso de escalamiento

El proceso de escalamiento de una RFB, se basa en conceptos de laboratorio a través de varias etapas de desarrollo para lograr un dispositivo comercial, eficiente y rentable. En gran medida, el escalamiento se basa en el análisis dimensional y la simulación de un sistema RFB, asegurando una geometría de electrodos adecuada, la cinética de la reacción, distribución de corriente, flujo del fluido, etc.

El escalamiento puede realizarse a través de 3 enfoques diferentes, basados en una complejidad y precisión cada vez mayores, y también reflejando el desarrollo de este proceso a través del tiempo [11]:

- a) Enfoque de caja negra.
- b) Estudios paramétricos.
- c) Modelado y simulación.

La figura 28, muestra un esquema acerca del proceso de escalamiento a través de 3 etapas diferentes.

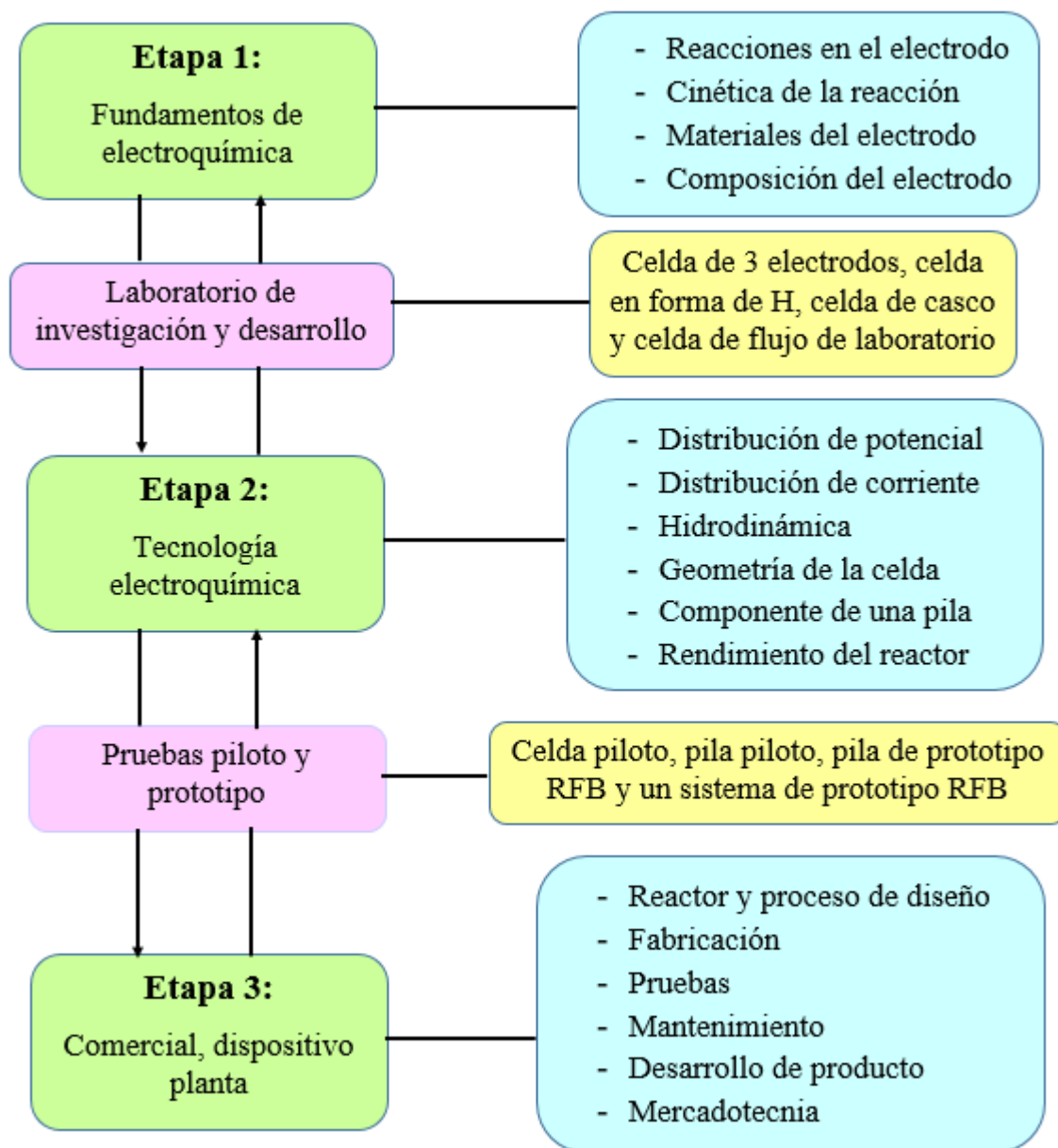


Figura 28. Esquema de las 3 etapas de escalamiento de una RFB [11].

El fundamento de la electroquímica incluye el estudio de las reacciones en los electrodos en celdas de 3 electrodos para la evaluación de composiciones de los electrolitos y materiales de electrodos mediante voltamperometría cíclica y lineal, siendo estos dos últimos los que proporcionan una evaluación preliminar del sistema [11]. El flujo laminar, se puede utilizar para determinar los parámetros cinéticos ideales y los coeficientes de difusión de las especies redox a concentraciones de batería [11].

Las RFB, pueden tener superficies rugosas o tridimensionales, lo que significa que la caracterización del transporte masivo se realiza mejor en las celdas de flujo reales. Para este sistema, se pueden usar celdas de 4 electrodos para estudiar los materiales de los electrodos y las propiedades de la membrana. Para las RFB que involucran deposiciones de metal, los estudios con celdas de casco convencionales y giratorias pueden ser útiles para evaluar el efecto de la densidad de corriente y el transporte de masa en la morfología del depósito [11].

Durante el desarrollo de la tecnología electroquímica, este concepto se prueba en celdas de flujo a nivel laboratorio y luego se amplía a pilas piloto, ya que están diseñadas teniendo en cuenta los efectos de la distribución de corriente, potencial y el régimen de flujo de electrolitos. Esta etapa determina si el sistema es factible. La tabla 4, muestra ejemplos del tamaño creciente de los módulos durante el desarrollo de la RFB, es decir, las características del reactor y del electrolito para el transporte de masa y estado de flujo de fluidos en una RFB de filtro – prensa con 10 electrodos en vertical.

Tabla 4. Característica del reactor y del electrolito en una RFB filtro – prensa con 10 electrodos [11].	
Características de la celda	Especificaciones
Material del electrodo	Compuesto de partículas de carbón activado con PVDF laminado en un núcleo de HDPE – carbono
Separador	Membrana de intercambio de iones Nafion 115
Espacio entre electrodos	$1.95 \pm 0.15\text{mm}$
Distancia entre electrodo y membrana (canal) (S)	$0.95 \pm 0.15\text{mm}$
Longitud del electrodo (L)	$108 \pm 20\text{ cm}$
Anchura del electrodo (B)	$66.8 \pm 0.10\text{ cm}$
Área geométrica del electrodo (A)	7200 cm^2

Diámetro equivalente de canal de flujo (d_e)	0.19 cm
Volumen nominal del canal $V=SBL$	700 cm ³
Volumen nominal de electrolitos del reactor (VR)	7000 cm ³
Caudal volumétrico a través de cada compartimento (QR)	0 – 24000 cm ³ /min 0 – 1.44 m ³ /h
Velocidad de flujo lineal media (v)	0.5 – 0.62 cm/s
Tiempo medio de residencia en el compartimento del reactor $\tau_R= V_RQ$	17 – 84 s
Volumen del electrolito en el tanque (V_T)	50000 cm ³
Tiempo de residencia en el tanque $\tau_T= V_TQ$	127 – 1500 s

Las pruebas de polarización y carga – descarga se realizan a nivel laboratorio con celdas de flujo que contienen electrodos con un área de 100 cm² a una intensidad de corriente menor a 10 A [11].

En algunos casos se utilizan bombas peristálticas en este sistema, pero se debe evitar el flujo pulsante con amortiguadores de pulso, ya que se puede obtener una salida de corriente en forma de onda [11].

El tamaño de la celda aumenta a escala piloto, con electrodos entre 100 y 1000 cm² a una intensidad de corriente entre 10 a 1000 A. Las celdas y pilas a escala piloto deben ser fáciles de modificar y deben incluir sensores para controlar los potenciales de los electrodos, la temperatura, las corrientes de derivación, la presión, etc. El sellado hidráulico de la pila, es uno de los principales desafíos a resolver. Los problemas encontrados pueden incluir cambios en las dimensiones de la celda y en los componentes de la pila, así como en la reproducibilidad de espacios entre electrodos y una distribución de flujo no uniforme. También se implementa un método confiable de monitoreo de estado de carga, sistemas de flujo y de control. Sobre la base de estas consideraciones y el rendimiento operativo, se pueden estimar los costos típicos [11].

Finalmente se lleva a cabo el diseño y la construcción de la RFB comercial que incluye módulos, sistemas auxiliares y control de procesos. Para ello se realizan pruebas de prototipos finales y se desarrollan factores de seguridad, procedimientos de operación e indicadores de mantenimiento. El éxito comercial se determina por el cliente. Por lo tanto, los sistemas de RFB deben lanzarse por consideraciones en el mercado y en costos de operación y capital. La mercadotecnia y la forma de dirigirse hacia los clientes son especialmente necesarios para ampliar la cuota de mercado. La mejora constante, el monitoreo de desempeño, la satisfacción del cliente y el análisis de fallas son esenciales para la competitividad del mercado.

4.6.2. Construcción de celdas y pilas

Cada celda de flujo individual, está formada por dos marcos de celda de polímero adyacentes (marcos de electrodos y marcos de flujo) con el separador colocado entre los electrodos. Entre el espacio de la placa bipolar y el separador crea el canal de flujo, que puede ser ocupado por un electrodo poroso. Los marcos de la celda recubren herméticamente las placas bipolares e incorporan parte de los colectores de electrolitos internos y los distribuidores de flujo que dirigen el flujo hacia el electrodo. Los distribuidores de flujo pueden ser recipientes separados, mientras que los colectores de marco pueden tener caminos tortuosos, por ejemplo, espirales para minimizar las corrientes de derivación. En las RFB con deposición de metal, el marco puede cubrir una superficie mayor a la superficie de una placa bipolar en un lado para minimizar la concentración de corriente en los bordes del electrodo. La membrana se mantiene en su lugar mediante una compresión mecánica o de manera confiable se mantiene soldada a los marcos del polímero [\[11\]](#).

El sellado hidráulico entre las celdas se logra mediante la deformación controlada de los marcos durante la compresión sustituyendo las juntas, otras alternativas a considerar con mayor desarrollo es un sellado hidráulico que incluye una arquitectura de clip de los marcos de las celdas y la soldadura por vibración de las celdas en las pilas [\[11\]](#).

Los materiales más investigados para la mejora de sellado en celdas pequeñas, son compuestos como el fluoroelastómero/fibra de vidrio, en la actualidad se está investigando el uso de compuestos epoxi para unir electrodos y marcos. La figura 29, muestra el ajuste de

una membrana de intercambio iónico a una celda con marco de polímero soldada por calor durante el montaje de una pila.



