



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA.**

Modelado y simulación de una batería de flujo redox (FM01-LC) utilizando como electrodos mallas estructuradas.

TESIS

para obtener el título de

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Antonio Isaac Guevara Gonzalez

DIRECTOR DE TESIS

M. en C. Francisco Javier Almazán Ruiz

ASESORES DE TESIS

Dr. Francisco Vidal Caballero Domínguez

Dr. Miguel Ángel Arellano González



Ciudad de México, 2021



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.

Agradecimientos

Gracias a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (FES Zaragoza), por ser una institución de excelencia y permitirme desarrollar mis estudios de licenciatura.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme utilizar sus instalaciones y la educación de calidad recibida.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, por permitirme utilizar sus instalaciones para la simulación del presente trabajo.

A mi director de Tesis, **M. en C. Francisco Javier Almazán Ruíz** por su valioso tiempo, enseñanzas, aportes, fundamentales para la elaboración de este trabajo.

A mis asesores de Tesis, **Dr. Francisco Vidal Caballero Domínguez** y el **Dr. Miguel Ángel Arellano González** por su valioso tiempo y sus aportes para la concreción de este trabajo.

Dedicatorias.

A mis padres **Beatriz** y **Rolando** por todo su apoyo económico y moral, apoyando siempre este sueño el cual no sería posible sin ustedes.

A mis hermanos **Karla** y **Rolando**, por estar siempre conmigo, por su ayuda y ser parte de este trabajo llamado vida.

A mi abuelita **Maye**, por cuidar de mi desde la infancia y creer siempre en mis capacidades.

A **Vianney**, por apoyarme en este proyecto motivándome y hasta donde tus alcances te permitían.

A todos mis amigos de la Fes Zaragoza: **Cecy**, **Henry**, **Fernanda**, **Alejandro**, **Enrique**.

Y un agradecimiento especial a, **Francisco Javier** por ayudarme en este trabajo y no solo ser un director de tesis, sino también un amigo excepcional.

Gracias a todas las personas mencionadas, sin el apoyo y contribución de cada uno de ustedes, no hubiera sido posible la conclusión de este trabajo.

Gracias a todos.

Antonio

Resumen.

Los procesos de almacenaje y distribución de la energía han sido utilizados durante décadas a nivel mundial y de dominio público. En los últimos años, se han desarrollado conocimiento experimental y teórico sobre la aplicación de nuevos métodos de almacenamiento con baterías de flujo, para el almacenamiento, distribución y control de sistemas más estables a los convencionales.

Hoy en día las baterías de flujo REDOX de Vanadio (VRFB) por sus siglas en inglés, han incrementado su interés debido a sus grandes cualidades las cuales pueden ser, disminución del impacto ambiental, facilidad en control de dichas baterías, así como bajo impacto en recciones alternas. El propósito en el presente trabajo es estudiar la viabilidad de otros tipos de electrodos (mallas estructuradas) para atacar uno de los mayores impedimentos, como lo es la baja densidad de corriente en dichos sistemas para su escalamiento industrial.

Una batería de flujo REDOX es un proceso que combina la tecnología de resinas de intercambio iónico con la tecnología de la electroquímica para la generación de la energía.

En primer lugar, se realizó un análisis de las ecuaciones que representan la fenomenología en las baterías de flujo REDOX (VRFB). La metodología propuesta, consiste en describir la hidrodinámica resolviendo las ecuaciones de Navier-Stokes en régimen laminar, posteriormente, con los resultados obtenidos, se resuelven las ecuaciones del transporte de masa (Nernst-Planck) bajo la acción de un potencial eléctrico (distribución de corriente terciaria). El segundo estudio se realizó en régimen transitorio bajo un proceso de descarga mediante tranques de mezclado de 1L y a densidad de corriente constante.

Los resultados obtenidos mostraron la contribución de los tres transportes de masa en el sistema (convectivo, difusivo y migracional) así como un proceso de descarga en el cual el potencial cambiara conforme se efectúen las recciones en cada uno de los electrodos, mostrando el agotamiento de las especies y el avance de las recciones en el analito y católito.

Contenido

Agradecimientos.....	i
Dedicatorias.	ii
Resumen.....	iii
Contenido.....	iv
Lista de figuras.....	v
Lista de tablas.....	viii
Simbología.....	viii
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Potencial y capacidad de una celda electroquímica.....	4
1.3 Potencial actual de la celda.....	7
1.4 Sobrepotencial de activación.....	7
1.5 Fundamentos electroquímicos de las baterías de flujo redox.....	9
Capítulo 2. Modelado y simulación del patrón de flujo de mezclado de la fase líquida en el reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC).....	11
2.2 Introducción.....	12
2.3 Modelado Matemático para el patrón de flujo en una VRFB con internos.....	13
2.3.1 Condiciones de entrada y de frontera de la ecuación en flujo laminar.....	14
2.4 Estrategia en CFD con <i>COMSOL Multiphysics (5.3a)</i>	16
2.5 Resultados de la simulación en CFD para los canales interelectródicos FM-01-LC.....	18
2.6 Conclusiones parciales.....	22
Capítulo 3. Transporte de masa en una batería de flujo redox.....	23
3.1 Resumen.....	24
3.2 Introducción.....	24
3.3 Condiciones generales.....	27
3.4 Transporte de masa en el electrolito.....	27
Condiciones iniciales y de frontera de la ecuación de Nernst-Planck en el electrolito.....	28
3.5 Transporte de masa en la membrana de intercambio iónico.....	32
Condiciones de frontera del término de migración en la membrana.....	33
4.1 Resumen.....	36

4.2 Distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.....	36
Condiciones de frontera de la distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.....	37
4.3 Distribución de corriente en el electrolito.	39
Condiciones de entrada de concentración y especies en el transporte.	39
Condiciones de entrada y de frontera para la ecuación de la densidad de corriente en el electrolito.....	42
4.4.1 Distribución de potencial en el electrolito.	48
4.4.2 Distribución de potencial en el electrolito.	49
4.5 Estrategia computacional.....	49
4.6 Análisis y discusión de resultados.....	52
4.6.1 Resultados del transporte de masa en una batería de flujo REDOX de vanadio.	52
4.6.3 Resultado de la distribución del potencial en una batería de flujo REDOX de vanadio.	63
Conclusiones.....	70
Referencias.	72

Lista de figuras.

Figura 1. Doble capa eléctrica (Universidad de Cambridge, 2014)	4
Figura 2. Diagrama Esquemático de una batería de flujo redox (elaboración propia).....	10
Figura 3 Canal interelectródico de una VRFB con electrodos internos, corte perpendicular en sentido del flujo.....	13
Figura 4. Condiciones de entrada y a la frontera para una VRFB estudio hidrodinámico. Elaboración propia.	16
Figura.5 Esquema de mallado y dimensiones de una VRFB.	17
Figura 6 Mallado en <i>COMSOL Multiphysics (5.3a)</i> a la entrada y salida de la VRFB.	17
Figura 7. Simulación de la hidrodinámica de una VFRB en 2D con electrodos internos, utilizando <i>COMSOL Multiphysics (5.3)</i> a una velocidad de 0.07 m/s.....	19
Figura.8 Acercamiento simulación de la hidrodinámica de una VRFB en 2D con electrodos internos.	19
Figura 9. Perfil de velocidad en una VRFB.	21
Figura 10. Perfil de presión en una VRFB.	22

Figura.11. Modelo simple transferencia de masa en una VRFB, proceso de descarga. (modelo de No- equilibrio).	25
Figura.12. Modelo transferencia de masa en una VRFB, proceso de descarga. (modelo de equilibrio).....	26
Figura 13. Condiciones de frontera del transporte de masa en el electrolito en una VRFB.....	31
Figura 14 Tipos de membranas monopolares usadas en electrodiálisis. A la izquierda una membrana de intercambio catiónico y, a la derecha la membrana de intercambio aniónico. (Strathman, 1993).....	32
Figura 15. Condiciones de frontera de la distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.	38
Figura 16. Condiciones iniciales de concentración y especies en el transporte. ...	41
Figura 17. Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente en el electrolito de una batería de flujo redox.....	46
Figura 18. Condiciones a la frontera de la interacción, electrodo-electrolito.	47
Figura 19. Modelo de mallado usado para la simulación de la batería de flujo REDOX en <i>Comsol Mutiphysics® (5.3a)</i>	50
Figura 20. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 0s.....	53
Figura 21.Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 50s.....	53
Figura 22. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 100s.....	54
Figura 23.Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 150s.....	54
Figura 24.Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 200s.....	55
Figura 25.Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 250s.....	55
Figura 26. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i> , Tiempo 300s.....	56
Figura 27.Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, con la dirección de los transportes de masa (convección=negro, migración= azul,	

difusivo=rojo) obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	57
Figura 28. Gráfica lineal de concentración (mol/l) vs Tiempo (s) de una batería de flujo REDOX de vanadio.	58
Figura 29. Perfil de concentración del ion H ⁺ en un tiempo de 150s, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	59
Figura 30. Perfil de concentración de una batería de flujo REDOX de todas las especies de Vanadio, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	60
Figura 31. Gráfica de superficies de la densidad de corriente obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	61
Figura 32. Acercamiento del gráfico de superficie: Densidad de corriente obtenida de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	62
Figura 33. Perfiles de densidad de corriente a diferentes distancias de la batería (Entrada, 4cm, 8cm, 12cm, Salida), datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	63
Figura 34. Distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	64
Figura 35. Acercamiento de la distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	65
Figura 36. Perfil de la distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	65
Figura 37. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	66
Figura 38. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	67
Figura 39. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	67
Figura 40. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	68

Figura 41. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en Comsol Multiphysics®.	68
Figura 42. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	69
Figura 43. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	69
Figura 44. Perfil de potencial eléctrico de una batería de flujo REDOX, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en <i>Comsol Multiphysics® 5.3a</i>	70

Lista de tablas.

Tabla 1. Información electroquímica existente de la batería de flujo redox de vanadio.....	11
Tabla 2. Condiciones iniciales flujo laminar.....	15
Tabla 3 Condiciones de flujo en la simulación.....	18
Tabla 4 Condiciones iniciales de concentración.....	29
Tabla 5. Condiciones iniciales de mezclado en el compartimento catódico.....	40
Tabla 6. Condiciones iniciales de mezclado en el compartimento anódico.....	40
Tabla 7. Condiciones de la simulación efectuada en Comsol Multiphysics® 5.3a.	51

Simbología.

c	Concentración molar (mol m^{-3})
D	Coefficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
F	Constante de Faraday (A s eq^{-1})
I	Tensor Unitario (adimensional)
j_e	Densidad de corriente (A m^{-2})
N	Flux molar ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
n	Vector unitario normal
p	Presión del fluido (Pa)

Q	Flujo volumétrico del fluido ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
R	Constante de los gases ideales ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_i	Reacción de intercambio iónico ($\text{g m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
T	Temperatura del sistema (K)
t	Tiempo (min)
u	Movilidad iónica ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
u	Velocidad del fluido (m s^{-1})
V	Volumen (m^3)
W	Fuerzas externas (kg m s^{-2})
z	Número de carga de la especie (adimensional)
α	Coefficiente de actividad (adimensional)

Símbolos griegos

ϕ_e	Potencial eléctrico (V)
μ	Viscosidad del fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ρ	Densidad del fluido (kg m^{-3})
σ	Conductividad de la membrana de intercambio iónico (S m^{-2})

Subíndices

0	condición inicial
Ent	Entrada
Sal	Salida
i	Especie i
Y^-	Anión Y^-
Z^+	Catión Z^+
s	Superficie del electrodo.

Superíndices

1	Compartimento 1
2	Compartimento 2
e	electrolito
m	Membrana de intercambio iónico
r	Propiedad en la resina de intercambio iónico
TMZ	Tanques de mezclado
Celda	Compartimento 1 o 2.
neg	Electrodo negativo.
pos	Electrodo positivo.

Capítulo 1.

Antecedentes.

1.1 Introducción.

Una batería es un dispositivo que permite la conversión entre la energía química y la energía eléctrica. Se realiza mediante una reacción electroquímica de oxidoreducción entre los materiales activos que se encuentran en las celdas de intercambio iónico, separados por una membrana de intercambio.

Tradicionalmente, las baterías se pueden clasificar en dos categorías principales: primaria y secundaria.

La clasificación se basa en si la energía de la batería se puede restaurar (recargar) o no. Una batería primaria no tiene la capacidad de ser recargada. La conversión de energía en una batería primaria es irreversible, y normalmente se descarta una vez que se agota la energía contenida en su reactivo activo.

Una batería secundaria (recargable), por el contrario, se puede recargar eléctricamente después de la descarga suministrando corriente en una dirección opuesta, restaurando la batería a su estado original a través de una reacción oxidoreducción electroquímica inversa en los dos electrodos. Como tal, las baterías secundarias también son ampliamente conocidas como dispositivos de almacenamiento de energía, porque la energía eléctrica se puede convertir en energía química y almacenarse dentro de la batería.

En la última década, las baterías secundarias (recargables) se han convertido en el foco principal de la investigación y el desarrollo de baterías debido a la creciente necesidad de fuentes avanzadas de energía y energía para dispositivos electrónicos de consumo, vehículos eléctricos (EV) y servicios de red eléctrica.

La característica fundamental de una celda electroquímica es la formación de un conducto completo para el paso de portadores de carga que se generan/reciben a través del electroquímico procesado en los dos electrodos. Durante la descarga de la celda, se produce una reacción de oxidación en el ánodo, liberando electrones para fluir a través de la carga externa y recombinar con el cátodo a través de una

reacción de reducción. Esto libera los portadores de carga para pasar a través del electrolito y la membrana/separador hacia el ánodo.

Durante el proceso de carga, los electrones se ven obligados a moverse en la dirección opuesta por voltaje aplicado externamente, convirtiendo la energía eléctrica en energía química. En el proceso de descarga, la fuerza motriz es la diferencia del potencial químico entre un cátodo y un ánodo, lo que hace que los portadores de carga se muevan. En consecuencia, los electrones fluyen para generar una corriente eléctrica para equilibrar la curva iónica dentro de la celda. La corriente electrónica entregada por la celda es igual a la corriente iónica dentro de la celda.

Una celda electroquímica normalmente consta de los siguientes tres componentes principales:

- Electrodo.
- Electrolito.
- Membrana.

La mayoría de las baterías secundarias de estado sólido comprenden dos electrodos sólidos, un ánodo y un cátodo, donde las reacciones de reducción y oxidación proceden a funcionar como generador de electrones o fregadero, respectivamente. El electrolito es un material conductor de iones y aislante de electrones para separar los dos electrodos de una batería. El electrolito es típicamente un líquido disuelto con sales o ácidos.

En general, la conductividad iónica y la estabilidad electroquímica son dos parámetros clave del electrolito en las baterías modernas. En la mayoría de las baterías de estado sólido donde la energía está confinada en los materiales de electrodos sólidos, los materiales activos generalmente se inmovilizan en los dos electrodos; por lo tanto, la función de la membrana/separador se reduce a la prevención mecánica de cortocircuitos entre los dos electrodos. En una batería basada en flujo, sin embargo, donde los materiales activos y por lo tanto la energía se almacenan en el electrolito de flujo, el papel de la membrana es mucho más

importante. En tales casos, la membrana asume la función crítica de separación física y electrónica entre los electrolitos positivos y negativos para limitar la auto-descarga después del cruce del material de reacción, al tiempo que permite la conducción de los iones portadores de carga para completar el circuito.