Figura 29. Ajuste de una membrana de intercambio iónico a una celda con marco de polímero soldada por calor [\[11\]](#).

La corrosión en las celdas de una RFB o en sus componentes metálicos puede ser causa de una falla en una RFB. Por lo tanto, los materiales para el marco de polímero deben tener un costo relativamente bajo y una alta resistencia química. Entre los polímeros a utilizar se encuentra polietileno de alta densidad (HDPE) y el fluoruro de polivinilideno (PVDF). Por último, las placas finales, las conexiones eléctricas y las sondas, deben ser protegidas de la corrosión [\[11\]](#).

Las técnicas clásicas de fabricación para los marcos poliméricos (marcos de electrodos y marcos de flujo), incluye la técnica de mecanizado CNC y el moldeo por inyección, siendo estas técnicas muy eficientes para la fabricación de marcos poliméricos. La producción en masa hace que disminuya de forma considerable el costo, pero esto se refleja una vez que el diseño ha sido optimizado y pueda ser de uso confiable.

Las nuevas tecnologías de fabricación, por ejemplo, la impresión de prototipos en 3 – D, puede ser de gran ayuda durante la etapa de diseño de las celdas de flujo electroquímico. Gracias a la capacidad de impresión avanzada a 3 – D de cuerpos de celda de flujo, electrodos, membranas, en el futuro se podrán diseñar RFB más completas, más avanzadas y de mayor confiabilidad [11].

Las tolerancias dimensionales, la compresibilidad de los electrodos de fieltro y la deformación de los marcos de las celdas, al sufrir cambios de temperatura se vuelven parámetros vitales especialmente si se trabaja con un número creciente de celdas, esto es para evitar fugas de electrolitos y sales. Este efecto se analiza en una batería de flujo a nivel laboratorio [11].

En algunos casos, los electrodos de fieltro de carbono reciben un tratamiento humectante antes o después del montaje de la pila, esto es para asegurar un flujo uniforme y eliminar burbujas de aire. Los electrodos finales están conectados eléctricamente a un alimentador/colector de corriente por compresión mecánica. La resistencia de la conexión eléctrica puede cambiar en órdenes de magnitud dependiendo de la fuerza de compresión o de la formación de películas de pasivación en la interfase de la conexión. La falla de los electrodos de la placa final puede ocurrir debido a las tensiones localizadas y por las grietas, esto se debe a la falta de fuerza de compresión en la interfase de la conexión [11].

4.6.3. Construcción de sistemas de flujo

Los tanques utilizados en las RFB, generalmente se fabrican o se recubren con polímeros químicamente resistentes, motivo por el cual, su costo y su complejidad aumentan considerablemente con la escala. La conexión de múltiples tanques medianos puede reducir los costos en un sistema grande, y la adición de tanques puede expandir fácilmente la capacidad de la batería. Por lo general, el electrolito almacenado en tanques grandes se mezcla mediante recirculación continua por medio del flujo de la bomba. Los tanques y las pilas deben colocarse al mismo nivel para evitar demandas de bombeo innecesarias.

Actualmente se han utilizado tanques de caucho a nivel del suelo, subterráneos e incluso expandibles dentro de cisternas de concreto [11].

El flujo de los electrolitos en un sistema de almacenamiento de energía, se recomienda emplearse en un tanque situado por encima del nivel de las pilas de celdas, esto permite la alimentación por gravedad del electrolito desde los tanques de cabecera, esto implica la puesta en marcha de un sistema RFB en ausencia de energía eléctrica externa, a esta puesta en marcha se denomina el inicio negro (black start) [11].

Los sistemas RFB híbridos con reactivos gaseosos requieren compresores, tubería, válvulas y recipientes adecuados. Las RFB con celda de combustible que usan O_2 y H_2 puros, generalmente necesitan medidas técnicas y de seguridad de alto costo, mientras que las RFB con aire podrían ser fáciles de diseñar y operar. Ningún sistema que involucra H_2 debe evitar cualquier posibilidad de mezclas explosivas al tener medios de ventilación apropiados. No se debe subestimar el riesgo de mezclas explosivas de H_2 – halógeno de alto nivel energético. Algunas RFB con electrolitos líquidos, por ejemplo, los sistemas RFB con Br en presencia de polisulfuro, se han incorporado como sistemas de extracción y monitoreo de gases para hacer frente a la posibilidad de liberación de gases peligrosos, y se han incluido RFB para evitar múltiples reacciones secundarias con productos gaseosos [11].

4.7. Aspectos importantes en los sistemas RFB

Una consideración insuficiente en los aspectos de ingeniería de diseño de la RFB, puede limitar su rendimiento obstaculizando el aumento de escala y puesto al descubierto la desconfianza en la operación de estas baterías a escala industrial a largo plazo, así como el bajo mantenimiento de este equipo. Es por ello que este capítulo menciona los aspectos importantes en la ingeniería de diseño, así como los aspectos que requieren de mayor consideración [11].

Los aspectos más importantes a considerar en la ingeniería de diseño son [11]:

- 1) Reacciones primarias y secundarias de los electrolitos, incluyendo a este punto su densidad de corriente frente a las características potenciales del electrodo y los factores de control de velocidad. A su vez se incluye los recubrimientos con electrocatalizadores adecuados, siempre y cuando sea necesario y el área activa del electrodo.
- 2) El efecto del flujo de los electrolitos en la velocidad del transporte de masa, caída de presión y rendimiento.
- 3) Evaluación adecuada de materiales de construcción, esto a su vez incluye alimentadores, electrodos, membranas y promotores de turbulencia, y una estabilidad a corto, mediano y largo plazo.
- 4) Un entorno de reacción controlado y uniforme dentro de cada celda, esto incluye distribuciones adecuadas de flujo, concentración y densidad de corriente.
- 5) Conocimiento claro de los factores que controlan el rendimiento y el costo, tanto de manera inicial como al paso del tiempo, así como los que rigen la escala.
- 6) Declaración clara de los componentes termodinámicos, de polarización y de potencial de celda óhmica, junto con su evolución en el tiempo y su relación con la densidad de corriente.

Los aspectos que requieren mayor consideración son [\[11\]](#):

- 1) Parámetros de ampliación, declaración explícita de densidad de corriente, velocidad de flujo de los electrolitos, velocidad lineal y el tamaño del electrodo.
- 2) Tipo de celda, incluida la geometría y la fabricación de la misma.
- 3) Ingeniería de reacción, incluida la transferencia de masa, distribuciones de flujo, intensidad de corriente, potencial y concentración.

- 4) Grado de conversión sobre la celda o en los tanques de los electrolitos al paso del tiempo, la densidad de corrientes y el flujo de los electrolitos.
- 5) Características del electrodo, las cuales deben incluir el área activa, porosidad volumétrica, estado de la superficie, Electrocatálisis y la rugosidad.
- 6) Materiales de electrodos mejorados, incluida la producción de los materiales y el recubrimiento por electrocatalizadores.
- 7) Condiciones para la estabilidad del electrodo con el tiempo, degradación debido al envejecimiento, corrosión, erosión, etc.
- 8) Conductividad iónica de la membrana, así como su selectividad y tasas de transferencia.
- 9) Cifras de mérito que describen el rendimiento, incluida la velocidad, la eficiencia y el estado de carga después de un número conocido de ciclos de carga y descarga.
- 10) Seguimiento y control de proceso, incluidos los métodos y la práctica.
- 11) Construcción de celdas, incluidos los electrodos y cuadros de flujo, así como su sellado y compresión.
- 12) Creación rápida de prototipos, proceso de diseño ayudado por la impresión en 3 – D y el CNC, incluida una mayor velocidad.
- 13) Modos de fracaso y medios de prevención.

Capítulo 5

5. Fundamentos de las membranas de intercambio catiónico (CEM) y de intercambio aniónico (AEM) por sus siglas en inglés

5.1. Fundamentos de las CEM

Las membranas de intercambio iónico (IEM), son materiales eficientes para su uso en aplicaciones de separación, proporcionando mejores alternativas y alta eficiencia energética en su separación. Algunas de sus aplicaciones son: tratamiento de agua y la generación de energía [23].

Otro de los usos de las IEM, es en los procesos de electrodiálisis, donde estas membranas son los componentes más importantes en la separación de especies cargadas. La electrodiálisis se ha empleado para la desalinización del agua (eliminación de sales como Mg^{2+} y Ca^{2+}), recuperación de ácido orgánico y la extracción de Li de salmuera (NaCl) [24].

Las CEM, son las membranas más utilizadas en la elaboración de RFB con V, Li, y otros elementos inorgánicos.

Sin embargo, se han realizado estudios recientes acerca de la selectividad de iones específicos a través de una membrana de intercambio catiónico (CEM) en el proceso de electrodiálisis [25]. Algunos estudios realizados son los siguientes [25]:

- 1) Análisis para la preparación de una CEM con polímeros conductores y polielectrolitos catiónicos.
- 2) Estudios basados en el cambio de grupos funcionales intercambiadores de cationes de los grupos con ácido sulfónico, usados en membranas convencionales, hacia otros grupos como ácido fosfónico.

- 3) Experimentos basados en la electrodiálisis de una solución salina mixta en presencia de un agente formador de quelatos, como los grupos funcionales de polietilenglicol, éteres corona y cetona.

Una de las membranas de intercambio catiónico (CEM) más utilizadas para la separación de especies cargadas son las membranas Nafion. En la tabla 5 se presentan diferentes codificaciones de este tipo de membranas [23]:

Tabla 5. Codificaciones de las CEM Nafion [23]	
Membrana	Superficie de la membrana (cm²)
Nafion NRE 112	100
Nafion NRE 112	900
Nafion 115CS	100
Nafion 115CS	900
Nafion 117CS	100
Nafion 117CS	900
Nafion N115	900
Nafion N117	900
HYDRion N115 (electrólisis)	25
HYDRion N117 (electrólisis)	25

5.2. Fundamentos de las AEM

Las especies activas se disuelven en soluciones acuosas en presencia de ácidos como electrolito soporte. En un electrolito soporte coexisten diferentes iones con diferentes valencias químicas, incluidos protones, iones de sulfato y de vanadio. Por lo tanto, las membranas de intercambio aniónico (AEM), no solo sirven como un separador físico para evitar la mezcla cruzada de los electrolitos positivos con los negativos, sino que también permite el transporte de los iones deseados para completar el circuito interno durante el proceso de carga y descarga [26].

Las AEM, deben contener las siguientes propiedades [26]:

- 1) Alta conductividad iónica.** La AEM debe tener la capacidad de transportar aniones de manera selectiva y eficiente para completar el circuito iónico interno y mantener su electroneutralidad del electrolito. Por lo tanto, la resistencia interna causada por las AEM, se reduce de forma significativa, de tal manera que se puede lograr una alta densidad de potencia y una alta eficiencia de potencial para las RFB en medio acuoso. Aunque la adición de ácidos en el electrolito debilita el papel de transporte de los grupos funcionales, es necesario el requerimiento de las AEM con suficientes canales iónicos para transportar los iones.
- 2) Baja permeabilidad de especies electroactivas.** Debido a que las especies electroactivas también se disuelven en los electrolitos acuosos, de forma ideal las membranas deben evitar el cruce de especies electroactivas. Sin embargo, debido al radio iónico hidratado y las interacciones entre diferentes iones, la migración de las especies electroactivas a través de las membranas es inevitable. La migración de especies activas en las RFB en medio acuoso no solo reduce la utilización de electrolitos, sino que también causa un proceso de descarga que disminuye la eficiencia energética significativamente. En comparación con las membranas perfluoradas, las AEM poseen una baja permeabilidad de las especies electroactivas debido al efecto de exclusión de Donnan entre los grupos funcionales con carga positiva y las especies electroactivas. El desafío con las AEM es la baja permeabilidad, convirtiéndose en un objetivo a perseguir.
- 3) Excelente estabilidad química.** La estabilidad química es un requisito crucial para las membranas aplicadas en las RFB acuosas debido al ambiente químico extremo, como el que viven los ácidos fuertes. Mientras tanto, algunas de las especies electroactivas en los electrolitos son altamente oxidables, como el VO_2^+ en las RFB, la prevención de las AEM atacados por estas especies deber ser altamente indispensable, siendo este último requisito, para que la vida de las AEM

sea más larga. Por esta razón, se requiere una excelente estabilidad química de las AEM para operaciones a corto, mediano y largo plazo.

- 4) **Propiedades mecánicas superiores.** El diseño compacto de las RFB en medio acuoso, es necesario que las AEM tengan propiedades mecánicas superiores como alta resistencia a la tracción. La estabilidad dimensional de las AEM fabricadas para operaciones a largo plazo también es muy necesaria. El fallo de la integridad de la membrana no solamente se debe a la degradación química, sino también a las tensiones mecánicas de la membrana. Es por ello que es importante el desarrollo de nuevas AEM con propiedades mecánicas superiores.
- 5) **Rentable.** El alto costo de capital originado por membranas perfluoradas en las RFB en medio acuoso, impulsa el desarrollo de la elaboración de las IEM alternativas, esto incluye la elaboración de las AEM. Por lo tanto, las AEM deben ser fabricadas por procesos fáciles de fabricación y con materiales económicos.

5.2.1. Categorías de las AEM

Las AEM se han estudiado durante varios años y se han sintetizado varios grupos funcionales catiónicos para conducir aniones para sistema de almacenamiento de energía eléctrica. La figura 30, muestra la estructura de 6 grupos funcionales catiónicos candidatos a la elaboración de las AEM.

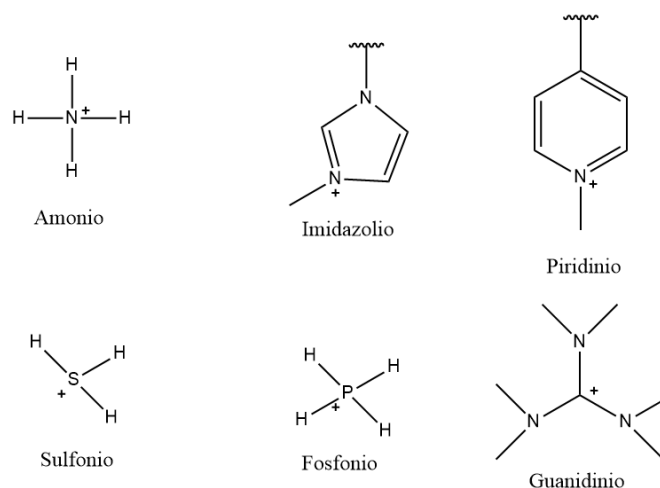


Figura 30. Estructuras catiónicas candidatas a la elaboración de las AEM [26].

Actualmente, las AEM funcionales con amonio (NH_4^+), guanidinio ($\text{R} - \text{N}^+ - \text{R}$) y piridinio ($\text{R} - \text{NH}^+ - \text{R}$) han sido estudiados a profundidad en las RFB en medio acuoso. Las AEM funcionales con sulfonio (SH_3^+) y fosfonio (PO_4^+) no se han utilizado en las RFB acuosas debido a que su estabilidad química es demasiado baja en el entorno hostil. Las AEM con ($\text{R} - \text{N}^+ - \text{R}$), se han considerado como candidatas estables para la elaboración de las AEM debido a que su estructura conjugada es la única que puede distribuir las cargas positivas, estabilizando la resonancia de las AEM. Sin embargo, los grupos de ($\text{R} - \text{N}^+ - \text{R}$), sufren una hidrólisis severa con el electrolito soporte en medio ácido, esto se debe a que los grupos ($\text{R} - \text{NH}_3^+$), presentan naturaleza alcalina. Por lo tanto, los candidatos más aptos para la elaboración de las AEM son los compuestos funcionales con (NH_4^+) [26].

5.2.2. Membranas de intercambio iónico anfotérico

Al combinar las ventajas que se tienen entre las AEM y las CEM, se desarrollan membranas de intercambio iónico anfotérico (AIEM) por sus siglas en inglés, que contienen grupos funcionales aniónicos para las RFB en medio acuoso. En este caso, el cruce de especies activas a través de las AIEM se suprime con la ayuda de los grupos de cationes introducidos debido al efecto de exclusión de Donnan, mientras que el transporte de protones no se verá afectado de forma significativa. La motivación para la elaboración de las AIEM

es atractiva, ya que estas membranas representan una alternativa para abordar el problema de la alta permeabilidad que tienen las CEM [26].

La figura 31, muestra 2 series de membranas de intercambio iónico anfotéricas, donde los aniones se introducen en la columna vertebral de la membrana por separado y de forma simultánea.

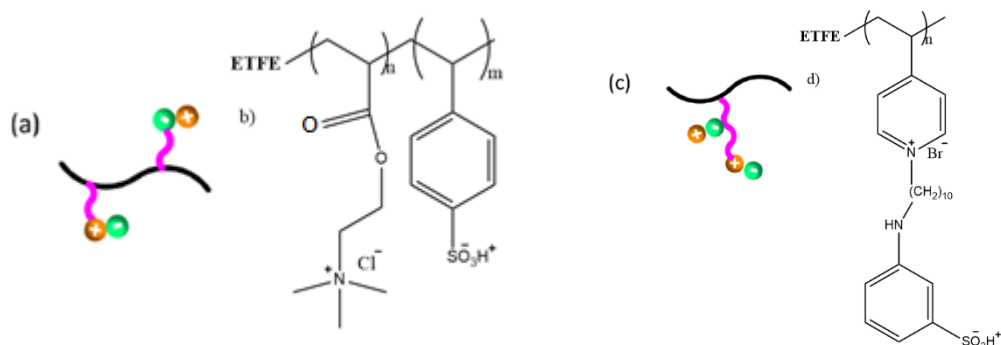


Figura 31. Estructuras aniónicas y catiónicas introducidas por separado (a y b). Estructuras aniónicas y catiónicas introducidas de forma simultánea (c y d) [26].

Skyllas – Kazacos et al., introdujeron grupos de ácido sulfónico en la AIEM utilizando ácido sulfúrico concentrado. El resultado de la AIEM preparada, fue la reducción de la migración de agua a través de esta membrana, lo que permite que la pérdida de capacidad de las RFB se redujera a una velocidad lenta durante la operación continua a largo plazo. El grupo Zhai, realizó numerosos trabajos relacionados con las AIEM para RFB [26]. Como primer paso, escogieron PVDF como la columna vertebral para introducir estireno y metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) mediante técnicas de irradiación. En este caso, se descubre que la conductividad del protón aumenta con el aumento de la dosis de radiación, ya que predomina el transporte de iones protonados, cuyas conductividades son contribuidas por los grupos de ácido sulfónico [26].

Después se seleccionó etileno tetrafluoroetileno ETFE como la columna vertebral para preparar la AIEM con la misma técnica que la columna anterior, mientras se realizaba el

proceso de introducción de forma sucesiva. La permeabilidad de estas AIEM es de magnitud menor que las membranas elaboradas con PVDF [26].

Los autores demostraron que las AIEM preparadas por el método de inversión de fase de solución utilizando PVDF, tienen conductividades más altas en comparación con las AIEM preparadas por el proceso de radicación. Además, los autores introdujeron sulfonato de estireno sódico en el esqueleto de la PVDF, cuyo fin es reemplazar al estireno utilizando el proceso de irradiación simultánea. La ventaja de este proceso es que se evita el proceso de sulfonación realizado por el ácido sulfónico [26].

5.3. Materiales candidatos a la elaboración de las AEM

Este subtema contiene una descripción general de los diversos materiales poliméricos que se usan y que pueden ser usados en las AEM, la figura 32 muestra un esquema de las diversas membranas de intercambio aniónico que son usadas para la elaboración de las RFB.

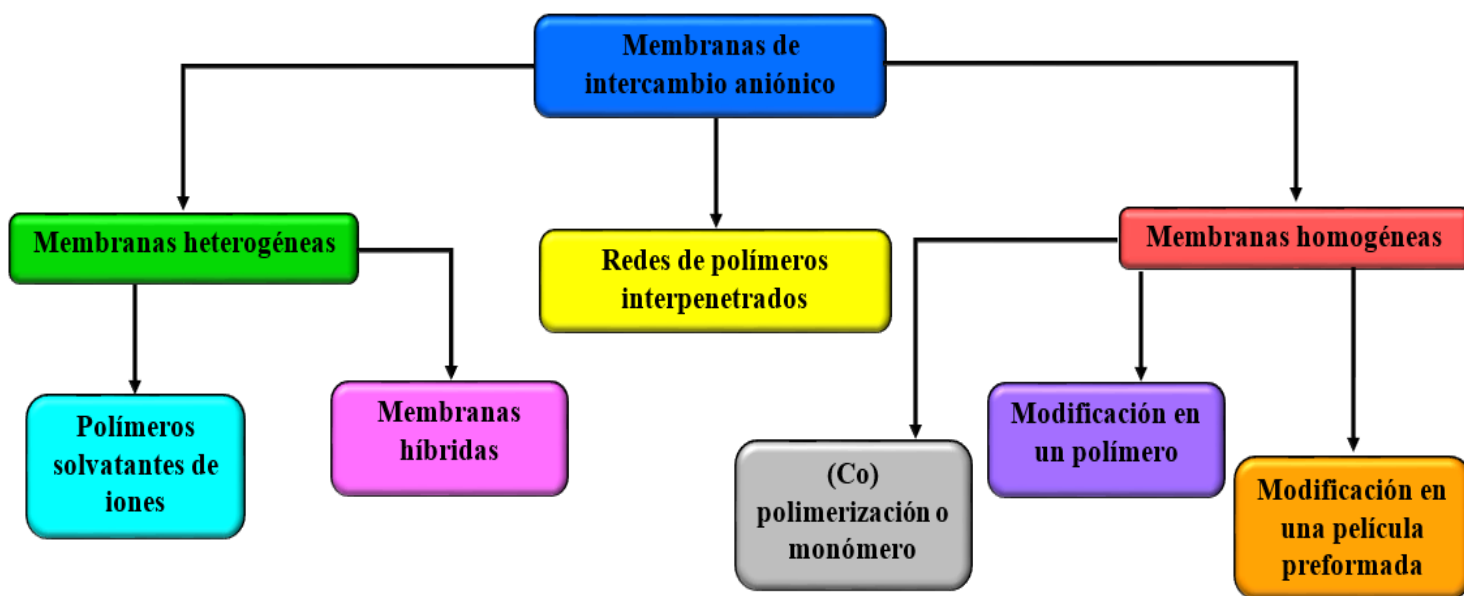


Figura 32. Esquema de diversas membranas de intercambio aniónico [27].