1.2 Potencial y capacidad de una celda electroquímica

Potencial teórico

Usualmente, en una celda electroquímica, la reacción general se compone de dos reacciones medias independientes que describen los cambios químicos en los dos electrodos. A diferencia de las reacciones químicas generales que incluyen sólo la transformación de estructuras químicas, los procesos electroquímicos también implican la transferencia de especies cargadas (electrones o iones) entre el electrodo y el electrolito.

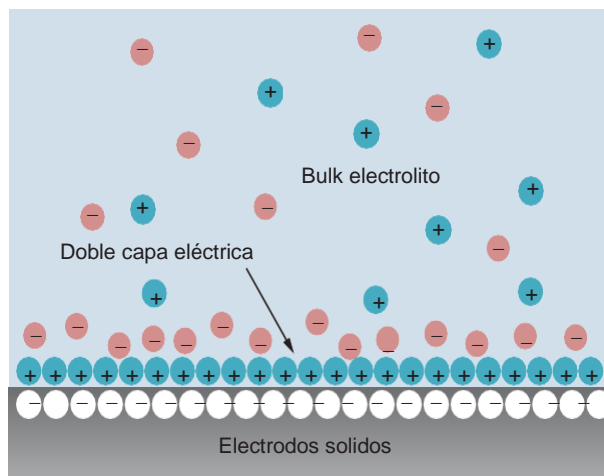


Figura 1. Doble capa eléctrica (Universidad de Cambridge, 2014)

Las reacciones de los electrodos son heterogéneas y generalmente tienen lugar en las regiones de interfaz electrodo-electrolito. Tanto los procesos Farádicos como los no Farádicos ocurren en un proceso típico del electrodo. Los procesos Farádicos cuentan con transferencia de carga a través de la región de la interfaz, lo que resulta en una reacción REDOX.

Las cargas de positivas se acumulan en un lado de la interfaz mientras que las cargas negativas se acumulan en el otro lado, formando la doble capa eléctrica (EDL) en la proximidad de la interfaz electrolito-electrodo. Debido al pequeño espesor del EDL, el campo eléctrico dentro de la EDL puede ser muy fuerte, y el

potencial eléctrico generalmente cambia bruscamente al cruzar de una fase de conducción a otra. Debido a que todas las especies redox deben pasar a través del EDL para completar las reacciones del electrodo, el potencial interfacial es de importancia crítica en el control de la dirección y la tasa de carga transferencia en las reacciones de los electrodos. El potencial interfacial es la fuerza motriz para la transferencia de carga y por lo tanto afecta significativamente el proceso de reacciones de electrodos. El potencial de la celda, medido en voltios (V), es la suma algebraica de todos los potenciales interfaciales en una celda electroquímica y es uno de los términos más fundamentales en electroquímica. La diferencia entre los potenciales de electrodos del cátodo y el ánodo es igual al potencial de la celda. El potencial de la celda está estrechamente asociado con los cambios de energía libre en la celda, y su valor teórico puede ser determinado por electroquímicos termodinámicos. En general, la termodinámica sólo es aplicable a los sistemas en equilibrio, por lo que es necesario que los procesos en la celda electroquímica sean reversibles.

En primer lugar, la reacción de la celda debe ser químicamente reversible, lo que significa que al invertir la dirección actual sólo invierte la reacción y no produce nuevas reacciones.

En segundo lugar, la reacción debe ser termodinámicamente reversible, es decir, la reacción produce a una velocidad final. Aunque las reacciones de las celdas prácticas siempre implican flujo de corriente, se consideran cercanas al equilibrio cuando la corriente es lo suficientemente baja dentro de la precisión deseada. En tales circunstancias, la disminución de la energía libre Gibbs (G) de la celda electroquímica es igual a la energía eléctrica máxima que la célula puede suministrar.

La relación electroquímica se expresa en la ecuación 1.

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones transferidos en la reacción de la celda; F es la constante Farádica, $96,485 \text{ C mol}^{-1}$; E es la fuerza electromotriz (EMF) de la celda. Cada reacción en el electrodo también cumple la misma relación entre el potencial del electrodo y el cambio en la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (2)$$

Donde E° es conocido como el potencial estándar de la celda y es relacionada con el cambio de la energía libre de Gibbs estándar, ΔG° , considerando la siguiente ecuación.



Donde v_i , es el coeficiente estequiométrico de cada sustancia. De acuerdo con la termodinámica, la energía libre del cambio de la energía libre de Gibbs de cada reacción en el electrodo está dada por la ecuación;

$$\Delta G_{electrodo} = \Delta G^\circ_{electrodo} + RT \ln K_{electrodo} = \Delta G^\circ_{electrodo} + RT \ln \frac{a_{R_i}^{v_i}}{a_{O_i}^{v_i}} \quad (4)$$

Donde $K_{electrodo}$, es la constante de equilibrio de la reacción en el electrodo, a es la actividad de cada sustancia, T es la temperatura absoluta; y R es la constante de los gases. Entonces;

$$E_{electrodo} = E^\circ_{electrodo} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{R_i}^{v_i}}{a_{O_i}^{v_i}} \quad (5)$$

Esta relación es conocida como la ecuación de Nernst.

La EMF de la celda, E , es calculada por la diferencia entre los respectivos potenciales de los electrodos (cátodo y ánodo), los cuales pueden ser obtenidos de la correspondiente ecuación de Nernst;

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (6)$$

1.3 Potencial actual de la celda.

Los electrodos en una celda electroquímica usualmente funcionan a velocidades definidas, en algunos casos velocidades de reacción altas son necesarias. En baterías, la rápida carga y descarga es uno de los más importantes requerimientos, dichos requerimientos causan que las reacciones de las celdas se efectúen a intensidades de corriente altas. Estas condiciones en las celdas causan inevitablemente una desviación del potencial de celda en estado de equilibrio y el potencial de celda actual, E , que se aleja del valor de equilibrio, E° . Este fenómeno se denomina polarización y sobrepotencial, η , que se define como;

$$\eta = E - E^\circ \quad (7)$$

La curva de relación corriente-potencial de una celda electroquímica también se llama curva de polarización. La magnitud del sobrepotencial de la celda depende de la arquitectura de la celda, forma y tamaño del electrodo, composición y concentración del electrolito, temperatura, densidad de corriente aplicada, etc.

Generalmente, un proceso en el electrodo incluye todas las propiedades electroquímicas citadas a continuación;

1. Transporte de masa, transporte de masa del bulk al electrodo de la reacción.
2. Conversión en la superficie del electrodo
3. Transferencia de los electrones en la superficie del electrodo.
4. Reacción química, desorción, inserción de metales, etc.
5. Transporte de masa del electrodo al bulk.

Los cinco pasos mencionados anteriormente determinan la velocidad de reacción, que determina la cinética del electrodo.

1.4 Sobrepotencial de activación.

La activación latente, también llamada sobrepotencial de superficie, es la diferencia del potencial por encima del potencial de equilibrio, necesario para superar la energía de activación de la reacción con el fin de producir una corriente específica. Este sobrepotencial está estrechamente relacionado con los pasos 2-4 anteriores. Podría ser causada por la acumulación de electrones en la superficie del electrodo que produce una barrera de energía para los electrones entrantes. Sin embargo, los pasos de conversión de superficie anteriores o de bajada, como la descomposición catalítica o la cristalización, también pueden ser lentos, lo que también hace que el potencial del electrodo se desplace del potencial de equilibrio. Ahora considere una reacción de electrodo de primer orden:



Cuando el transporte masico no es un paso determinante de la velocidad de reacción, la relación entre la corriente, i , y el sobrepotencial de activación, sigue la ecuación Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left(e^{-\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_a}{RT}} \right) \quad (9)$$

donde i_0 es la corriente de intercambio que es la corriente anódica o catódica de la celda en condiciones de equilibrio y α es el coeficiente de transferencia de carga. El primer término en Ecuación (9) es la tasa de la dirección anódica, mientras que el segundo término es la tasa de la dirección catódica. La corriente de intercambio refleja las tasas intrínsecas de transferencia de electrones de una reacción en el electrodo; cuanto mayor sea la corriente de intercambio, más rápida será la reacción del electrodo. El coeficiente de transferencia de carga determina la barrera energética e indica si la reacción del electrodo favorece la dirección anódica o catódica en un potencial aplicado.

A un sobrepotencial suficiente de activación, de acuerdo con las series de Taylor, se comporta como una función exponencial. La cual puede ser aproximada como:

$$i = \frac{i_0 n F \eta_a}{RT} \quad (10)$$

En caso contrario a sobrepotenciales elevados (ya sea positivo o negativo), uno de los dos términos de la ecuación (10) es despreciado y la ecuación de Butler-Volmer adquiere la forma de:

$$i = i_0 e^{-\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}} \quad (11)$$

1.5 Fundamentos electroquímicos de las baterías de flujo redox.

Una batería de flujo redox (RFB), esquematizados en la figura (2), es un tipo de almacenamiento de energía basado en el flujo, capaz de proveer conversión reversible entre energía eléctrica y energía química a través de reacciones de media celda. Una de las características distinguibles de las RFB comparadas con los métodos tradicionales de baterías solidas es que la energía es almacenada en el electrolito que fluye a través del sistema, normalmente en tanques externos de tamaño determinado para su requerimiento, mientras que las baterías solidas la energía es almacenada en el material del electrodo.

La conversión entre energía eléctrica y energía química (o electroquímica) ocurre cuando el líquido es bombeado desde los tanques de almacenamiento a la celda. Los electrolitos fluyen a través de los electrodos positivos y negativos, en cámaras interelectrodicas con diferentes potenciales redox y son a menudo denominados compartimentó catódico y anódico, respectivamente. Durante un proceso de carga, el católito que fluye a través del electrodo positivo sufre una reacción de oxidación para generar electrones, que fluyen a través del circuito externo al compartimentó anódico para completar una reacción de reducción que ocurre en el electrodo negativo. Al mismo tiempo, los iones de carga (H^+) son transportados de un electrodo a otro a través de una membrana conductiva que funge como separador conservando a electroneutralidad y un balance del electrolito soporte utilizado.

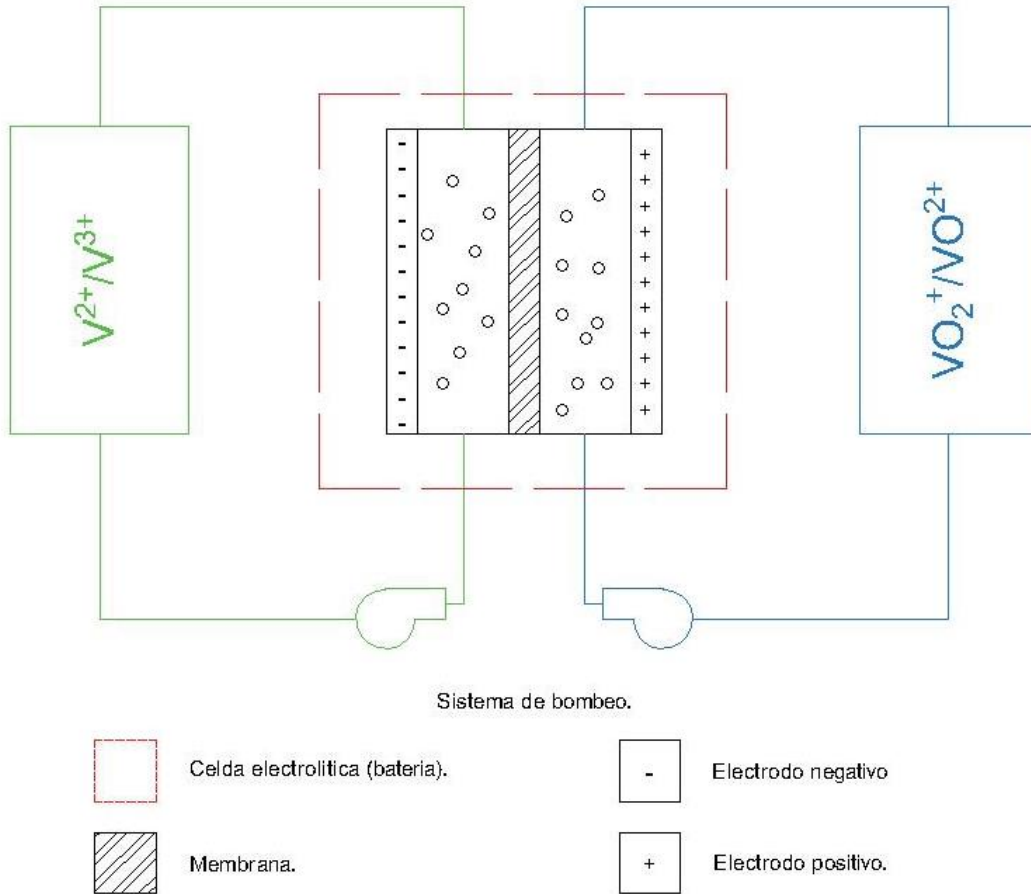
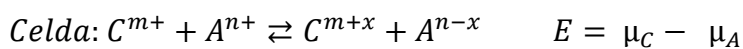
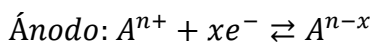
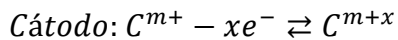


Figura 2. Diagrama Esquemático de una batería de flujo redox (elaboración propia).

En la fase de descarga, la reacción ocurre en la dirección opuesta. El papel de la membrana en estos sistemas es muy importante, previene que los electrolitos contenidos en cada lado de la celda (especies oxidantes y reductoras) no se mezclen y las corrientes sean neutralizadas. Las reacciones en general pueden ser escritas de la siguiente forma, donde A y C representan las especies activas de la reacción redox en el ánodo y cátodo, respectivamente, y μ es el potencial electroquímico.



Teóricamente el voltaje de una batería de flujo redox, es la diferencia entre el potencial químico de las especies activas de ánodo y cátodo. Para el sistema en

cuestión de reacción positiva y reacción negativa están esquematizadas en la tabla

1.

Tabla 1. Información electroquímica existente de la batería de flujo redox de vanadio.

RFB	Reacción positiva	Reacción negativa	FEM (V°)	Límite de solubilidad (M)	Ventana de estabilidad (°C)	Referencias
V-V (VRFB) Ácido Sulfúrico.	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	$V^{2+} - e^- \rightleftharpoons V^{3+}$	1.26	1.5	10≈35	Sum and Skyllas-Kazacos (1985), Sum et al. (1985), Skyllas-Kazacos et al. (1986), and Skyllas-Kazacos et al. (1988)

Capítulo 2. Modelado y simulación del patrón de flujo de mezclado de la fase líquida en el reactor electroquímico tipo filtro prensa (FM01-LC).

2.1 Resumen

En el presente capítulo se presenta el modelado y simulación de la hidrodinámica en el canal interelectrónico de un reactor tipo filtro prensa escala laboratorio (FM-01-LC) para poder observar el cambio que sufren los elementos de fluido y su influencia en la transferencia de masa, esta simulación se realizó tomando en cuenta internos en el área electroactiva como electrodos estructurados (mallas rómbicas), cabe señalar que al tener una mala distribución de elementos de fluido también se modifica la distribución de corriente y potencial en la celda.