Entre los materiales más importantes para la elaboración de las AEM, se presenta una descripción breve acerca de los siguientes materiales [27]:

- **Membranas heterogéneas:** Son Materiales de intercambio aniónico incrustado en un compuesto inerte. A su vez, este tipo de membranas se divide acorde a la naturaleza del compuesto inerte. Si el compuesto es una sal, la membrana está compuesta de polímeros solvatantes de iones, en cambio si el segmento es inorgánico, la membrana es híbrida.
- **Membranas poliméricas solvatantes:** Son materiales que se basan normalmente en polímeros de óxido de polietileno (PEO) con cadenas de oxietileno. Estos polímeros son desarrollados para aplicaciones de batería de aire – sólido, por ejemplo, Zn – air.
- **Membranas híbridas:** Están compuestas por un segmento orgánico y uno inorgánico. Generalmente, la parte orgánica proporciona las propiedades electroquímicas y la parte inorgánica proporciona las propiedades mecánicas. Estas membranas se preparan mediante el proceso de sol – gel, es decir, se utilizan compuestos a base de silanos o siloxanos, pero son posibles varias rutas para su elaboración, como la intercalación y el ensamblaje molecular.
- **Membranas homogéneas:** En estas membranas, las cargas catiónicas están unidas de forma covalente a la cadena principal del polímero. Estos polímeros presentan sitios iónicos como los amonios cuaternarios introducidos en el esqueleto de la cadena del polímero. La estabilidad de estas membranas depende del medio alcalino donde se encuentra el polímero y la temperatura a la cual se encuentra esta membrana. El modo de preparación de las membranas homogéneas, se basa al modo de producción y los materiales de partida, estas membranas se pueden elaborar con base a 3 tipos de material común:

- ❖ Membranas elaboradas por polimerización o policondensación de un monómero.
- ❖ Membranas con introducción de restos catiónicos en una película preformada introduciendo de forma directa un monómero funcionalizado o introduciendo un monómero no funcional de forma indirecta.
- ❖ Membranas con restos catiónicos por modificación química en un polímero o una mezcla de polímeros, seguido de la disolución de un polímero y su conversión en una película preformada.

La tabla 6, muestra algunos materiales para la elaboración de las AEM, con base a los materiales descritos anteriormente.

Tabla 6. Materiales utilizados para la elaboración de las AEM [27].	
Membranas homogéneas	Membranas heterogéneas
Polimerización	Membranas poliméricas solvatantes
PDMS/DVB/Benciltrietilamonio	PEO/KOH
PDMS – (Co)– PDVB	PVA/KOH
Norboneno/DCPD	PVA/PAA
Tetraalquilamonio funcionalizado	PBI/KOH
Introducción de forma directa o indirecta	Membranas híbridas
LDPE / PVB trimetilamonio	PEO – $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]^{2+}$
PP / PVB trimetilamonio	PVA – $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]^{2+}$
PE / PVB trimetilamonio	PPO – $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3^+$
PVDF / PVB trimetilamonio	PMMA – SiO_2
Modificación química	
Nafion carboxílico 117	Nafion sulfónico

- PEO: Óxido de polietileno.
- PVA: Acetato de polivinilo.
- PAA: Ácido poli (acrílico).
- PBI: Polibenzimidazol.
- PPO: Óxido de polifenileno.
- PMMA: Polimetacrilato.
- PDMS: Polidimetilsiloxano.
- DVB: Divinil benceno.
- DCPD: Policiclopentadieno.
- LDPE: Polietileno de baja densidad.
- PP: Polipropileno.
- PE: Polietileno.
- PVB: Butiral de polivinilo.
- PVDF: Fluoruro de polivinilideno.

Conclusiones

Los recursos renovables, son alternativas posibles para la solución de problemas como la escasez de combustibles fósiles y la contaminación ambiental, ejemplos de fuentes renovables son: la energía eólica y la solar.

Se pretende alcanzar un 40% de la participación de todas las energías renovables en la generación total de energía eléctrica para el año 2040. Esto implica que la energía solar fotovoltaica se convertirá en la mayor fuente de energía baja en carbono [28].

Sin embargo, debido a la demanda continua de electricidad y la naturaleza intermitente de las energías renovables, se requiere de sistemas viables de almacenamiento de energía.

Las baterías de flujo redox (RFB), representan una opción prometedora a futuro para el almacenamiento de energía a gran escala, debido a que la energía se determina por el volumen y la concentración del electrolito, mientras que la potencia está determinada por el tamaño de la pila. Las ventajas de las RFB, son que tienen larga una vida útil, bajo costo de operación y diseño ajustable.

Hoy en día las RFB con V, reciben la mayor atención, debido a que este elemento se ha empleado en el anolito como en el catolito, esto puede eliminar el problema de contaminación de las especies electroactivas que pueden existir en otras RFB. Sin embargo, la amplia introducción en el mercado de las RFB de V, todavía se ve obstaculizada por su alto costo de capital. Es por ello que se requiere el desarrollo de baterías con otros elementos que puedan funcionar a altas densidades de corriente con una eficiencia energética alta, [8].

Durante la última década (2010 – 2020), la introducción de parejas redox orgánicas, tanto clásicas como nuevas, y el rango de trabajo de estas parejas se ha ampliado para la elaboración de las RFB en medio acuoso y no acuoso. La concentración de las especies orgánicas que se utilizan en sistemas acuosos es relativamente baja, así como también es baja la electrólisis del agua durante el estado de carga. Sin embargo, al paso del tiempo, los

sistemas acuosos sufren de altas resistencias a los electrolitos y los separadores, inestabilidad química y cruzamiento de los materiales activos. Un desafío actual es la obtención de electrodos de alta solubilidad y un potencial de carga alto de forma simultánea, cuyo objetivo es obtener altas densidades de energía en comparación con los sistemas tradicionales usados en las RFB [9].

Las ventajas de algunas RFB orgánicas incluyen eficiencias competitivas de potencial y energía principalmente. Por otro lado, la desventaja se encuentra en las restricciones que se tienen al elaborar las RFB con elementos orgánicos, dichas restricciones son obtenidas de [9]:

- a) Fuente restringida de materiales.
- b) Limitaciones en costo seguro y accesible, así como beneficios al medio ambiente, almacenamiento, transporte y manejo de electrolitos y parejas redox.
- c) Necesidad de competir con las RFB elaboradas a base de electrolitos acuosos y pares redox inorgánicos.
- d) Escasez de datos disponibles de forma extensa con respecto al área de los electrodos, densidades de corriente más altas, altos volúmenes de electrolitos, así como altos periodos de ciclos prácticos a una velocidad de flujo controlado de electrolitos en las celdas de flujo bien definidas, de tal forma que se puedan escalar a altas magnitudes, a escala industrial.

Los desafíos para las RFB orgánicas incluyen los siguientes aspectos, obtenidos de [9]:

- a) Establecer electrolitos y parejas redox de uso seguro, sostenibles, benéficos al medio ambiente, accesibles y rentable.

- b) Uso de materiales de electrodos y recubrimientos para electrocatalizadores aceptables a gran escala.
- c) Desarrollo de modelos matemáticos apropiados para la simulación y modelaje del rendimiento de una celda y/o pila.
- d) Necesidad de mostrar un rendimiento confiable de ciclo asimétrico a gran escala en pilas modulares.
- e) Introducción de enfoques adecuados de ingeniería electroquímica para el diseño de celdas modulares, baterías de flujo redox y sistemas para el proceso de una RFB.

Dentro de las RFB orgánicas mencionadas en el capítulo 3, los materiales adecuados para la elaboración de este equipo son Cd con cloro – benzoquinona (cloranil), debido a que la eficiencia coulombica y energética se encuentran en un rango de 80% - 100% respectivamente, y estas 2 eficiencias permanecen con este porcentaje durante 100 ciclos de carga y descarga a una densidad de corriente de 10 mA/cm². El rango de potencial para esta batería es de 0.5 V – 1.3 V, y a su vez el potencial a circuito abierto es de 1.2 V con potenciales promedio de carga y descarga de 1.18 V y 0.97 V.

En los aspectos de diseño, se deben incluir los siguientes aspectos para el desarrollo de las RFB [\[29\]](#):

- a) Se debe alcanzar un compromiso entre la energía ahorrada al reducir las corrientes de derivación y la energía adicional necesaria para recircular el electrolito.
- b) Idealmente, el flujo del electrolito debe ser de forma lineal y constante a través de los electrodos, es decir, el electrolito debe fluir en un régimen de flujo tapón.
- c) La mezcla de reactivo también se considera como un aspecto importante, debido a que el reactivo que se encuentra parcialmente agotado sale de la celda y regresa

a sus respectivos tanques de almacenamiento mezclándose con un reactivo más concentrado. Esto puede ocasionar que los reactivos que ingresen a la celda de flujo, ingresen con una concentración más baja. Este problema se puede evitar, utilizando 2 tanques para cada reactivo; uno para los nuevos reactivos que viajan hacia la celda y otro para los reactivos agotados que salen de la celda.

- d) La compensación por migración iónica, ocasiona que el agua transferida a través de la membrana por ósmosis o electro - ósmosis, cambie su concentración de especies iónicas durante el funcionamiento de una RFB. Debido a esta situación, el electrolito debe tratarse mediante métodos adecuados para su utilización, los métodos más confiables pueden ser, ósmosis inversa (evaporación del agua) o la electrodiálisis, que consiste en eliminar las especies formadas no deseadas y mantener el electrolito concentrado y puro.

Se necesita con urgencia lograr un bajo costo con respecto a las RFB, la figura 33, muestra un esquema resumido acerca de los desafíos y oportunidades a futuro para las próximas generaciones, cuyo objetivo es la elaboración de las RFB [\[28\]](#).