2.2 Introducción.

La hidrodinámica de un reactor electroquímico será afectada por el diseño de la celda, así como el flujo de alimentación del fluido en cuestión. Las condiciones hidrodinámicas dentro de la batería impactan en el campo de velocidad a través de los compartimientos, el esfuerzo de corte o tangencial sobre la superficie de la membrana. Por lo tanto, el régimen en el que se trabaje (laminar, transición o turbulento) afectará el espesor de la capa límite, esta es la zona donde existe una disminución considerable de la intensidad del campo de velocidad en la cercanía con una superficie sólida, dicha zona influye fuertemente sobre la capa de polarización por concentración de la membrana, impactando directamente en la densidad de corriente, la caída óhmica y el potencial a lo largo de la celda.

Para conocer el régimen en el que se trabaja (laminar, transición o turbulento) se calculó el número de Reynolds definido por la siguiente expresión:

$$Re = \frac{v * Dh}{\nu} \quad (12)$$

En donde; v , es la velocidad de flujo del electrolito en canal interelectrónico (unidades), Dh , es el diámetro hidráulico, ν , viscosidad cinemática.

Debido a que el fluido pasa por un reactor tipo FM-01, es necesario calcular el diámetro hidráulico el cual se define como:

$$Dh = \frac{4A}{P} \quad (13)$$

Donde, A , es el área de sección transversal y P , el perímetro de mojado.

Para lo cual, debido a los electrodos internos, se realizar un corte de sección transversal el cual adquiere la forma conforme la figura 1.

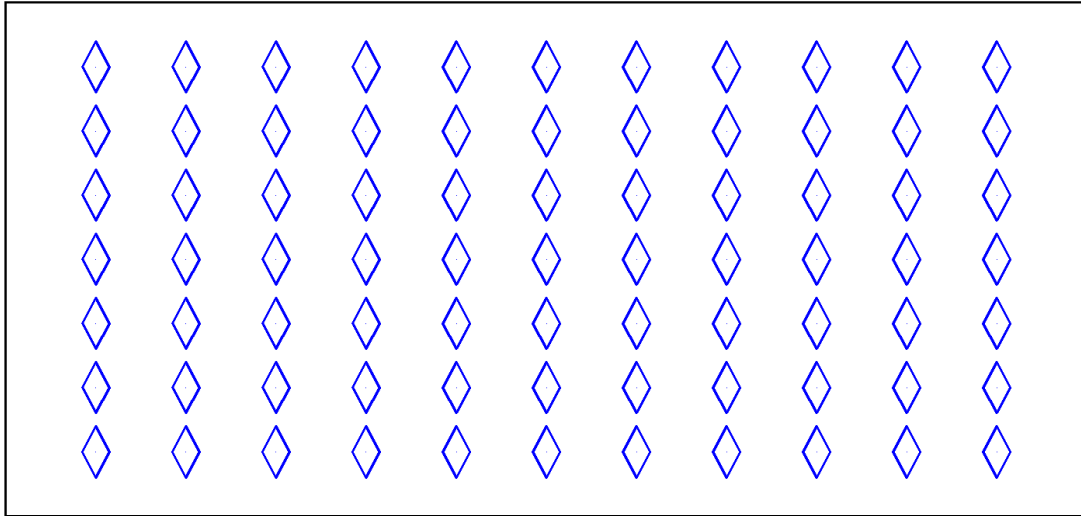


Figura 3 Canal interelectrónico de una VRFB con electrodos internos, corte perpendicular en sentido del flujo.

Los romboides internos ejemplifican la superficie o “perímetro” de mojado, generado por los electrodos internos en la sección transversal, todo dentro de un compartimiento de 4 cm de largo por 2 cm de alto. El diseño en cuestión cuenta con un total de 77 romboides con un perímetro de mojado de 4 mm c/u, obteniendo un diámetro hidráulico de 7.476 mm.

La velocidad del flujo es de 0.07 m/s y la viscosidad cinemática debido a que la solución se encuentra en medio acuoso con especies totalmente diluidas se considera similar a la del agua a 20 °C. La cual es de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Obteniendo un Reynolds de 523.33 el cual indica que a la velocidad en cuestión del electrolito fluye en régimen laminar.

2.3 Modelado Matemático para el patrón de flujo en una VRFB con internos.

En el trabajo presente, la caracterización del régimen hidrodinámico en los dos compartimientos se describe utilizando la ecuación de Navier-Stokes en régimen laminar (ec. 14) en dos dimensiones.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \left[-PI + \mu(\nabla u) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right] + W \quad (14)$$

Donde ρ , es la densidad del fluido (kg/m^3), u es el vector de velocidad del fluido (m/s), P es la presión en (Pa), I el tensor unitario (adimensional), μ la viscosidad ($\text{kg/m}^*\text{s}$) y W corresponde a las fuerzas externas ($\text{kg/m}^*\text{s}^2$).

Debido a la complejidad y el cálculo computacional se considera que la ecuación de Navier-Stokes se realiza en régimen permanente y con un flujo incompresible (densidad y viscosidad constantes). Por otro lado, se consideran que las fuerzas externas que actúan sobre el sistema son pequeñas y el termino W adquiere un valor de cero. Adquiriendo la ecuación (15) la siguiente forma:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla[-PI + \mu(\nabla u)] \quad (15)$$

Debido a que se considera un fluido incompresible y en estado permanente, la ecuación de continuidad se reduce a la siguiente expresión.

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (16)$$

2.3.1 Condiciones de entrada y de frontera de la ecuación en flujo laminar.

La solución a la ecuación de Navier-Stokes, se considera una velocidad homogénea a la entrada de los dos compartimientos de $u_0=0.07\text{ms}^{-1}$, las condiciones de frontera se mencionan a continuación.

1. En las entradas de la VRFB (Vanadium Flow Redox Batteries), en $y=y_1$ para el electrodo negativo, así como en $y=y_2$ para el electrodo positivo, se considera un perfil de entrada homogéneo.

Tabla 2. Condiciones iniciales flujo laminar.

Electrodo Negativo.	Electrodo positivo
$y=y_1$	$y=y_2$
$u=-u_0 \cdot n$	$u=-u_0 \cdot n$

donde u_0 es la velocidad de entrada del fluido y n es el vector unitario normal, este último se utiliza para definir la densidad del flujo a través de la superficie.

2. En las interfases de electrodo-electrolito, electrodos internos-electrolito y membrana-electrolito, se considera una condición de no deslizamiento, donde la velocidad del fluido es cero.

$$u=0 \quad (17)$$

3. En las salidas de cada uno de los compartimientos, se considera una frontera abierta con presión de salida igual a cero, por lo tanto, la condición de frontera se define como:

$$\nabla \cdot [-pI + (\mu \nabla u)]n = 0 \quad (18)$$

Las condiciones a la frontera descritas anteriormente se muestran en la figura (4)

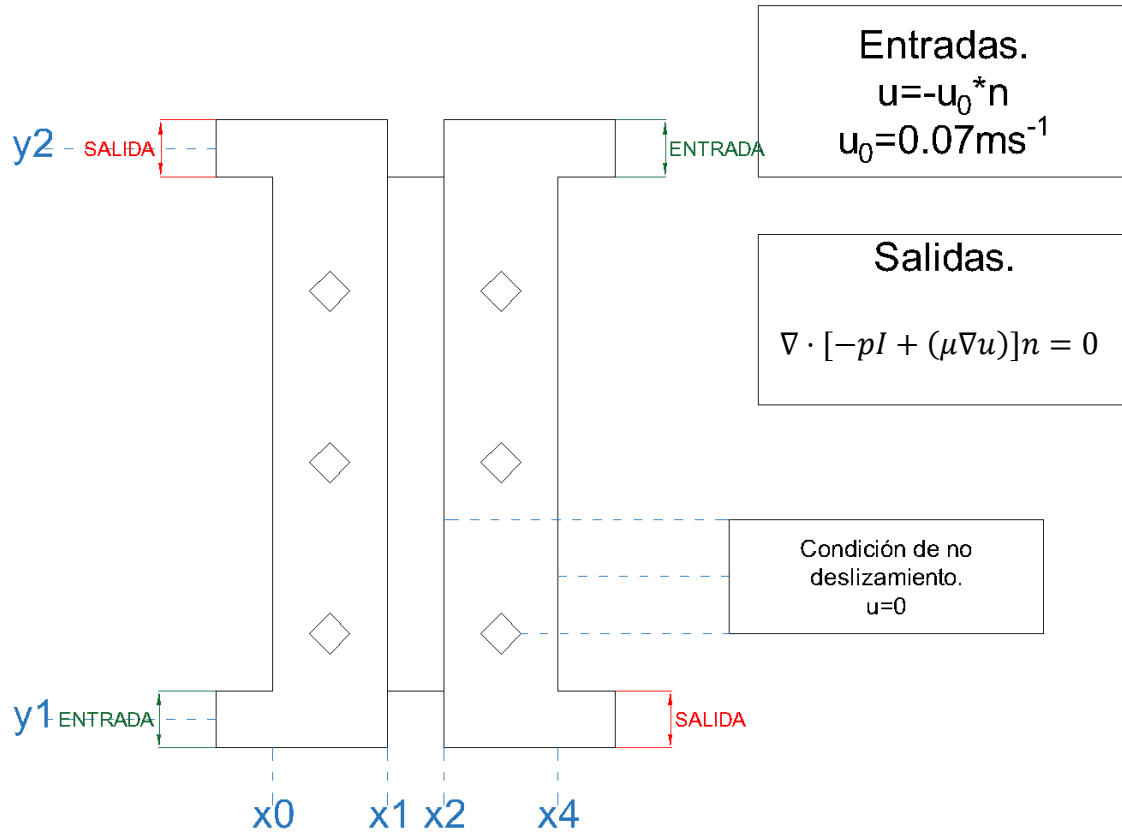


Figura 4. Condiciones de entrada y a la frontera para una VRFB estudio hidrodinámico. Elaboración propia.

2.4 Estrategia en CFD con *COMSOL Multiphysics* (5.3a).

Una de las estrategias para la resolución de un modelo matemático establecido como el que se presenta en las condiciones de hidrodinámica, es mediante la simulación en un software CFD como lo es *COMSOL Multiphysics* (5.3a).

Para la simulación de los canales interelectródicos, se empleó una malla predefinida por él programa (544,000 elementos), en el cual establece el número, tamaño y distribución de los elementos.

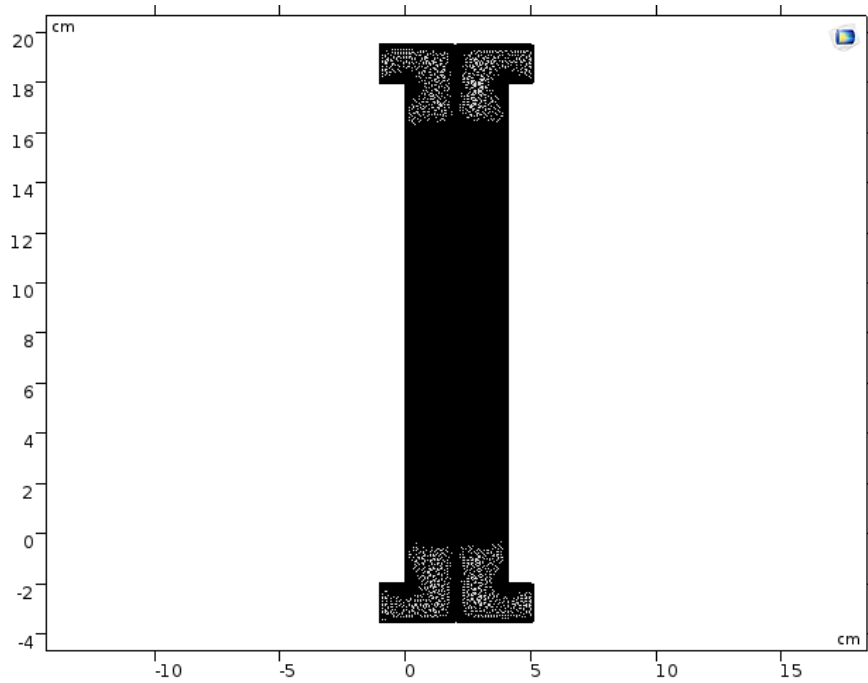


Figura.5 Esquema de mallado y dimensiones de una VRFB.

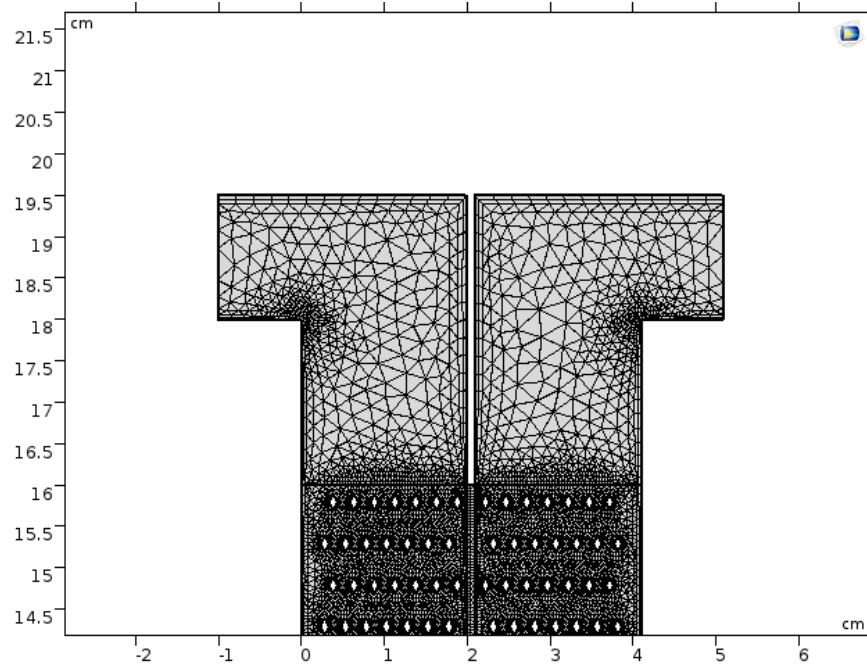


Figura 6 Mallado en *COMSOL Multiphysics (5.3a)* a la entrada y salida de la VRFB.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas de la hidrodinámica se resolvió en régimen permanente, el número máximo de iteraciones fue de 100 con una tolerancia relativa de 0.001.

Los resultados obtenidos en este estudio se almacenaron para la alimentación de los modelos que describen el transporte de masa (Convección-Difusión-Migración) estos resueltos simultáneamente en estado transitorio.

Los valores de las propiedades físicas del fluido (electrolito) se muestran en la tabla (3)

Tabla 3 Condiciones de flujo en la simulación.

Nombre	Valor	Unidades	Descripción
Rho (ρ)	1000 kg/m ³	Kg/m ³	Densidad del fluido
Mu (μ)	0.001	Pas	Viscosidad del fluido

2.5 Resultados de la simulación en CFD para los canales interelectrónicos FM-01-LC.

En la figura (6) se muestra una gráfica de la superficie del campo de velocidad generado por el software *COMSOL Multiphysics (5.3a)* de la hidrodinámica de la VRFB, los colores azules significan zonas de baja velocidad, mientras que los colores rojos representan zonas de mayor velocidad.