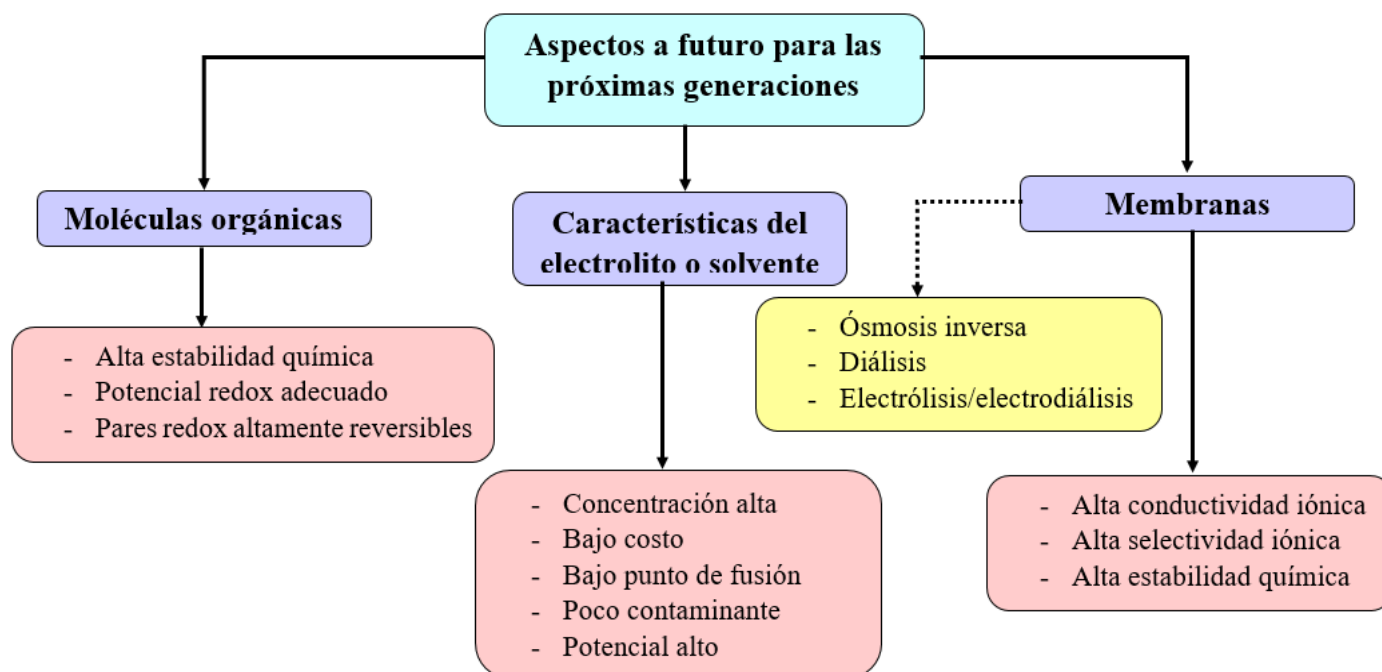


Figura 33. Esquema de aspectos a futuro para las próximas generaciones [28].

Los criterios de evaluación de las RFB, son de vital importancia para el desarrollo de estas baterías de flujo y sus aplicaciones en campo. Estos criterios proporcionan la base efectiva para evaluar los tipos de RFB existente, por ejemplo, los criterios de evaluación racional, que pueden guiar correctamente el desarrollo de tecnologías para las RFB [30].

Uno de los criterios más importantes es la eficiencia energética. El punto clave para mejorar esta eficiencia es, mantener una alta eficiencia energética de la batería, mayor al 80%, mientras se reduce el consumo de energía parasitaria en el sistema RFB [30].

La aplicación de estos criterios ayuda a dirigir los esfuerzos de investigación y desarrollo a la elaboración de las RFB a un costo accesible y rentable. Esto implica, que el desafío fuerte es la introducción intensiva de los sistemas de RFB al mercado; para lograrse este desafío el costo capital de las RFB debe ser inferior a los 150 dólares por KWh para el año 2023, [9].

Referencias

- [1] Fernández, A. C. (2009). *Las energías limpias*. Recuperado el 07 de Enero de 2020, de *Strategia 2009 revistas.pucp.edu.pe*:
<http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/strategia/article/viewFile/17897/18148>
- [2] Martínez, M. (27 de febrero de 2018). *NOBBOT Tecnología para las personas*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2019, de *nobbot.com*:
<https://www.nobbot.com/futuro/cuanta-potencia-mundial-viene-energia-renovable/>
- [3] Merino, L. (2007). *Las energías renovables*. Recuperado el 07 de Enero de 2020, de *media1.webgarden.es*:
<http://media1.webgarden.es/files/media1:4befe784280d2.pdf.upl/E.renovables.pdf>
- [4] Alotto, P. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 325 - 335.
- [5] Kaldellis, J. (2009). Techno-economic comparison of energy storage systems for island autonomous electrical networks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 378 - 392.
- [6] Madlener, R. (2013). Economics of centralized and decentralized compressed air energy storage for enhanced grid integration of wind power. *Applied Energy* 101, 299 - 309.
- [7] Oró, E. (2012). Comparative life cycle assessment of thermal energy storage systems for solar power plants. *Renewable Energy* 44, 166 - 173.
- [8] Sun, J. (2020). Towards uniform distributions of reactants via the aligned electrode design for vanadium redox flow batteries. *Applied Energy* 259, 1 - 11.
- [9] Leung, P. (2017). Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources*, 243 - 283.

- [10] Mapatac, L. C. (2017). *Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. New York U. S. A.: Delve publishing LLC.
- [11] Arenas, L. F. (2017). Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage* 11, 119 - 153.
- [12] Peljo, P. (2016). Ion transfer battery: storing energy by transferring ions across liquid–liquid interfaces. *Royal Society of Chemistry*, 9761 - 9764.
- [13] Yang, B. (2014). An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of The Electrochemical Society*, 161, A1371 - A1380.
- [14] Yang, B. (2016). High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with. *Journal of The Electrochemical Society*, 163, A1442 - A1449.
- [15] D., J. (2015). Voltammetry study of quinoxaline in aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta* 180, 695 - 704.
- [16] Hagemann, T. (2018). An aqueous all-organic redox-flow battery employing a (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl-containing polymer as catholyte and dimethyl viologen dichloride as anolyte. *Journal of Power Sources* 378, 546 - 554.
- [17] Winsberg, J. (2016). Polymer/zinc hybrid-flow battery using block copolymer micelles featuring a TEMPO corona as catholyte. *This journal is © The Royal Society of Chemistry*, 1711 – 1718.
- [18] Winsberg, J. (2017). Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials. *Angew. Chem.*, 686 - 711.
- [19] Xu, Y. (2009). Study on a single flow acid Cd–chloranil battery. *Electrochemistry Communications* 11, 1422 - 1424.

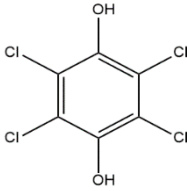
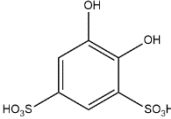
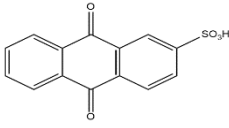
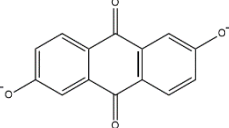
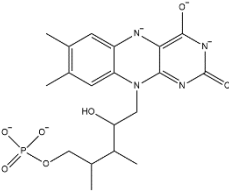
- [20] Ke, X. (2018). Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations. *The royal society of chemistry*, 8721 - 8743.
- [21] Perry, R. H. (2012). *Manual del Ingeniero Químico Vol. 1*. España: McGRAW HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U., 4ta. edición en español.
- [22] Arenas, L. F. (2016). Mass transport and active area of porous Pt/Ti electrodes for the Zn-Ce redox flow battery determined from limiting current measurements. *Electrochimica Acta* 221, 154 - 166.
- [23] Yee, R. S. (2012). Cost effective cation exchange membranes: A review. *Chemical Engineering Research and Design* 90, 950 - 959.
- [24] Afsar, N. U. (2019). Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis. *Desalination* 458, 25 - 33.
- [25] Sata, T. (2002). Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 206, 31 - 60.
- [26] Zeng, L. (2019). Anion exchange membranes for aqueous acid - based redox flow batteries: Current status and challenges. *Applied Energy*, 622 - 643.
- [27] Merle, G. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* 377, 1 - 35.
- [28] Zhang, C. (2018). Progress and prospects of next - generation redox flow batteries. *Energy Storage Materials* 15, 324 - 350.
- [29] León, C. P. (2006). Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources* 160, 716 - 732.
- [30] Xu, Q. (2018). Evaluation of redox flow batteries goes beyond round - trip efficiency: A technical review. *Journal of Energy Storage* 16, 108 - 115.

- [31] Dean, J. A. (1999). *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*. New York: McGRAW-HILL, INC. 15TH Edition.
- [32] Lide, D. R. (2007). *Handbook of Chemistry and Physics*. National Institute of Standards and Technology: Advisory Board 87TH Edition.
- [33] Singh, V. (2019). Aqueous organic redox flow batteries. *Nano Research*, 1988 - 2001.
- [34] Gong, K. (2012). Nonaqueous Redox-Flow Batteries: Organic Solvents. *Energy & Environmental Science*, 1 - 25.
- [35] Ismail, M. I. (1989). *Electrochemical Reactors Their Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V.
- [36] Coeuret, F. (1992). *Introducción a la Ingeniería Electroquímica*. España: REVERTÉ, S. A.

Apéndice

Tabla A. Compuestos orgánicos candidatos a sistemas de RFB con electrolitos acuosos [9].

Compuestos	Material activo (-) en estado de descarga	Material activo (+) en estado de descarga	Electrolito(s) y condiciones de flujo	Componentes de celda
Antraquinona/ Benzoquinona (ácida)			H ₂ SO ₄ 1 mol/L; solución de materiales activos 0.2 mol/L a 1 mol/L; en flujo	Papel de carbono/ Nafion 117
Quinoxalina/ Benzoquinona (alcalina-ácida)			KOH 0.2 mol/L + KCl 0.067 mol/L+ K ₂ SO ₄ 0.5 mol/L; H ₂ SO ₄ 0.4 mol/L + K ₂ SO ₄ 0.5 mol/L; solución de materiales activos 0.1 mol/L; estático	Fieltros de carbono/ Nafion 117 con Litio
Polímero base viológeno/ TEMPO (neutro)			NaCl 2 mol/L; 15 mL de materiales activos (-); 10 mL de materiales activos (+); en flujo	Fieltros de carbono/ Membrana de diálisis con celulosa base
Metil viológeno/ Hidroxi- TEMPO (neutro)			NaCl 1 mol/L; solución de materiales activos 0.1 mol/L; en flujo	Fieltros de carbono/ Selección

Cadmio/ Cloro - Benzoquinona	Cd^{2+}		$(NH_4)_2SO_4$ 1 mol/L + H_2SO_4 0.5 mol/L; solución de materiales activos negativos 0.5 mol/L; en flujo	Cadmio/Cloranil; no requiere separador
Plomo/ Benzoquinona (ácido)	$PbSO_4$		H_2SO_4 1 mol/L; solución de materiales activos positivos 0.25 mol/L; en flujo	Fieltros de carbono/ Nafion 115
Antranquinona/ Bromo (ácido)		HBr	H_2SO_4 1 mol/L; solución de material activo negativo 0.1 – 1 mol/L; solución de material activo Positivo 0.5 – 2.5 mol/L; en flujo	Papeles de carbono/ Nafion 212
Antraquinona – Ferrocianuro (alcalino)		$Fe(CN)_6^{4-}$	KOH 1 mol/L; solución de material activo negativo 0.5 mol/L; solución de material activo positivo 0.4 mol/L; en flujo	Papeles de carbono/ Nafion 212
Mononucleótido flavina/ Ferrocianuro (alcalino)		$Fe(CN)_6^{4-}$	KOH y nicotinamida 1 mol/L; solución de material activo negativo 0.24 mol/L; solución de material activo positivo 0.4 mol/L; en flujo	Fieltros de carbono/ Nafion 212

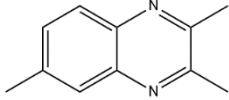
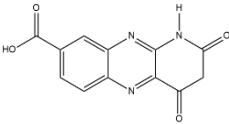
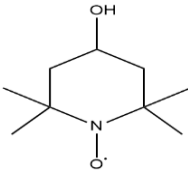
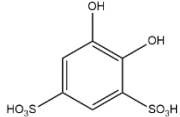
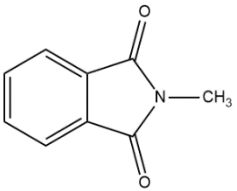
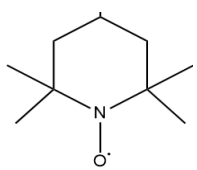
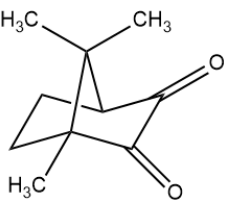
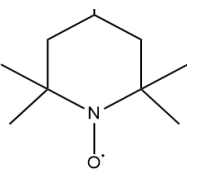
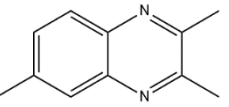
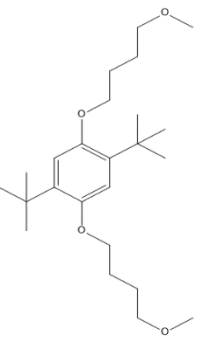
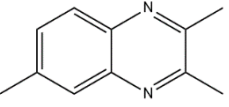
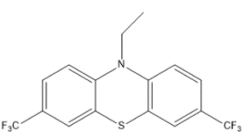
Quinoxalina/ Ferrocianuro		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	KOH 0.2 mol/L+ KCl 0.067 mol/L+ K_2SO_4 0.5 mol/L; KOH 0.2 mol/L+ K_2SO_4 0.5 mol/L; Solución de material activo negativo 0.1 mol/L; Solución de material activo positivo 0.08 mol/L; en flujo	Fieltros de carbono con litio/ Nafion 117
Aloxazina/ Ferrocianuro (alcalino)		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Ajustar a pH 14 con KOH; solución de material activo negativo 0.5 mol/L; solución de material activo positivo 0.08 mol/L; en flujo	Papeles de carbono/ Nafion 212
Zinc/ TEMPO (neutro)	Zn^{2+}		ZnCl_2 1 mol/L, NH_4Cl 1 mol/L; en flujo	Papel de carbono, fieltro de carbono/ membrana de diálisis a base de celulosa
Zinc/ Benzoquinona (neutro sin membrana)	Zn^{2+}		pH 7, ZnCl_2 1.5 mol/L; solución de material activo negativo 1.5 mol/L; solución de material activo positivo 0.05 mol/L	Carbono, fieltros de carbono (sin membrana)

Tabla B. Compuestos orgánicos candidatos a sistemas de RFB con electrolitos no acuosos, [9].

Compuestos	Material activo (-) en estado de descarga	Material activo (+) en estado de descarga	Electrolito(s) y condiciones de flujo	Componentes de celda
N – metil - ftalimida/ TEMPO			NaClO ₄ 1 mol/L en acetonitrilo; solución de materiales activos 0.1 mol/L; estático	Filtros de carbono/ Nepem - 117
Alcanforquinona /TEMPO			TEABF ₄ 1 mol/L en carbonato de propileno; Solución de materiales activos; estático	Filtros de carbono/ Fumasep FAP
Quinoxalina/ DBBB			LiBF ₄ 0.2 mol/L en carbonato de propileno; solución de materiales activos 0.05 mol/L; estático	Papeles de carbono/ Nafion 117
Quinoxalina/ Metiltrifluoro – etil - fenotiazina			LiBF ₄ 0.2 mol/L en carbonato de propileno; solución de materiales activos 0.05 – 0.35 mol/L; estático	Filtros de carbono/ Nafion

Fluorenona/ DBMMB			TEA – TFSI 1 mol/L en acetoniitrilo; solución de materiales activos 0.5 mol/L; en flujo	Filtros de carbono/ Intermitente microporoso de Polietileno/ separador de sílica - gel
N – Metil - ftalimida/ DBMMB			LiTFSI 1 mol/L en DME; solución de materiales activos 0.3 mol/L; en flujo	Filtros de carbono/ Separador Intermitente 175
Estructura simétrica Diamino – antraquinona			TBAP 0.1 mol/L en acetoniitrilo/tolueno; solución de materiales activos 0.05 mol/L; estático	Carbono vítreo Reticulado/ frita de vidrio con porosidad media
Estructura simétrica PTIO			TBAPF ₆ 1 mol/L en acetoniitrilo; solución de materiales activos; en flujo	Filtros de carbono/ Separador intermitente poroso

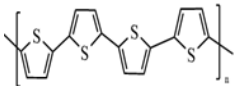
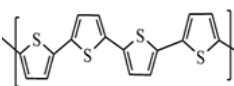
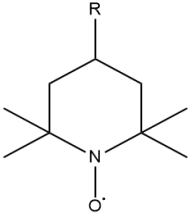
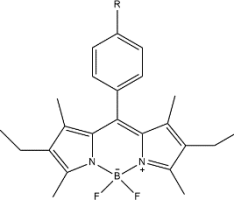
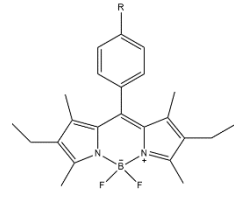
<p>Estructura simétrica Politiofeno</p>			<p>TEABF₄ 1 mol/L en carbonato de propileno; solución de materiales activos 8.41 g/mL; en flujo</p>	<p>Carbono y ketjen negro/ Fumasep FAP</p>
<p>Zinc/ polímero TEMPO</p>	<p>Zn</p>		<p>Zn(ClO₄)₂ 0.5 mol/L en EC:DMC:DEC; en flujo</p>	<p>Zinc y fieltros de carbono o papel/ membrana de diálisis</p>
<p>Todo el polímero (Boro - dipirrometeno)</p>			<p>Bu₄NClO₄ en carbonato de propileno; estático</p>	<p>Fieltros de carbono/ membrana de diálisis</p>

Tabla C. Potencial estándar vs ESH de parejas redox inorgánicas a 25°C, [31, 32]

Elemento	Parejas redox	Reacción electroquímica	Potencial estándar (E° [=] V)
Aluminio	Al ³⁺ /Al	$Al^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Al$	-1.676
	Al(OH) ₃ ⁻ /Al	$Al(OH)_3 + 3e^{-} \leftrightarrow Al + 3OH^{-}$	-2.31
	Al(OH) ₄ ⁻ /Al	$Al(OH)_4^{-} + 3e^{-} \leftrightarrow Al + 4OH^{-}$	-2.32
Bario	BaO ₂ /Ba ²⁺	$BaO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ba^{2+} + 2H_2O$	2.36
	Ba ²⁺ /Ba	$Ba^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ba$	-2.92
Bromo	BrO ₄ ⁻ /BrO ₃ ⁻	$BrO_4^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow BrO_3^{-} + H_2O$	1.85
	BrO ₃ ⁻ /Br ⁻	$BrO_3^{-} + 6H^{+} + 6e^{-} \leftrightarrow Br^{-} + 3H_2O$	1.48
	BrO ⁻ /Br ⁻	$BrO^{-} + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow Br^{-} + 2OH^{-}$	0.76
	HBrO/Br ⁻	$HBrO + H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Br^{-} + H_2O$	1.34
	HBrO/Br _{2(aq)}	$2HBrO + 2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Br_{2(aq)} + 2H_2O$	1.57
	Br _{2(aq)} /Br ⁻	$Br_{2(aq)} + 2e^{-} \leftrightarrow 2Br^{-}$	1.06
	Br ₃ ⁻ /Br ⁻	$Br_3^{-} + 2e^{-} \leftrightarrow 3Br^{-}$	1.05
Cadmio	Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd$	-0.403
	Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + Hg + 2e^{-} \leftrightarrow Cd_{(Hg)}$	-0.352
	Cd(OH) ₂ /Cd	$Cd(OH)_2 + Hg + 2e^{-} \leftrightarrow Cd_{(Hg)} + 2OH^{-}$	-0.809
	Cd(OH) ₄ ²⁻ /Cd	$Cd(OH)_4^{2-} + Hg + 2e^{-} \leftrightarrow Cd_{(Hg)} + 4OH^{-}$	-0.67
	CdSO ₄ /Cd	$CdSO_4 + 2e^{-} \leftrightarrow Cd + SO_4^{2-}$	-0.246
	CdO/Cd	$CdO + H_2O + 2e^{-} \leftrightarrow Cd + 2OH^{-}$	-0.783
	Cd(NH ₃) ₄ ²⁺ /Cd	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd + 4NH_3$	-0.622
	Cd(CN) ₄ ²⁻ /Cd	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd + 4CN^{-}$	-0.943
	CdCl ₄ ²⁻ /Cd	$CdCl_4^{2-} + 2e^{-} \leftrightarrow Cd + 4Cl^{-}$	-0.453
Cerio	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	$Ce^{4+} + e^{-} \leftrightarrow Ce^{3+}$	1.72
	Ce ³⁺ /Ce	$Ce^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Ce$	-2.336
	Ce ³⁺ /Ce	$Ce^{3+} + 3e^{-} + Hg \leftrightarrow Ce_{(Hg)}$	-1.44
Cesio	Cs ⁺ /Cs	$Cs^{+} + e^{-} \leftrightarrow Cs$	-2.92