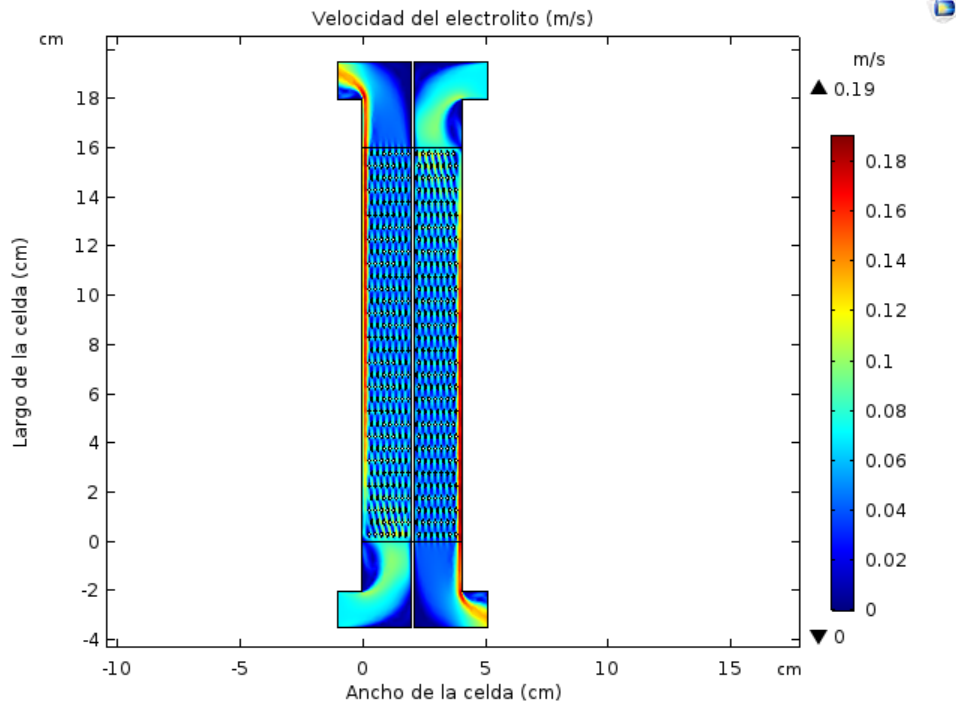


Figura 7. Simulación de la hidrodinámica de una VFRB en 2D con electrodos internos, utilizando *COMSOL Multiphysics (5.3)* a una velocidad de 0.07 m/s.

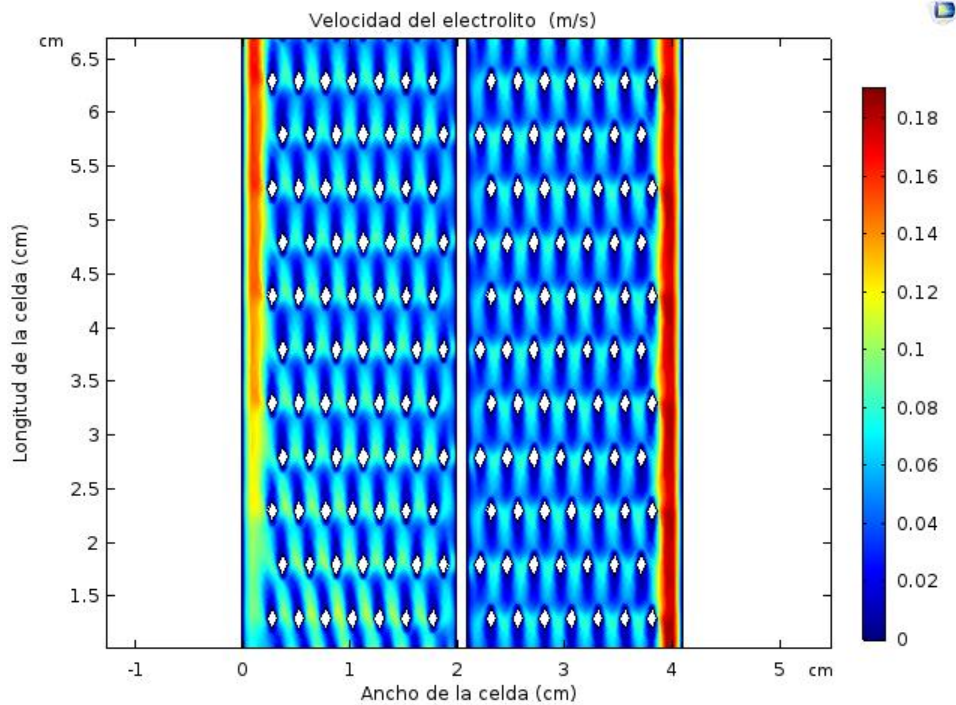


Figura.8 Acercamiento simulación de la hidrodinámica de una VRFB en 2D con electrodos internos.

En la figura (7) se observa que las zonas cercanas a las paredes (membranas de intercambio iónico, electrodos internos) las velocidades valen cero, tomando una

condición de no deslizamiento en la superficie, mientras que en las posiciones de entrada de cada canal y a lo largo de la celda entre los internos de (y_1 a y_2) las velocidades son un promedio de 0.07 m/s (color azul claro). Con excepciones a los laterales los cuales forman canalamientos con velocidades superiores a 0.12 m/s.

En la entrada de cada canal se visualiza claramente la preferencia del flujo, con zonas muertas, mínimas reducidas por los internos, así mismo en cada uno de los internos (7) se observa un perfil de velocidad parabólico, característico del flujo laminar distribuido en pequeños picos provocados por estos mismos. Los colores a través de esta zona, exceptuando los laterales con canalamientos permanecen constantes, así como la velocidad de 0.07 aproximado desde 0.4 hasta 2 que es la pared de la membrana.

En la figura (8) se muestran los perfiles de velocidad a diferentes distancias de la parte reactiva o de inicio a fin de los electrodos, (0, 0.004m, 0.008m, 0.012m, 0.016m).

Se puede observar que los perfiles de velocidad centrales son constantes (velocidad de 0.07 m/s), pero en la velocidad cercana a las paredes, el fluido pierde intensidad en su velocidad, alcanzando una condición de no deslizamiento. Así como a la entrada de los compartimientos el perfil es completamente parabólico como se puede esperar de un flujo de este tipo.

Perfil de velocidad a través de la batería.

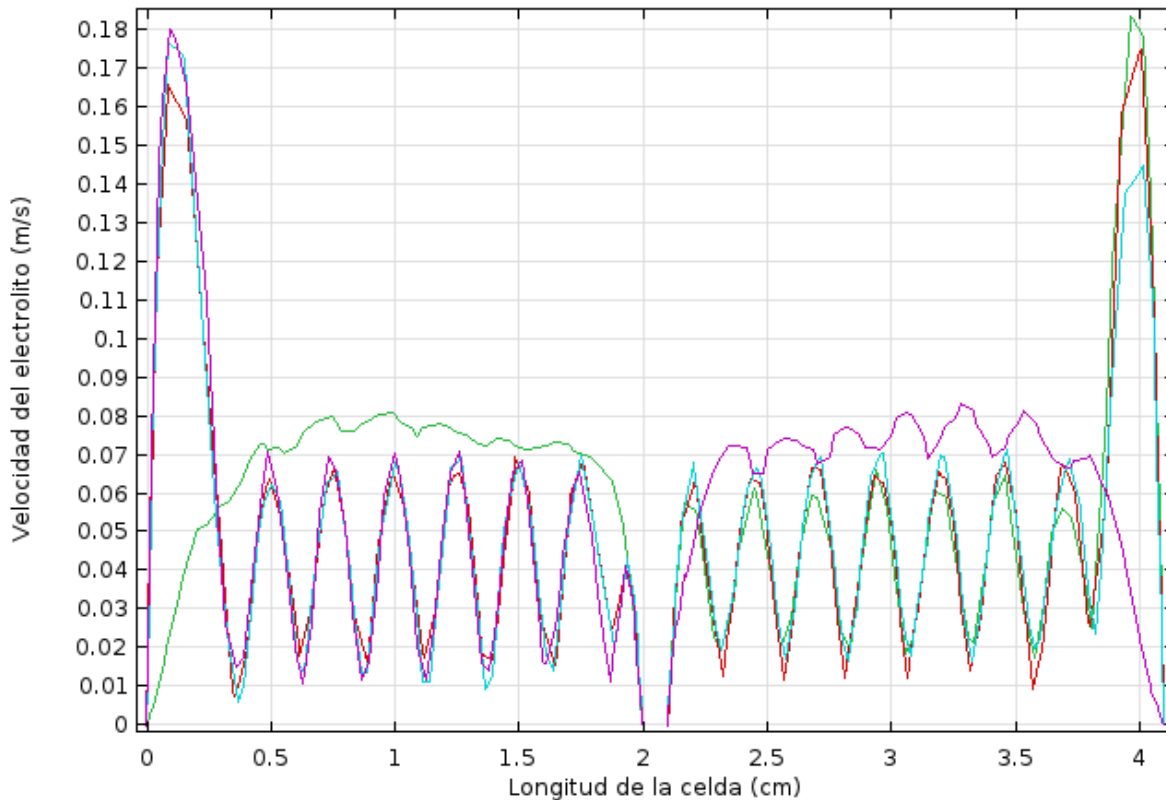


Figura 9. Perfil de velocidad en una VRFB.

La figura (9), muestra los perfiles de presión a diferentes distancias de la entrada de la celda (0, 0.004m, 0.008m, 0.012m 0.016m). a una distancia de 0 m (línea color azul fuerte), la presión de fluido es de 65 Pa en el canal de electrolito, se puede observar que el patrón de presión es contante en todo el canal a la misma distancia debido a los internos que regulan la velocidad de flujo y homogenizan las caídas de presión en la parte reactiva del proceso.

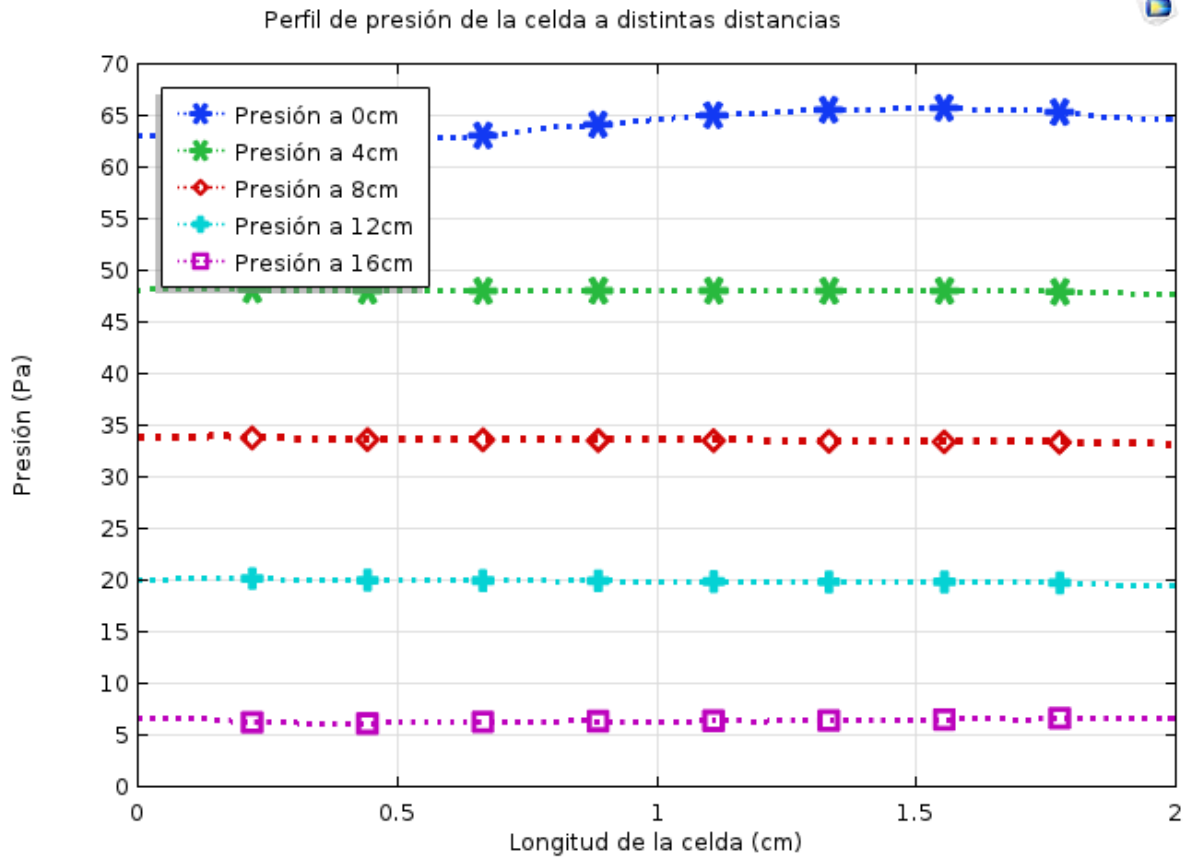


Figura 10. Perfil de presión en una VRFB.

2.6 Conclusiones parciales.

- El perfil de velocidad se mantiene constante a través de toda la zona reactiva de 0.07 m/s aproximadamente exceptuando las zonas de no deslizamiento como paredes, y promotores de turbulencia.
- Los perfiles de presión permanecen constantes en su reducción de presión a través de toda la celda, no existen picos y se genera un decaimiento controlado, provocado por los internos.
- En las paredes externas se generan canalamientos tal como se aprecia en la figura (8) y (9).

Capítulo 3.
Transporte de
masa en una
batería de flujo
redox.

3.1 Resumen.

En el presente capítulo se describe a detalle, las ecuaciones y los parámetros utilizados en el desarrollo de un modelo matemático que represente los fenómenos de transporte de masa en una batería de flujo REDOX, en su proceso de descarga. Así mismo, se mencionan las estrategias computacionales que se implementaron en *Comsol Multiphysics*® 5.3a para resolver el modelo. De la misma forma se presentan y discuten los resultados obtenidos de la simulación y las conclusiones encontradas

3.2 Introducción.

El modelado y simulación de una batería de flujo redox (VRFB), cuenta con factores muy importantes a considerar los cuales son:

- Flux de transporte de masa (o rapidez de transferencia de masa)
- Campo de velocidad
- Campo eléctrico (potencial eléctrico)
- Campo de concentración (potencial químico)

Por lo que el transporte de masa es un fenómeno complejo, debido a que los iones de la solución se moverán en virtud de los potenciales (hídrico, químico y eléctrico) de la especie activa.

En los procesos de carga y descarga de una VRFB esquematizado en las figuras (11) y (12). Se pueden identificar los cuatro tipos de transporte iónico: (a) transporte iónico en el bulk, (b) transporte iónico en las películas cercanas a la pared (c) transporte en la membrana de intercambio iónico (material polimérico catódico y (d) transporte de masa del seno del fluido de las especies concentradas hacia las superficies de los electrodos.

El transporte iónico en las películas estancada (figura 11), puede ser despreciado cuando se considera un modelo de equilibrio, esto implica que en las películas de líquido formadas en las cercanías a las paredes o inter-fases no presenta una resistencia al transporte de masa (figura 12).