	Cs^+ / Cs	$Cs^+ + e^- + Hg \leftrightarrow Cs_{(Hg)}$	-1.78
Cloro	Cl^{3-} / Cl^-	$Cl^{3-} + 2e^- \leftrightarrow 3Cl^-$	1.415
	$Cl_{2(aq)} / Cl^-$	$Cl_{2(aq)} + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1.396
	ClO^- / Cl^-	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.89
	$ClO_{2(g)} / HClO_2$	$ClO_{2(g)} + H^+ + e^- \leftrightarrow HClO_2$	1.188
	ClO_2^- / ClO^-	$ClO_2^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow ClO^- + 2OH^-$	0.66
	$HClO_2 / HClO$	$HClO_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow HClO + H_2O$	1.64
	$ClO_3^- / HClO_2$	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \leftrightarrow HClO_2 + H_2O$	1.214
	ClO_3^- / Cl^-	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- \leftrightarrow Cl^- + 6OH^-$	0.62
	ClO_4^- / Cl^-	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \leftrightarrow Cl^- + 4H_2O$	1.389
Cromo	$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
	$CrO_4^{2-} / Cr(OH)_3$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0.13
	Cr^{5+} / Cr^{4+}	$Cr^{5+} + e^- \leftrightarrow Cr^{4+}$	1.34
	Cr^{3+} / Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0.424
	Cr^{3+} / Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0.74
	Cr^{2+} / Cr	$Cr^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cr$	0.90
Cobre	$CuCl_3^{2+} / Cu$	$CuCl_3^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu + 3Cl^-$	0.178
	$Cu(NH_3)_2^+ / Cu$	$Cu(NH_3)_2^+ + e^- \leftrightarrow Cu + 2NH_3$	-0.1
	$Cu(OH)_2 / Cu$	$Cu(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Cu + 2OH^-$	-0.222
	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + Hg + 2e^- \leftrightarrow Cu_{(Hg)}$	0.345
	Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0.304
	Cu^{2+} / Cu^+	$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu$	0.520
Hierro	FeY^- / FeY^{2-}	$FeY^- + e^- \leftrightarrow FeY^{2-} (Y = EDTA)$	0.12
	FeY^- / FeY^{2-}	$Fe(OH)_4^- + e^- \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-}$	-0.73
	$[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	-0.73
	FeY^- / FeY^{2-}	$Fe_2O_3 + 4H^- + 2e^- \leftrightarrow 2FeOH^+ + H_2O$	0.16
	FeY^- / FeY^{2-}	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.771
	FeY^- / FeY^{2-}	$Fe^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Fe$	-0.037
	FeY^- / FeY^{2-}	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.44

Litio	Li ⁺ /Li	$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$	-3.04
	Li ⁺ /Li	$Li^+ + Hg + e^- \leftrightarrow Li_{(Hg)}$	-2.00
Magnesio	Mg(OH) ₂ /Mg	$Mg(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Mg + 2OH^-$	-2.69
	Mg ²⁺ /Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2.36
	Mg ⁺ /Mg	$Mg^+ + e^- \leftrightarrow Mg$	-2.70
Manganeso	Mn(OH) ₃ /Mn(OH) ₂	$Mn(OH)_3 + e^- \leftrightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$	0.15
	Mn(OH) ₂ /Mn	$Mn(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Mn + 2OH^-$	-1.56
	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	$Mn^{3+} + e^- \leftrightarrow Mn^{2+}$	1.5
	Mn ²⁺ /Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn$	-1.17
Mercurio	Hg(OH) ₂ /Hg	$Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Hg + 2H_2O$	1.034
	Hg ₂ SO ₄ /Hg	$Hg_2SO_4 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	0.614
	Hg ²⁺ /Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg_{(l)}$	0.854
Níquel	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ /Ni	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni + 6NH_3$	-0.49
	Ni(OH) ₂ /Ni	$Ni(OH)_2 + 2e^- \leftrightarrow Ni + 2OH^-$	-0.72
	Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0.257
Oro	Au(OH) ₃ /Au	$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \leftrightarrow Au + 3H_2O$	1.45
	AuOH ²⁺ /Au ⁺	$AuOH^{2+} + H^+ + 2e^- \leftrightarrow Au^+ + H_2O$	1.32
	Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Au$	1.52
	Au ³⁺ /Au ⁺	$Au^{3+} + 2e^- \leftrightarrow Au^+$	1.36
	Au ⁺ /Au	$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	1.83
Plata	Ag ₂ CO ₃ /Ag	$Ag_2CO_3 + 2e^- \leftrightarrow 2Ag + CO_3^{2-}$	0.47
	AgCl/Ag	$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^-$	0.222
	Ag ⁺ /Ag	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0.799
Plomo	PbI ₂ /Pb	$PbI_2 + 2e^- \leftrightarrow Pb + 2I^-$	-0.365
	PbCl ₂ /Pb	$PbCl_2 + 2e^- \leftrightarrow Pb + 2Cl^-$	-0.268
	PbSO ₄ /Pb	$PbSO_4 + 2e^- \leftrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.356
	PbSO ₄ /Pb	$PbSO_4 + Hg + 2e^- \leftrightarrow Pb_{(Hg)} + SO_4^{2-}$	-0.351
	PbO ₂ /Pb ²⁺	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1.46
	PbO ₂ /PbO	$PbO_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow PbO + H_2O$	0.28

	Pb^{4+} / Pb^{2+}	$Pb^{4+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb^{2+}$	1.65
	Pb^{2+} / Pb	$Pb^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Pb$	-0.126
Titanio	TiO_2 / Ti^{2+}	$TiO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ti^{2+} + 2H_2O$	-0.5
	$TiOH^{3+} / Ti^{3+}$	$TiOH^{3+} + H^{+} + e^{-} \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$	-0.055
	Ti^{3+} / Ti^{2+}	$Ti^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Ti^{2+}$	-0.37
	Ti^{3+} / Ti	$Ti^{3+} + 3e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1.21
	Ti^{2+} / Ti	$Ti^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Ti$	-1.63
Vanadio	VO_2^{+} / VO^{2+}	$VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O$	1
	VO_2^{+} / V^{3+}	$VO_2^{+} + 4H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow V^{3+} + 2H_2O$	0.67
	VO_2^{+} / V^{2+}	$VO_2^{+} + 4H^{+} + 3e^{-} \leftrightarrow V^{2+} + 2H_2O$	0.36
	VO_2^{+} / V	$VO_2^{+} + 4H^{+} + 5e^{-} \leftrightarrow V + 2H_2O$	-0.24
	VO^{2+} / V^{3+}	$VO^{2+} + 2H^{+} + e^{-} \leftrightarrow V^{3+} + H_2O$	0.337
	V^{3+} / V^{2+}	$V^{3+} + e^{-} \leftrightarrow V^{2+}$	-0.255
	V^{2+} / V	$V^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow V$	-1.13
Zinc	$Zn(NH_3)_4^{2+} / Zn$	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn + 4NH_3$	-1.04
	$Zn(OH)_4^{2-} / Zn$	$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn + 4OH^{-}$	-1.29
	$Zn(OH)_2 / Zn$	$Zn(OH)_2 + 2e^{-} \leftrightarrow Zn + 2OH^{-}$	-1.25
	$ZnOH^{+} / Zn$	$ZnOH^{+} + H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn + H_2O$	-0.497
	Zn^{2+} / Zn	$Zn^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Zn$	-0.762

Tabla D. Propiedades de los derivados de compuestos orgánicos para un sistema de RFB en medio acuoso, [9, 33]

Derivados	Estructura	Material activo en SOC (+)/(-)	Potencial/ Potencial de celda [=] V vs ESH	Capacidad de retención	# de ciclos	Difusión (D) [=] $\times 10^{-6}$ cm ² /s.
Quinonas y antraquinonas		AQS O AQDS	0.7	NA	NA	4.28
		AQS O AQDS	0.87	>90%	12	3.80
		AQDS	0.82	99.95% por ciclo	25	4.12
		Fe(CN) ₆ ⁴⁻	-0.72/1.21	99.76% por ciclo	150	3.66
		K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆	NA	99.96% por ciclo	400	NA
		HBr/Br ₂	0.21	>99% por ciclo	10 – 15	8
		HBr/Br ₂	0.19	99% por ciclo	15	NA
		Fe(CN) ₆ ⁴⁻	-0.7	99.9% por ciclo	100	NA
		Fe(CN) ₆ ⁴⁻	-0.52	99.999% por ciclo	250	5.26x10 ⁻⁷

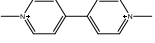
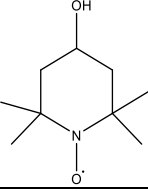

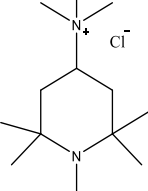
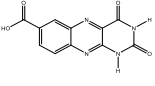
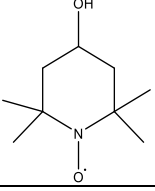
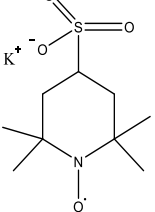
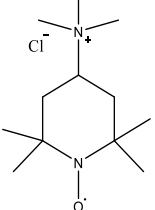
Viológenos			-0.45 (vs ENH)/ 1.25	89% por ciclo	100	2.57x10 ¹
			$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-0.38 (vs ENH)/ 1.38	97.48% por ciclo	500
Aloxazina		$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ + $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	-0.60/1.2	99.98% por ciclo	400	1.2x10 ¹
TEMPO		MVi^{2+}	0.8/1.25	99% por ciclo	100	NA
		Zn^0	0.8/1.7	93.6% por ciclo	1100	NA
		MVi^{2+}	0.95/1.4	>99% por ciclo	100	NA

Tabla E. Potencial formal de pares orgánicos redox para un sistema de RFB en medio no acuoso basados en metales [34]

Par redox	Potencial vs ESH [=] V
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1.5 (de Ag^+/Ag)
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	1.3 (de ESC)
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^+$	-1.1 (de ESC)
$[\text{V}(\text{acac})_3]^+/\text{V}(\text{acac})_3$	1 (de Ag^+/Ag)
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]^+/\text{Cr}(\text{acac})_3$	1 (de Ag^+/Ag)
$\text{Ru}(\text{acac})_3/[\text{Ru}(\text{acac})_3]^-$	-0.5 (de ESC)
$\text{Mn}(\text{acac})_3/[\text{Mn}(\text{acac})_3]^-$	0.1 (de Ag^+/Ag)
$\text{Cr}(\text{acac})_3/[\text{Cr}(\text{acac})_3]^-$	-1.8 (de Ag^+/Ag)
$\text{UO}_2(\text{acac})_2/[\text{UO}_2(\text{acac})_2]^-$	-0.8 (de Fc^+/Fc)
$[\text{V}(\text{mnt})_3]/[\text{V}(\text{mnt})_3]^{2-}$	0.9 (de Fc^+/Fc)
$[\text{V}(\text{mnt})_3]^{2-}/[\text{V}(\text{mnt})_3]^{3-}$	-0.2 (de Fc^+/Fc)
Rubreno ^{*+} /Rubreno	1.4 (de Cable de Ag)
Rubreno /Rubreno ^{*-}	-0.9 (de Cable de Ag)
DBBB ^{*+} /DBBB	1 (de Li^+/Li)
TEMPO ⁺ /TEMPO [*]	0.9 (de Cable de Ag)
Quinoxalina/Quinoxalina ^{*-}	0.1 (de Li^+/Li)
Quinoxalina ^{*-} /Quinoxalina ^{*2-}	-0.4 (de Li^+/Li)
Me – quinoxalina/ Me – quinoxalina ^{*-}	-0.1 (de Li^+/Li)
DMe – quinoxalina/DMe – quinoxalina ^{*-}	-0.2 (de Li^+/Li)
DMe – quinoxalina ^{*-} /DMe – quinoxalina ^{*2-}	-0.5 (de Li^+/Li)
TMe – quinoxalina/TMe – quinoxalina ^{*-}	-0.2 (de Li^+/Li)
TMe – quinoxalina ^{*-} / TMe – quinoxalina ^{*2-}	-0.5 (de Li^+/Li)

*Nota: El potencial de los pares redox anteriores, son convertidos a escala vs ESH por las siguientes relaciones: $\text{Ag}^+/\text{Ag}=0.54\text{V}$ vs ESH, $\text{ESC}=0.24\text{V}$ vs ESH, $\text{Li}^+/\text{Li}=-3\text{V}$ vs ESH y $\text{Fc}^+/\text{Fc}=0.69\text{V}$ vs ESH [34]. Se debe tener precaución al momento de realizar la conversión de potencial [34].

Tabla F. Correlaciones de grupos adimensionales a considerar en el transporte de transferencia de masa [35, 36]

Flujo laminar y turbulento		
Sistema de celda - electrodo	Correlación	Parámetros de rango y condiciones
Ducto rectangular, electrodos de placas paralelas	“Régimen laminar”	“Régimen laminar”
	$\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 1.85 \left(Re * Sc * \frac{d_e}{L} \right)^{1/3}$	<p>Re < 2000</p> <p>0.05 < d_e/L < 20</p>
	“Régimen turbulento”	“Régimen turbulento”
	$\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 0.059 * \left(\frac{f}{2} \right)^{1/2} Re * Sc^{1/3}$ $\frac{f}{2} = \frac{0.039}{Re^{1/4}}$	<p>Re > 4000</p>
Ducto anular, electrodos con muro tubular	$\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 1.615 \left(\Phi * Re * Sc * \frac{d_e}{L} \right)^{1/3}$ $\Phi_o = \frac{1 - K}{2} * \frac{1 - K^2 + 2 \ln(K)}{A}$ $\Phi_1 = \frac{K - 1}{2} * \frac{1 - K^2 + 2K^2 * \ln(K)}{A}$ $A = (1 - K^2 + (1 + K^2) \ln(K))$ $K = \frac{r_i}{r_o}; d_e = r_o - r_i$	<p>L/d_e < 5x10⁻³*Re*Sc</p> <p>Flujo axial</p> <p>Electrodo externo</p> <p>Electrodo interno</p>

Disco rotativo	$\frac{k_m * r}{D_{AB}} = 0.621 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{1/3}$ $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$	$Re < 2.7 \times 10^5$ $\omega =$ Velocidad de rotación
Convección libre		
Sistema de celda - electrodo	Correlación	Parámetros de rango y condiciones
Placa vertical	“Régimen laminar” $\frac{k_m * L}{D_{AB}} = 0.66 * Re^{0.25}$	“Régimen laminar” $10^4 < Re < 10^{12}$
	“Régimen turbulento” $\frac{k_m * L}{D_{AB}} = 0.28 * Re^{0.28}$	“Régimen turbulento” $4 \times 10^{13} < Re < 10^{15}$
Placa horizontal	“Régimen laminar” $\frac{k_m * L}{D_{AB}} = 0.54 * Re^{0.25}$	“Régimen laminar” $2 \times 10^4 < Re < 8 \times 10^6$
	“Régimen turbulento” $\frac{k_m * L}{D_{AB}} = 0.19 * Re^{0.33}$ $L = \frac{S}{P} = \frac{\text{Área de la placa}}{\text{perímetro de la placa}} = \text{ancho}$	“Régimen turbulento” $10^8 < Re < 1.4 \times 10^{12}$

Cilindro horizontal	<p align="center">“Régimen laminar”</p> $\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 0.53 * Re^{0.25}$	<p align="center">“Régimen laminar”</p> <p align="center">$10^7 < Re < 10^9$</p>
	<p align="center">“Régimen turbulento”</p> $\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 0.56 * Re^{0.33}$	<p align="center">“Régimen turbulento”</p> <p align="center">$3 \times 10^6 < Re < 10^9$</p>
Convección forzada		
Placas paralelas	$\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 0.0278 * Re^{0.875} * Sc^{0.21}$	<p>$L/d_e > 10$</p> <p>$4000 < Re < 16000$</p> <p>$1000 < Sc < 4000$</p> <p>Canal de flujo</p>
Electrodo con muro tubular; celda anular	$\frac{k_m * d_e}{D_{AB}} = 0.0278 * Re^{0.875} * Sc^{0.21}$	<p>$2100 < Re < 30000$</p> <p>Flujo axial</p>
Disco rotativo	$\frac{k_m * r}{D_{AB}} = 0.0117 * Re^{0.896} * Sc^{0.249}$	<p>$9 \times 10^5 < Re < 10^7$</p> <p>$34 < Sc < 1400$</p> <p>Flujo turbulento completo</p>

Tabla G. Modelos matemáticos para el cálculo de eficiencia de potencial (η_V), carga y descarga (η_Q), energética (η_E) y de potencia (η_P) [29]

Eficiencia de potencial (η_V)	
$\eta_V = \frac{V_{descarga}}{V_{carga}}$	(G.1)
Eficiencia de carga y descarga (η_Q)	
$\eta_Q = \frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}}$	(G.2)
Eficiencia energética (η_E)	
$\eta_E = \frac{E_{descarga}}{E_{carga}}$	(G.3)
Eficiencia de potencia (η_P)	
$\eta_P = \frac{P_{descarga}}{P_{carga}}$	(G.4)

Tabla H – 1. Lista de verificaciones para el diseño de sistemas electroquímicos (Celda y Diafragma) [36]

Punto a evaluar	Factores	Consideraciones en la celda	Consideraciones en el diafragma
Selección de materiales	Resistencia a la corrosión	Evitar la corrosión uniforme y local	El anolito y el catolito, deben ser resistentes a la corrosión
	Resistencia mecánica	Alta resistencia mecánica, efecto de la temperatura, material trabajado en frío y en soldadura.	Elongación y contracción bajo condiciones de operación
	Otras propiedades	Aislamiento eléctrico, conductividad eléctrica y térmica	Porosidad, tamaño de poro y tortuosidad del material
	Materiales estandarizados	Usar estándares de material ante un costo inicial	Composición del material y tratamiento del mismo
	Diseño	Número de celdas y tamaño de celda, geometría y configuración de las mismas. Posición de las celdas en horizontal y/o en vertical, monopolar o bipolar.	Entrada y salida de conexiones en la planta (en serie y en paralelo), área y/o volumen del electrodo, suministro de energía y tipo de sistema de control

Tabla H – 2. Lista de verificaciones para el diseño de sistemas electroquímicos (Ánodo y Cátodo) [36]

Consideración	Factores	Verificación en el ánodo	Verificación en el cátodo
Selección de materiales	Resistencia a la corrosión	Velocidad de solución uniforme y degradación del ánodo a largo plazo.	Resistencia a la Corrosión y posibilidades de usar la celda como cátodo.
	Resistencia mecánica	Resistencia mecánica en la etapa inicial y final del proceso. Montaje eléctrico con soporte de emergencia, evitando un corto circuito.	
	Otras propiedades	Alta conductividad eléctrica y alta eficiencia en las reacciones electroquímicas.	
	Materiales estandarizados	Usar estándares de material ante un costo inicial, composición del material, así como el del anolito y catolito.	
	Diseño	Número de celdas y tamaño de celda, geometría y configuración de las mismas. Posición de las celdas en horizontal y/o en vertical, celdas monopolares o bipolares. Tipo de sistema de control de proceso.	

Tabla I. Características operativas de diseño para los principales sistemas de almacenamiento de energía [4]

Tecnología	Escalabilidad	Flexibilidad	Independencia de W – Wh	Impacto ambiental	Problemas de seguridad
PHES	Buena	Baja	Si	Alto	Alto
CAES:					
Subterráneo	Baja	Baja	Si	Bajo	Alto
Sobre el suelo	Baja	Baja	Si	Medio	Medio
TES	Baja	Baja	Si	Medio	Medio
FES:					
Comercial	Alta	Buena	Si	Bajo	Medio
Laboratorio	Baja	Baja	Si	Bajo	Medio
SMES:					
Desarrollo en subterráneo	Buena	Baja	No	Bajo	Bajo
Laboratorio	Buena	Baja	No	Bajo	Bajo
EDLC	Baja	Baja	No	Bajo	Medio
ECES:					
Pb - ácido	Buena	Buena	No	Bajo	Bajo
Na – S	Buena	Buena	No	Bajo	Medio
Na – Ni – Cl	Buena	Buena	No	Bajo	Medio
Li ⁺ /Li	Alta	Buena	No	Bajo	Bajo
Electrolizador en pilas de combustible	Alta	Alta	Si	Bajo	Medio
Batería de Flujo Redox (RFB)	Alta	Alta	Si	Bajo	Bajo

Tabla J. Rendimiento y mejora de los principales sistemas de almacenamiento de energía [4]

Tecnología	Potencia superior [MW]	Energía superior [MW h]	Densidad Energética [W h/kg]	Tiempo de descarga	Tiempo de respuesta	Eficiencia de carga y descarga	Ciclos de vida x10³
PHES	3000	10 ⁴	0.3	10 h	min	70 – 85%	20
CAES:							
Subterráneo	300	10 ³	10 – 30	1 – 10 h	min	60%	30
Sobre el suelo	50	10 ²	NA	10 h	min	75%	>10
TES	20	10	70	h	min	NA	10
FES:							
Comercial	20	5	11 – 30	min	ms	85%	10 – 100
Laboratorio	400	1	1.6	s	ms	NA	NA
SMES:							
Desarrollo en subterráneo	100	10 ¹ - 10 ³	NA	min	ms	90 – 95%	10
Laboratorio	400	10	1.2	s	ms	NA	NA
EDLC	100	10 ⁻²	10 – 30	s	ms	95%	500
ECES:							
Pb - ácido	10 – 40	1 – 10	25 – 50	10 h	ms	75 – 85%	3
Na – S	34	10	120 – 150	10 h	s	85 – 90%	4.3 – 6
Na – Ni – Cl	1	6	95 – 120	10 h	s	85%	3 – 4
Li ⁺ /Li	16	20	100 – 200	10 h	ms	95%	4 – 8
Electrolizador para pila de combustible	1	>10	800 – 1300	>10 h	ms	35 – 45%	50
(RFB)	2 - 100	6 - 120	10 – 50	1 – 10 h	ms	85%	>>13

Tabla K. Costos de capital para recursos energéticos de los principales sistemas de almacenamiento de energía (\$ [=] dólares) [4]

Tecnología	Costo de potencia requerida [k\$/kW]	Costo de consumo de energía [\$/kW h]	Costo de consumo de energía por ciclo [\$/MW h/ciclo]
PHES	0.4 – 5.6	10 – 350	0.5 – 3
CAES:			
Subterráneo	1.7	130 – 550	4 – 18
Sobre el suelo	2.2	430	43
TES	NA	5000	500
FES:			
Comercial	2.3	2400	25 – 200
Laboratorio	NA	NA	NA
SMES:			
Desarrollo en subterráneo	2	>10000	1000
Laboratorio	NA	NA	NA
EDLC	NA	4600	10
ECES:			
Pb - ácido	4.6	130	150
Na – S	3.5	550	90 – 130
Na – Ni – Cl	3.5	650	150 – 200
Li ⁺ /Li	3 – 4	600	150 – 200
Electrolizador en pilas de combustible	17	>10000	200
(RFB)	3.2	900	<<70