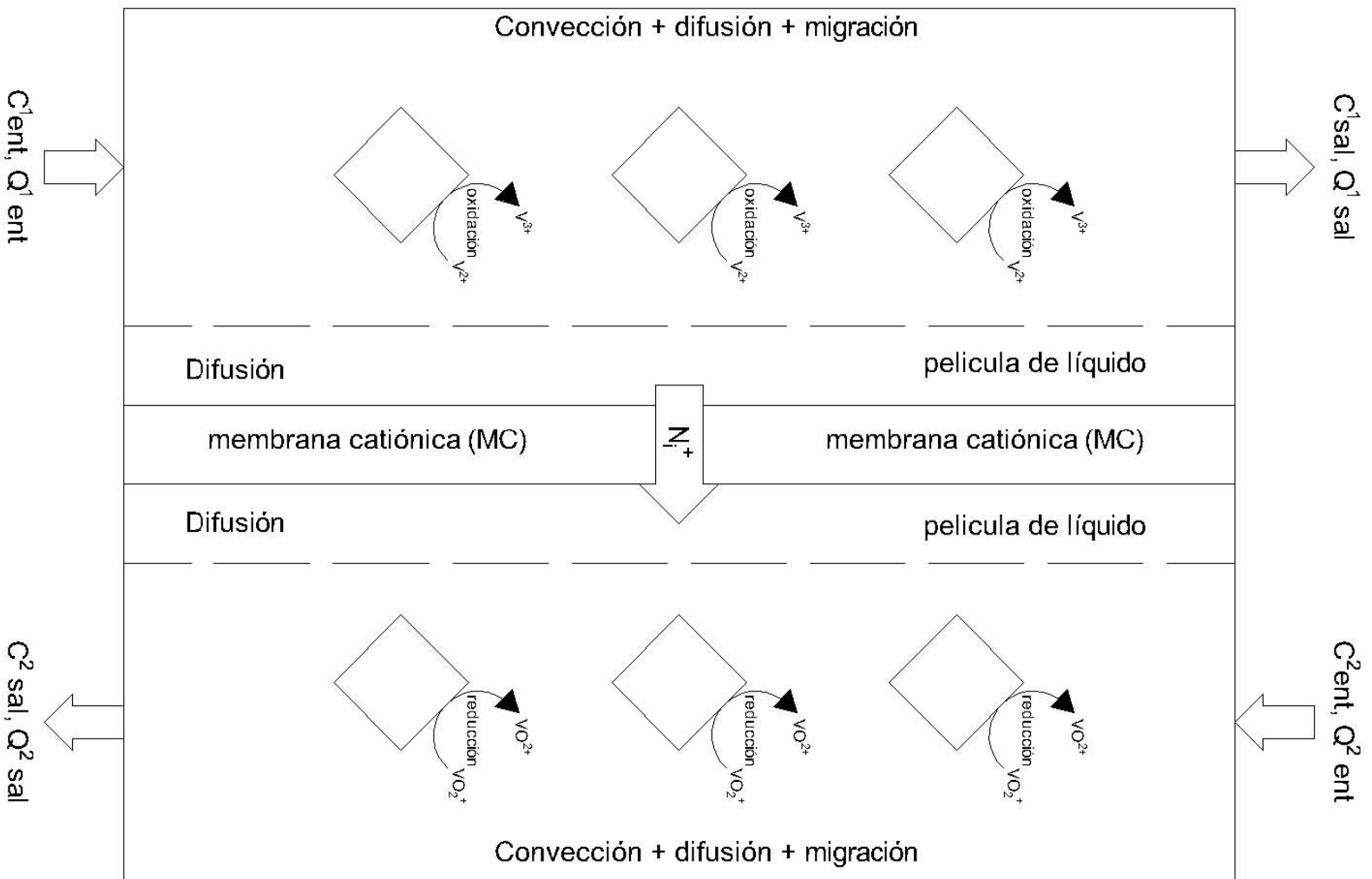


Figura. 11. Modelo simple transferencia de masa en una VRFB, proceso de descarga. (modelo de No-equilibrio).

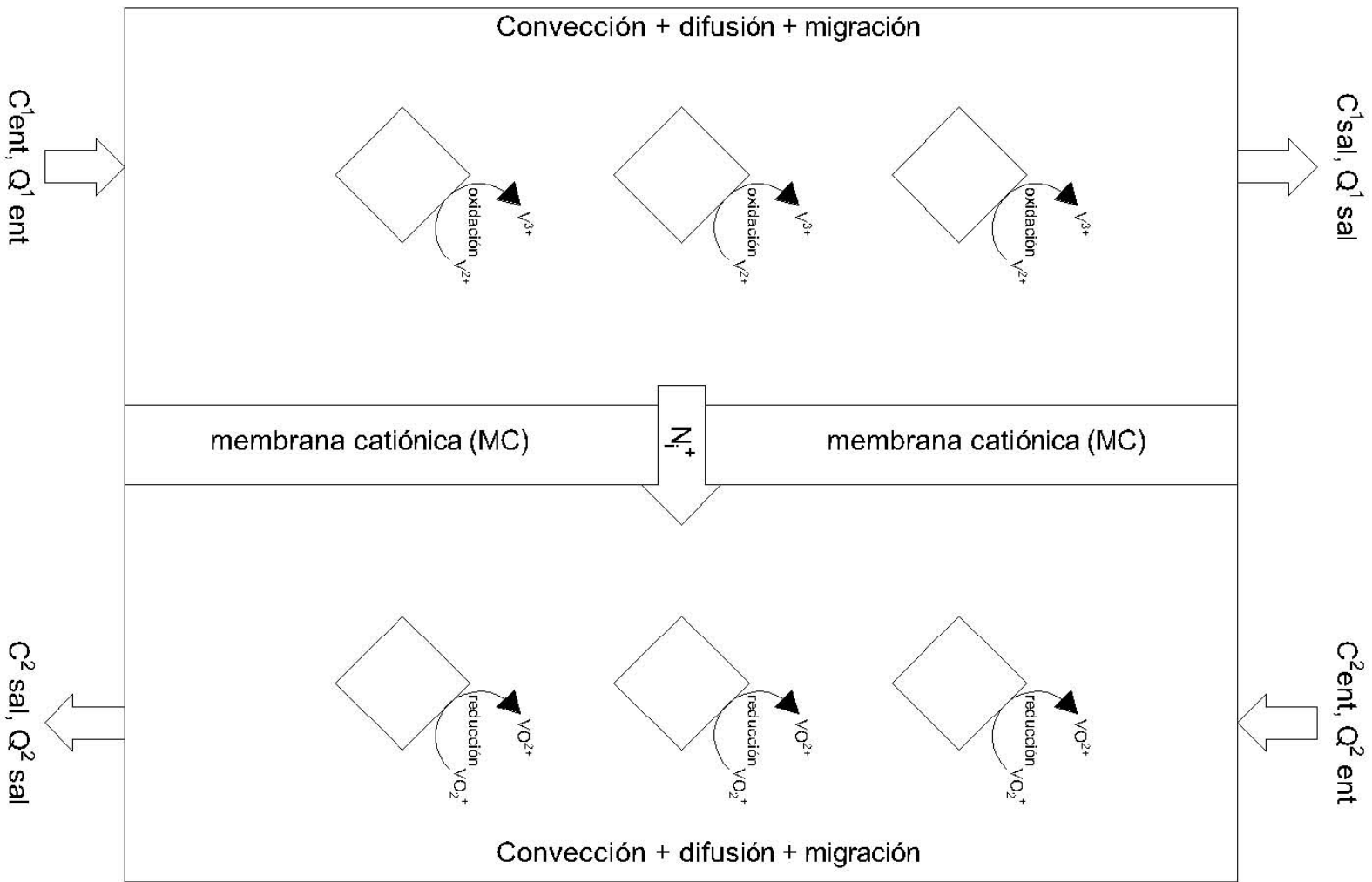


Figura. 12. Modelo transferencia de masa en una VRFB, proceso de descarga. (modelo de equilibrio).

Por lo tanto, el flux molar de la especie electroactiva en una batería de flujo redox de vanadio (VRFB) se puede representar como:

$$N_i^+ = N_i^e + N_i^m \quad (19)$$

Donde N_i^+ , representa el flux molar total de la especie electroactiva i que se transporta hacia el compartimiento catódico.

El flux presente equivale a la suma del flux molar de las especies en el electrolito; N_i^e (transporte difusivo, convectivo y por migración); y en la membrana de intercambio iónico; N_i^m (transporte difusivo y por migración). En la cual a continuación se describirá el comportamiento del flux y como se calcula en el electrolito, en la inter-fase membrana-electrolito y en las membranas de intercambio iónico.

3.3 Condiciones generales.

- Se realizará la descarga de la batería (Oxidación de V(II) a V(III)).
- Las concentraciones a la entrada de las especies químicas estarán determinadas por los tanques de mezcla perfecta.
- Especies totalmente diluidas.
- La disociación del H_2SO_4 se tomará únicamente en el primer paso, debido a la alta concentración y el ion HSO_4^- como el ion para la electroneutralidad.

3.4 Transporte de masa en el electrolito.

La descripción del transporte de masa de una especie iónica “ i ” en los compartimientos de la celda, se utiliza la ecuación de Nernst-Planck en régimen transitorio.

$$\frac{\partial C_i^e}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla C_i^e + z_i u_i^e F C_i^e \nabla \phi^e) - u \nabla C_i^e \quad (20)$$

Así mismo, el flujo de transporte de materia en el seno del electrolito “bulk” (N_i^e) se calcula mediante la siguiente expresión.

$$N_i^e = D_i \nabla C_i^e + z_i u_i^e F C_i^e \nabla \phi^e - u C_i^e \quad (21)$$

El subíndice “i” representa una especie iónica y el superíndice “e” se utiliza para hacer referencia que estas propiedades se desarrollan en el electrolito, el primer término de la ecuación (21) representa el transporte iónico por difusión molecular y, describe como la especie iónica pasa de una zona de alta concentración a una de baja concentración, debido al gradiente de concentración o actividad química. El segundo término corresponde a la migración y describe el movimiento de los iones en la solución debido al gradiente de potencial eléctrica o de corriente eléctrica. Por último, el tercer término representa el transporte de masa por convección y describe la rapidez de transferencia debido al campo de velocidad del fluido.

Donde D_i es el coeficiente de difusión (m^2s^{-1}), C_i^e representa la concentración del electrolito (mol m^{-3}), z_i el número de carga del ion (adimensional), F es la constante de Faraday (A s eq^{-1}), u es el vector velocidad del fluido (m s^{-1}), el cual se obtiene de las ecuaciones de Navier-Stokes en régimen laminar y u_i^e la movilidad iónica ($\text{m}^2 \text{u}^{-1} \text{s}^{-1}$) de la especie iónica en el electrolito, la cual se estima con la ecuación de Nernst-Einstein para soluciones diluidas.

$$u_i^e = \frac{D_i}{RT} \quad (22)$$

Condiciones iniciales y de frontera de la ecuación de Nernst-Planck en el electrolito.

Las condiciones iniciales ($t=0$) utilizadas para resolver la ecuación de Nernst-Planck son:

Tabla 4 Condiciones iniciales de concentración

Variable	Valor	Unidades
C_{V+2}^e	900	(mol m ⁻³)
C_{V+3}^e	900	(mol m ⁻³)
C_{VO+2}^e	100	(mol m ⁻³)
$C_{VO_2^+}^e$	100	(mol m ⁻³)
$C_{HSO_4^-}^e$	4000	(mol m ⁻³)
ϕ_0^e	0	(V)

Los compartimientos de concentrado (anódico y catódico) se alimentaron con una solución de ácido sulfúrico en medio acuoso.

La concentración se determinó debido a un SOC 90% para poder observar el proceso de descarga entorno a la batería y su avance en el tiempo, así como observar el cambio de la movilidad de los iones a través de tiempo y su caída de potencial.

1.- En las entradas de reactor, cuando $y_1=0$ y $y_2=L$ las concentraciones de las especies iónicas son:

$$C_i = C_{i0} \quad (23)$$

2.- En las interfases membrana- electrolito, se considera que el flux normal del electrolito (N_i^e) es igual al flux normal en la membrana (N_i^m) y se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{En } x = x_1 \text{ o } x_2$$

$$n * N_i^e = n * N_i^m \quad (24)$$

3.-para relaciona el flux de masa en la membrana con la densidad de corriente (j^m) en la membrana se utiliza la ley de Faraday:

$$j^m = -F \sum_i z_i N_i^m \quad (25)$$

Despejando el valor de flux de materia de la ecuación de Faraday, en la interfase catiónica- electrolito, el flux molar de la especie “i” queda determinado por la expresión.

$$N_i^m = \frac{j^m}{z_i F} \quad (26)$$

De forma análoga debido a la ecuación de continuidad, en la membrana aniónica- electrolito se usa una expresión similar, pero con signo opuesto.

$$N_i^m = -\frac{j^m}{z_i F} \quad (27)$$

4.- Físicamente, la carga que entra (o sale) de la solución electrolítica se encuentra en balance con la carga que sale (o entra) del electrodo. La conservación de la carga se puede expresar como:

$$\nabla \cdot J_i^e = \nabla \cdot J_s^e = j \quad (28)$$

Donde j representa la densidad de corriente de la reacción electroquímica de cada electrodo.

5.- A la salida del reactor cuando $y_1=L_1$ y $y_1=L_2$, se considera una condición de frontera tipo Newman, significa que el transporte de materia se agotó y el gradiente concentración es cero:

$$-n * D_i \nabla C_i^e = 0 \quad (29)$$

6.- La ecuación de electroneutralidad es válida para toda la celda.

$$\sum_i z_i C_i^e = 0 \quad (30)$$

Las condiciones de frontera del transporte de masa en el electrolito en una VRFB se muestran en la figura (13).

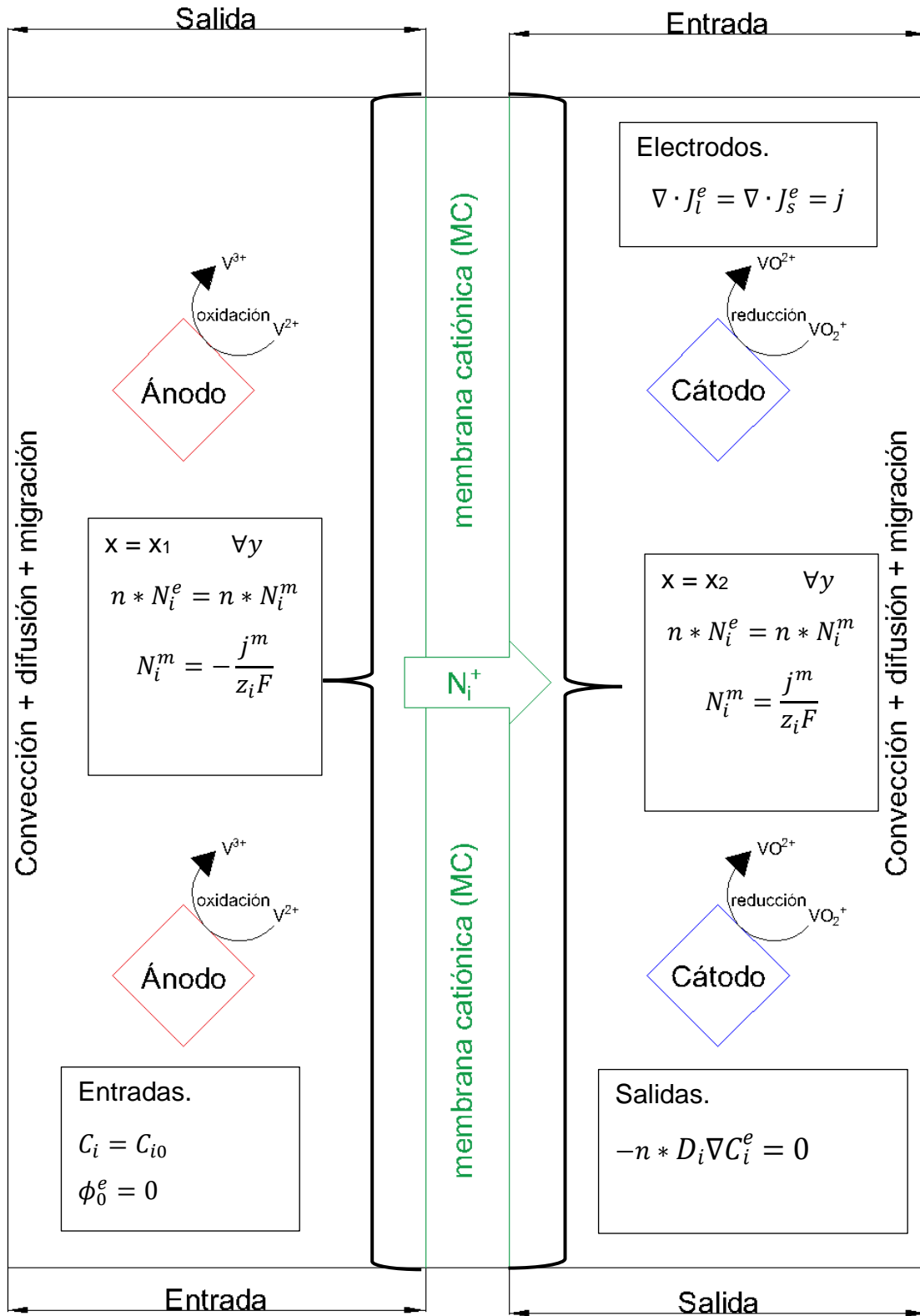


Figura 13. Condiciones de frontera del transporte de masa en el electrolito en una VRFB.

3.5 Transporte de masa en la membrana de intercambio iónico.

Las membranas de intercambio iónico son permeables debido a su estructura formado por poli-estirenos reticulados. Una membrana de intercambio catiónico posee cargas fijas rodeadas por electrolito, este contiene iones cargados positivamente (Na^+) llamados contraiones. La figura (14) muestra un esquema de las membranas en presencia de los electrolitos.

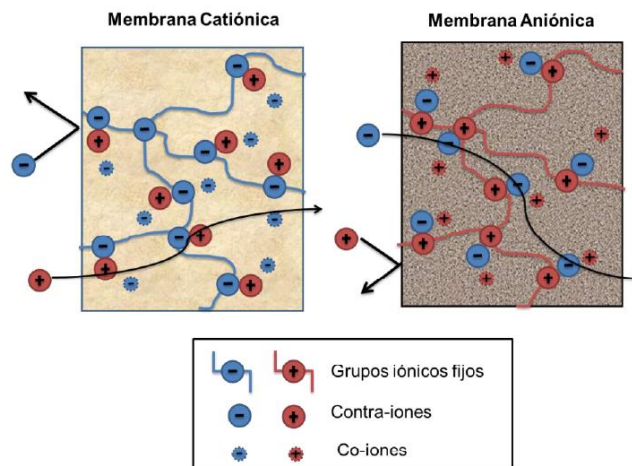


Figura 14 Tipos de membranas monopoles usadas en electrodiálisis. A la izquierda una membrana de intercambio catiónico y, a la derecha la membrana de intercambio aniónico. (Strathman, 1993)

En las membranas de intercambio catiónico, el transporte de masa a través de la membrana (Ni^+) durante el funcionamiento de la batería será determinado por el potencial eléctrico aplicado externamente.

En materiales sólidos homogéneos, como en las membranas de intercambio iónico, la contribución del transporte convectivos y difusivo es casi nulo por lo que se determinara por la migración de la especie catiónica. El flux molar de la membrana de intercambio catiónico i se define como:

$$N_i^m = z_i u_i^m F C_i^m \nabla \phi^m \quad (31)$$

Donde N_i^m , es el flux molar de la especie i en la membrana ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), el super índice m se refiere a la membrana, z_i el número de carga (adimensional), u_i^m la movilidad iónica de la especie i en la membrana ($\text{m}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$), F es la constante de

Faraday ($A \cdot s \cdot eq^{-1}$), C_i^m la concentración molar del ion i en la membrana ($mol \cdot m^{-3}$) y $\nabla\phi^m$ es el gradiente del potencial eléctrico en la membrana (V).

Como en el electrolito la condición de electroneutralidad es válida.

$$\sum_i z_i C_i^m = 0 \quad (32)$$

En las membranas de intercambio iónico, la corriente es transportada por los iones de la solución, los cuales se mueven en todos sentidos (debido a la carga) bajo la acción de carga inducida por la diferencia del potencial aplicado.

Consideraremos que la membrana es un conductor iónico y se considera homogéneo, por lo tanto, al igual que un conductor eléctrico sigue la ley de Ohm, es decir que el transporte de carga a través de la membrana es resistivo debido a las cargas fijas injertadas en el material polimérico funcionando como resistencia.

Para resolver la ecuación (31), se utiliza la ecuación de Faraday que relaciona el flux molar con la densidad de corriente (siguiendo la ley de Ohm):

$$N_i^m = -\frac{j^m}{z_i F} \quad (33)$$

Para obtener el valor de j^m en el apartado “distribución de corriente en las membranas de intercambio iónico” se presentan las ecuaciones matemáticas y condiciones para su obtención.

Condiciones de frontera del término de migración en la membrana.

1.- En el intervalo $x= x_1-x_2$ para $y=0$, $y=L$, se considera que no existe transferencia de masa.

$$n \cdot N_i^m = 0$$

2.- En las interfases membrana-electrolito, en $x=x_1$ y $x=x_2$ para $0 < y < L$, el flux normal en la membrana es igual al flux molar normal del electrolito y viceversa.

$$n * N_i^e = n * N_i^m$$

Las consideraciones se muestran en la figura (15)

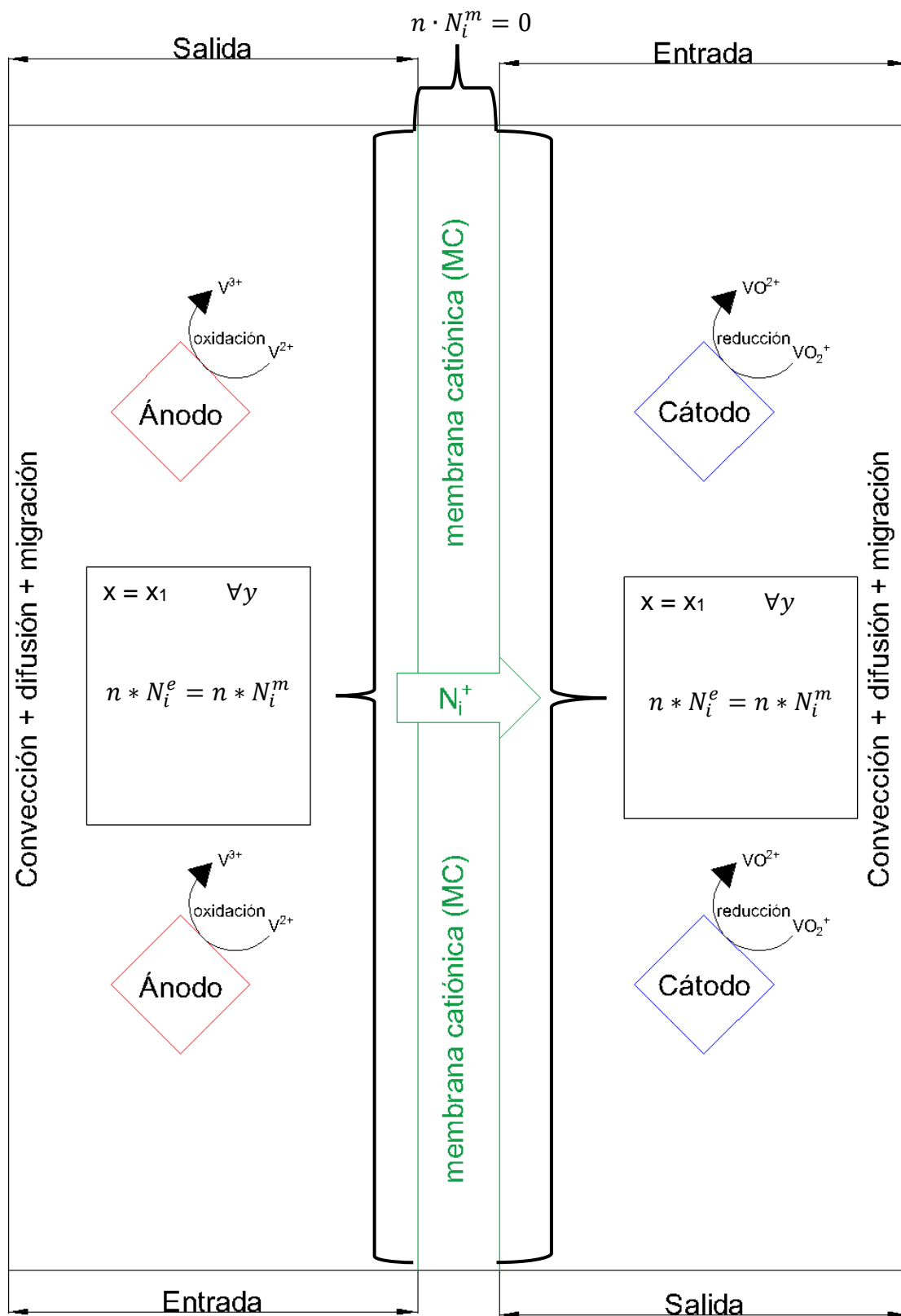


Figura 15. Condiciones de frontera del transporte de masa en la membrana en una WRFB.

Capítulo 4. Distribución de corriente en una batería de flujo REDOX de Vanadio (VRFB).

4.1 Resumen.

Los factores que influyen en la distribución de corriente y potencial son: la geometría del sistema, conductividad del electrolito, conductividad de los electrodos, sobre potencial de transferencia de carga y descarga, concentración de la especie electroactivas y las reacciones en las superficies del electrodo.

La contribución de los factores antes mencionados, existen tres tipos de distribución de corriente: primaria, secundaria o terciaria.

Distribución de corriente primaria: El sobre potencial de los electrodos y la solución es nulo; en otras palabras, las variaciones de la concentración en la solución son despreciables. Por lo que el transporte y la cinética de la reacción no influyen.

Distribución de corriente secundaria: No se toman en cuenta los parámetros cinéticos o las cargas eléctricas en el reactor, dependiendo directamente de la geometría y de la conductividad eléctrica del electrolito.

4.2 Distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.

La distribución de corriente secundaria a diferencia de la primaria se toma en cuenta el sobre-potencial generado entre el electrodo y la solución (sobre-potencial de activación). Por lo que se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones.

- El flujo de corriente y potencial en las membranas (transporte de carga) siguen la ley de Ohm.
- El transporte de carga debido a los gradientes de concentración es insignificante, por lo que el termino de difusión se cancela.
- Sigue la condición de electroneutralidad.

Como bien se ha considerado, en la ley de Faraday acoplamos la densidad de corriente con el flux de materia en la membrana.

$$j^m = -F \sum_i z_i N_i^m \quad (34)$$

Se asume que la variación en la composición en la membrana debido a la reacción sucedida en la batería es insignificante y que su única contribución es el termino migracional. Se sustituye la ecuación de Nernst-Plank para las membranas de intercambio iónico, ecuación (34) en la ecuación (31) por lo que la densidad de corriente en la membrana se define como:

$$j^m = -F \sum_i z_i (z_i u_i^m F C_i^m \nabla \phi^m) \quad (35)$$

Agrupando términos de la ecuación (35) se obtiene.

$$j^m = -F^2 \underbrace{\sum_i z_i^2 u_i^m F C_i^m}_{-\sigma^m} \nabla \phi^m \quad (36)$$

El primer término es conocido como la conductividad de la membrana y es un valor constante. En el presente trabajo el valor de la conductividad de las membranas se toma de la literatura de 0.625 S/m; por lo que no es necesario utilizar una expresión para conocer la movilidad iónica de la especie en la membrana polimérica.

Por lo que la ecuación (36) se reduce en la siguiente expresión.

$$j^m = -\sigma^m \nabla \phi^m \quad (37)$$

Por lo que el transporte de cargas en la membrana se considera un proceso óhmico (resistivo).

Condiciones de frontera de la distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.

1.- En los intervalos $x=x_1$ y $x=x_2$ para $y=0$ y $y=L$, se consideran fronteras aisladas, no existe por lo tanto el transporte de corriente.

$$-n * j^m = 0 \quad (38)$$

2.- En las interfases membrana electrolito, en $x=x_1$ y $x=x_2$ para $0 < y < L$, la distribución de corriente en el electrolito es la misma a la distribución de corriente secundaria en las membranas.

$$n * j^m = n * j^e \quad (39)$$

Las condiciones de frontera se describen en la figura (XX).

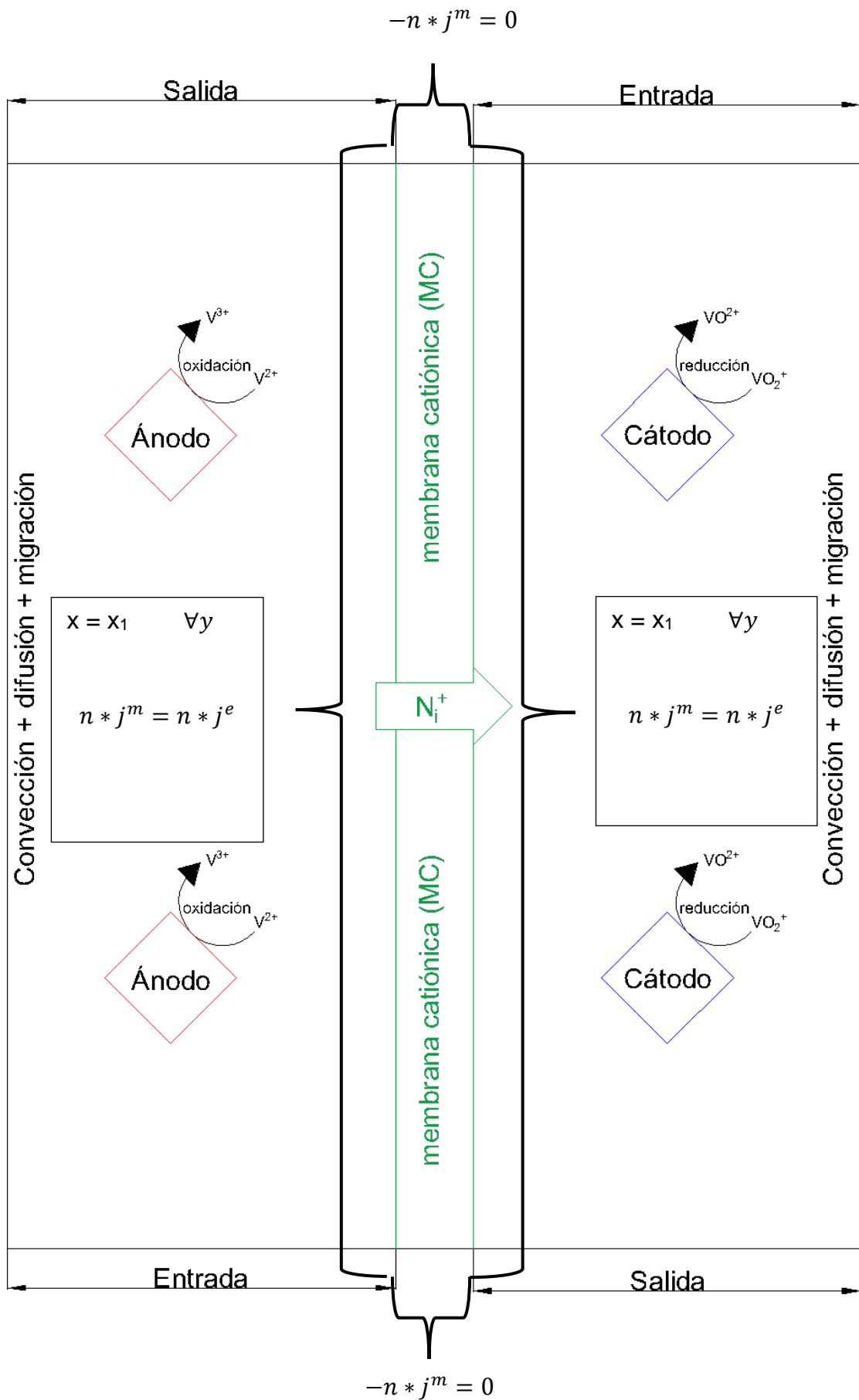


Figura 15. Condiciones de frontera de la distribución de corriente en la membrana de intercambio iónico.

4.3 Distribución de corriente en el electrolito.

Para describir la distribución de corriente y potencial en las celdas del diluido (electrolito), se utiliza una distribución de corriente terciaria (DCT), tomando en cuenta el transporte de especies cargadas (iones) a través de la difusión, migración y convección. En la DCT se utiliza la ecuación de Nerns-Plank para describir el flux de masa, el principio de electroneutralidad, la ley de Faraday, la ecuación de Butler-Volmer y el balance de masa en el electrolito. Este tipo de distribución de corriente describe los cambios significativos de los gradientes de concentración en una VRFB.

Bajo este esquema, la densidad de corriente en el electrolito se acopla al flux de masa en el electrolito a través de la ley de Faraday.

$$j^m = -F \sum_i z_i N_i^m \quad (40)$$

El flux de masa en el electrolito se describió a través de la ecuación de Nernst-Plank (21) y al sustituirla en la ecuación (40), se obtiene una expresión que describe la densidad de corriente en el electrolito.

$$j^e = -F \sum_i z_i (D_i \nabla C_i^e + z_i u_i^e F C_i^e \nabla \phi^e - u C_i^e) \quad (41)$$

Físicamente la carga que entra (o sale) del electrolito es balanceado por las cargas que salen (o entran) al electrodo. La conservación de la carga puede ser expresado como.

$$\nabla * j_s^l = \nabla * j_s^e \quad (42)$$

Condiciones de entrada de concentración y especies en el transporte.

A las entradas de la batería, las concentraciones de entrada de cada una de las especies son obtenidas mediante las condiciones de suministro;

$$c_i^e = c_i^{TMZ} \quad (43)$$

Donde c_i^{TMZ} es la concentración transitoria de las especies i en los reservorios (tanques de mezcla perfecta). Durante la operación de la batería, la concentración transitoria de las especies i puede ser determinada mediante el balance de masa.

$$\frac{\partial(c_i^{TMZ} * V^{TMZ})}{\partial t} = w^{celda} [\int (v_i^{salida} c_i^{salida}) dl - \int (v_i^{entrada} c_i^{entrada}) dl] \quad (44)$$

Donde V^{TMZ} es el volumen del tanque en cada uno de los compartimentos de la batería (m^3) y w^{celda} es el largo de la celda (m).

Por lo que las concentraciones iniciales en los tanques de mezclado para el compartimento catódico son:

Tabla 5. Condiciones iniciales de mezclado en el compartimento catódico.

Variable	Valor	Unidades
cV2_0	0.9	mol/L
cV3_0	0.1	mol/L
cH_0_neg	4	mol/L
cHSO4_0_neg	4	mol/L
V^{TMZ}	0.001	m^3
w^{celda}	0.23	m

Así mismo para el compartimento anódico:

Tabla 6. Condiciones iniciales de mezclado en el compartimento anódico.

Variable	Valor	Unidades
cV5_0	0.9	mol/L
cV4_0	0.1	mol/L
cH_0_neg	4	mol/L
cHSO4_0_neg	4	mol/L
V^{TMZ}	0.001	m^3
w^{celda}	0.23	m

Dichas condiciones se encuentran representadas en la figura (16).

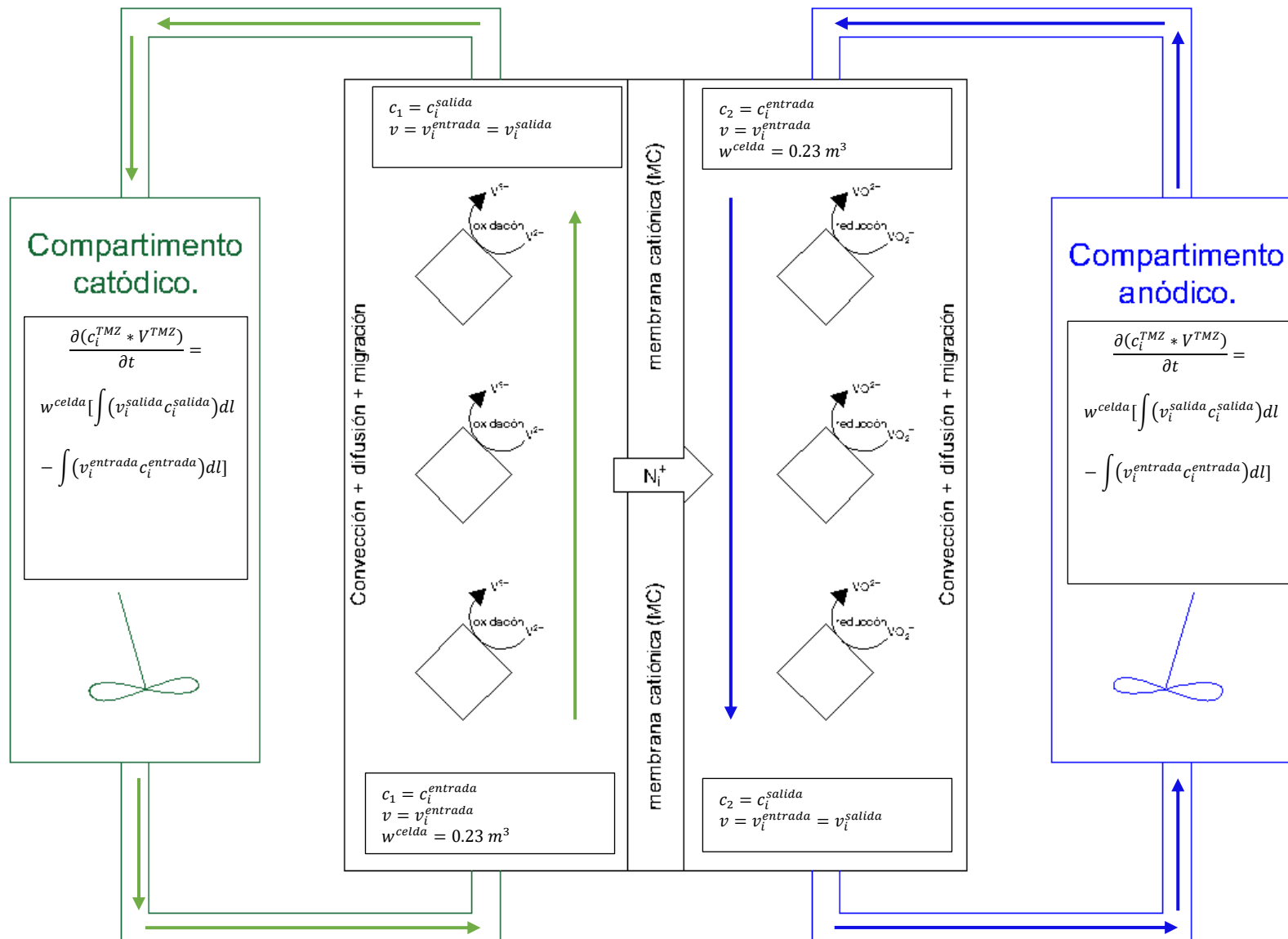


Figura 16. Condiciones iniciales de concentración y especies en el transporte.

Condiciones de entrada y de frontera para la ecuación de la densidad de corriente en el electrolito.

Las condiciones de entrada para la densidad de corriente en las membranas son: para el lado anódico $j_0^e = j^m$ y para el lado catódico $j_0^e = -j^m$. En la superficie catódica, el potencial eléctrico de la interfase electrodo-electrolito es $\phi_s^e = 0$, análogamente el potencial eléctrico en la inter-fase ánodo-electrolito es $\phi_s^e = 1.25$. Las condiciones de frontera se describen a continuación.

1.- En las entradas y salidas de reactor, no existe transporte de carga, por lo tanto, la densidad de corriente es:

$$-n * j_l^e = 0 \quad (45)$$

Donde j_l^e es la densidad de corriente en el electrolito y n es el vector unitario normal.

2.- En $x = x_{\text{ánodo}}$ la densidad de corriente es la aplicada al electrodo.

$$-n * j_s^a = I_{app} \quad (46)$$

3.- Para describir la distribución de corriente y potencial en las interfases membrana-electrolito, se utilizó la expresión de Donnan.

$$\Delta\phi^{Donnan} = \phi^m - \phi^e = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i^e}{C_i^m} \quad (47)$$

Donde C_i^e , es la concentración de la especie i en el electrolito y el valor se obtiene del balance de materia generado por los tanques de mezclado debido a que la concentración en el bulk es igual a la concentración en la superficie de la membrana en el electrolito y C_i^m , es la concentración de la especie i en la membrana de intercambio iónico, para el cual este último tiene un valor fijo; $C_i^m = 1000 \text{ mol m}^{-3}$.

La exclusión de los co-iones resulta de la repulsión eléctrica entre los grupos iónicos fijos y co-iones. Esta exclusión puede ser explicada considerando una solución ejemplo del electrolito del tipo $M^{z+}Y^{z-} \rightarrow M^{z+} + M^{z-}$, en donde M^{z+} representa un

cación y, Y^{z-} representa un anión, los cuales se encuentran en contacto con una membrana catiónica que contiene grupos fijos sulfatados ($-\text{SO}_3^-$) y cationes intercambiables de la forma M_m^{z+} , en el equilibrio, el potencial electroquímico para M^{z+} en la membrana y en el electrolito se igualan:

$$P_{M^{z+}}^m V_{M^{z+}}^m - P_{M^{z+}}^e V_{M^{z+}}^e = \mu_{M_m^{z+}}^{0,m} + RT \ln C_{M_m^{z+}}^m + z_i F \varphi^m - \mu_{M_e^{z+}}^{0,e} + RT \ln C_{M_e^{z+}}^e + z_i F \varphi^e \quad (48)$$

Donde μ_i es el potencial químico del ion, z_i la carga del ion, F, la constante de Faraday, φ , el potencial de la fase, P, la presión, V_i , el volumen parcial del ion y C_i , la concentración del ion en la fase. Simplificando la ecuación anterior, considerando que los potenciales químicos de la especie son los mismos para el ion en la solución y en la membrana.

$$\mu_{M_m^{z+}}^{0,m} + RT \ln C_{M_m^{z+}}^m = RT \ln C_{M_e^{z+}}^e + z_i F \varphi^e \quad (49)$$

Por otro lado, considerando que los volúmenes molares parciales de las dos fases son los mismos y que la diferencia de presión es pequeña ($P^m - P^e \sim 0$), se obtiene una expresión simplificada para la diferencia de potencial entre la membrana catiónica y solución electrolítica, conocida como potencial de Donnan.

$$\Delta\varphi^{Donnan} = \varphi^m - \varphi^e = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_{M^{z+}}^e}{C_{M^{z+}}^m} \quad (50)$$

Ordenando la ecuación (50), se obtiene una ecuación simplificada para el potencial de la membrana catiónica.

$$\varphi^m = \varphi^e + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_{M^{z+}}^e}{C_{M^{z+}}^m} \quad (51)$$

Esta ecuación relaciona el potencial de la membrana de intercambio iónico con el potencial del electrolito, y se utiliza como función a la frontera para la membrana de intercambio iónico.

4.- La densidad de corriente en la superficie de reacción de los electrodos positivos y negativos será definida como:

$$n * i_l = i_{total} \quad (52)$$

Donde n , es el vector unitario normal, i_l es la densidad de corriente en el electrolito y i_{total} como la densidad de corriente en la superficie del electrodo total, la cual está definida como:

$$i_{total} = \sum i_{loc} \quad (53)$$

i_{loc} , se define como la densidad de corriente local de los electrodos y los cuales son formulados usando la ecuación de Bulter-Volmer local la cual se define como;

$$i_{loc} = i_0 \left(e^{\left(\frac{(1-\alpha_a)F\eta}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT} \right)} \right) \quad (54)$$

Donde i_0 , es la densidad de corriente de intercambio de equilibrio, α_a , el coeficiente anódico de transferencia, α_c , el coeficiente catódico de transferencia, R, constante de los gases, T, temperatura de electrolito, η , el sobre potencial de las reacciones anódicas y catódicas, el cual es definido como:

$$\eta_- = \phi_{s,-}^e - \phi_{l,-}^e - E_{0,-} \quad (55)$$

$$\eta_+ = \phi_{s,+}^e - \phi_{l,+}^e - E_{0,+} \quad (56)$$

Donde $E_{0,-}$ y $E_{0,+}$ son, respectivamente, el potencial termodinámico de equilibrio para las reacciones de los electrodos positivos y negativos, los cuales pueden ser calculados usando la ecuación de Nernst.

$$E_{0,-} = E'_{0,-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{V^{3+}}}{a_{V^{2+}}} \quad (57)$$

$$E_{0,+} = E'_{0,+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{VO_2^+} (a_{H^+})^2}{a_{VO^{2+}}} \quad (58)$$

Donde $E'_{0,-}$ y $E'_{0,+}$ son los potenciales del referencial para la reacción en el electrodo (SI unidades: V), a_i , es la actividad de la especie i (adimensional), R la

constante molar de los gases, T la temperatura de la celda y F la constante de Faraday.

Calculando la densidad de corriente en condiciones de equilibrio.

$$i_{0,-} = F * K_{neg}(ac_{V^{2+}})^{1-\alpha_{neg}} - (ac_{V^{3+}})^{\alpha_{neg}} \quad (59)$$

$$i_{0,+} = F * K_{pos}(ac_{VO^{2+}})^{1-\alpha_{pos}} - (ac_{VO_2^+})^{\alpha_{pos}} \quad (60)$$

Donde K, es la constante de velocidad de la reacción, ac , la actividad de los iones (adimensional), a , los coeficientes de transferencia.

5.- La conservación de la carga es usado para calcular el potencial del electrolito, el flux de transferencia de masa en la frontera electrolito-electrodo es definido como.

$$n * N_i = R_{i,total} \quad (61)$$

$$R_{i,total} = \sum R_i \quad (62)$$

Donde R_i , son los términos de la reacción en el electrodo definidos como;

$$R_i = \frac{-v_{iest} * i_{loc}}{nF} \quad (63)$$

$$\sum_{ox} |v_{ox}| Ox + ne^- \rightleftharpoons \sum_{Red} |v_{Red}| Red \quad (64)$$

Para la cual v_{iest} , son los coeficientes estequiométricos de las especies en la reacción, i_{loc} , la densidad de corriente local, n, el número de electrones participantes y F, la constante de Faraday.

Las condiciones antes establecidas se encuentran representadas en las Figuras 17 y 18.

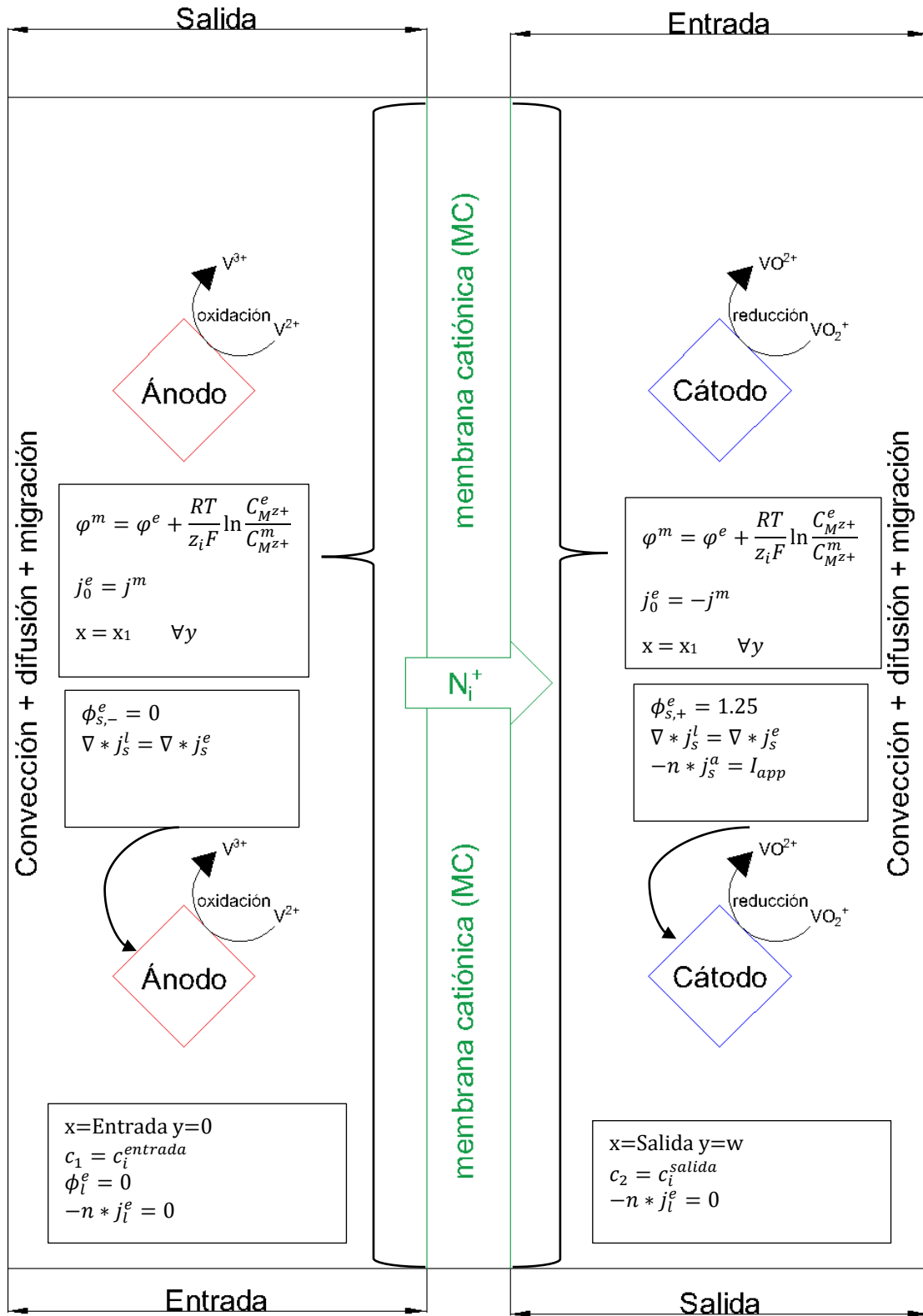


Figura 17. Condiciones de frontera para la simulación de la distribución de corriente en el electrolito de una batería de flujo redox.

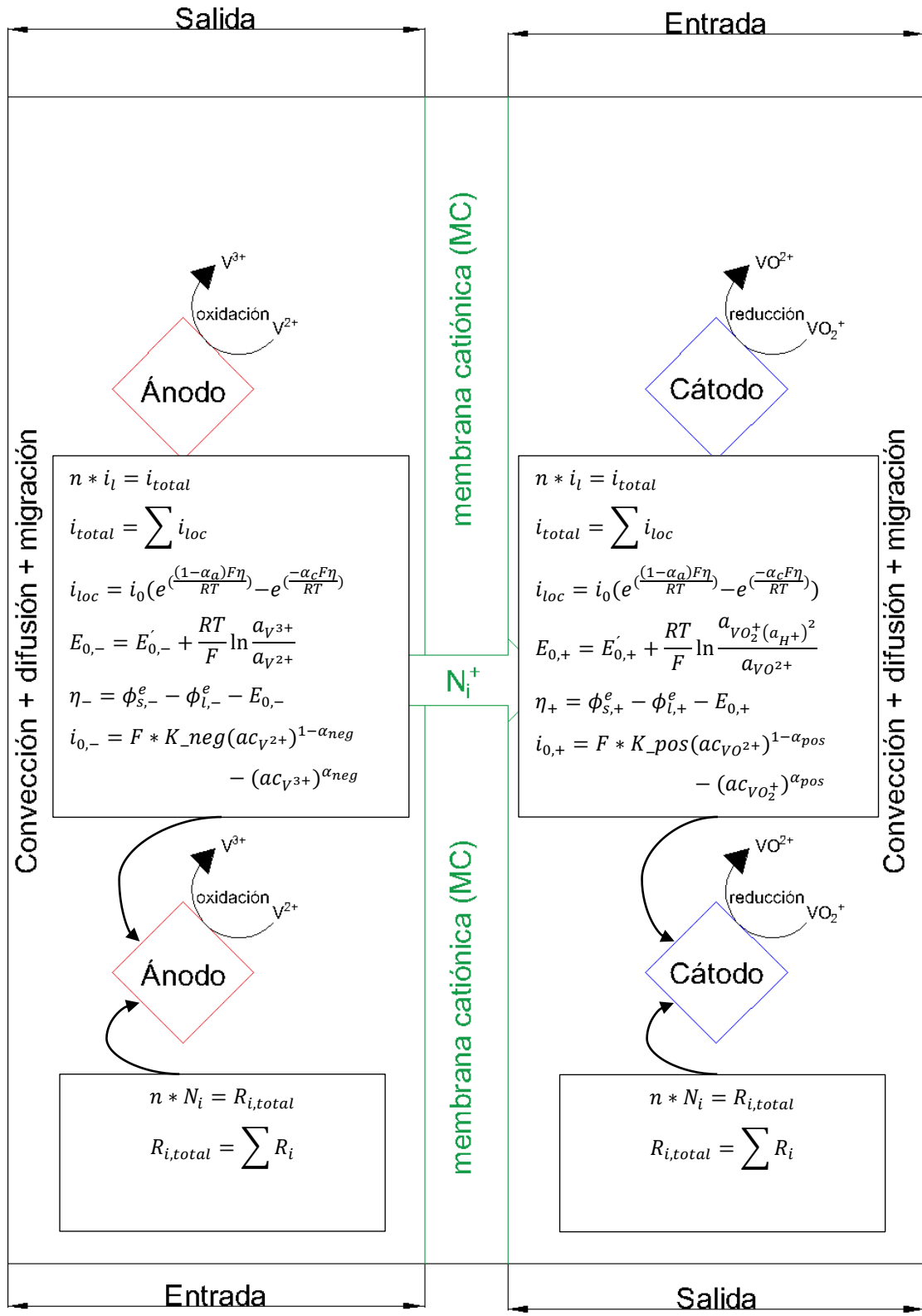


Figura 18. Condiciones a la frontera de la interacción, electrodo-electrolito.

4.4 Distribución de potencial en la VRFB.

Los factores que influyen en la distribución de potencial en una batería de flujo REDOX son la geometría de los canales, la conductividad del electrolito soporte, la conductividad de los electrodos y el sobre potencial de transferencia de carga y activación, La distribución de potencial a través de la batería de flujo REDOX (VRFB) está conformada por los potenciales del electrolito y la membrana (Ecuación 65).

$$\nabla\phi = \nabla\phi_i^e + \nabla\phi_i^m \quad (65)$$

Para obtener los valores numéricos de la distribución de potencial en el electrolito ($\nabla\phi_i^e$) y la membrana ($\nabla\phi_i^m$), se utilizan las ecuaciones del transporte de masa y distribución de corriente presentadas en las secciones anteriores.

4.4.1 Distribución de potencial en el electrolito.

Para determinar la distribución de potencial en el electrolito, $\nabla\phi_i^e$, es necesario utilizar la ecuación para el transporte de masa y la ecuación de la densidad de corriente en el electrolito.

Para describir el transporte de masa en el electrolito (N_i^e), se utiliza la ecuación (XX) presentada en el capítulo 3.

$$N_i^e = D_i \nabla C_i^e + z_i u_i^e F C_i^e \nabla \phi^e - u C_i^e$$

El flujo de masa en el electrolito (XX), se sustituye en la ecuación (XX) y se obtiene la expresión que describe la densidad de corriente en el electrolito.

$$j^e = -F \sum_i z_i (D_i \nabla C_i^e + z_i u_i^e F C_i^e \nabla \phi^e - u C_i^e)$$

Despejando el termino $\nabla\phi_i^e$ se obtiene la siguiente expresión.

$$\nabla\phi^e = \frac{F \sum_i z_i (u \nabla C_i^e) - \sum_i z_i (D_i \nabla C_i^e) - j^e}{F \sum_i z_i (z_i u_i^e F C_i^e) (F \sum_i z_i)} \quad (66)$$

La ecuación (66), describe la distribución de potencial en el electrolito.

4.4.2 Distribución de potencial en el electrolito.

Para determinar la distribución de potencial en la membrana de intercambio iónico ($\nabla\phi_i^m$), al igual que el electrolito, se utiliza la ecuación del transporte de masa y la ecuación de la densidad de corriente en el intercambio iónico visto en el capítulo 3. El flux molar de la membrana se representa con la ecuación.

$$N_i^m = -\frac{j^m}{z_i F}$$

Acoplando la densidad de corriente con el flujo de materia en la membrana, se utiliza la ley de Faraday, por la cual se obtiene la siguiente expresión:

$$j^m = -\sigma^m \nabla\phi^m$$

Despejando el termino de potencial de la ecuación anterior, se obtiene la ecuación (67).

$$\nabla\phi^m = \frac{-j^m}{\sigma^m} \quad (67)$$

4.5 Estrategia computacional.

El transporte de masa descrito por la ecuación de Nernst-Planck, así como la distribución de densidad de corriente, descrito por la ley de Faraday (en la membrana de intercambio iónico) y la ecuación de Butler-Volmer (en la superficie del electrodo-electrolito), se resolvieron numéricamente en estado transiente con el método MUMPS, utilizando el software *Comsol Multiphysics® (5.3a)* (Licencia No. 1038192).

Para la simulación de la batería de flujo REDOX de vanadio, se empleó una malla triangular libre predefinida por el programa de (544,000) elementos el cual define la distribución de los elementos y su tamaño.

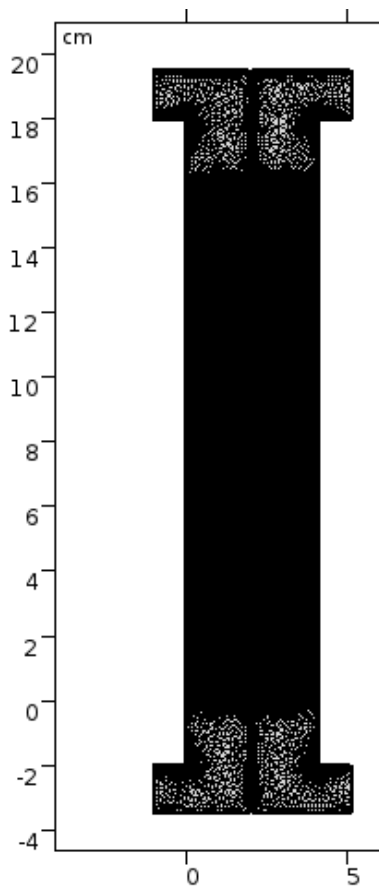


Figura 19. Modelo de mallado usado para la simulación de la batería de flujo REDOX en *Comsol Mutiphysics*® (5.3a).

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas del transporte de masa y la distribución de corriente y potencial, se resolvieron con MUMPS y el método de Newton.

Los resultados obtenidos de la hidrodinámica del capítulo 2, fueron almacenados y alimentados a los modelos que describe el transporte de masa (Difusión-Migración-Convección) y la distribución de corriente y potencial, todos estos en estado transitorio con un número de 100 iteraciones con una tolerancia relativa de 0.01, un tamaño de paso de 10s y un tiempo de 300s.

Para poder dar solución a las ecuaciones de Nernst-Planck y Butler-Volmer, se requieren los datos descritos en la tabla (7).

Tabla 7. Condiciones de la simulación efectuada en *Comsol Multiphysics*® (5.3a).

Nombre	Valor	Descripción
$D_{V^{2+}}$	2.4×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión V^{2+}
$D_{V^{3+}}$	2.4×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión V^{3+}
$D_{VO^{2+}}$	3.9×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión VO^{2+}
$D_{VO_2^+}$	3.9×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión VO_2^+
D_{H^+}	9.312×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión H^+
$D_{HSO_4^-}$	1.33×10^{-9} (m ² /s)	Coeficiente de difusión HSO_4^-
T	298 (K)	Temperatura de la celda
σ	2.36×10^6 (S/m)	Conductividad eléctrica titanio
$E'_{0,+}$	1 (V)	Potencial estándar de reacción ($VO^{2+} \rightleftharpoons VO_2^+$)
K_{pos}	0.39×10^{-6} (m/s)	Velocidad de reacción ($VO^{2+} \rightleftharpoons VO_2^+$)
$E'_{0,-}$	-0.255 (V)	Potencial estándar de reacción ($V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+}$)
K_{neg}	1.15×10^{-5} (m/s)	Velocidad de reacción ($V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+}$)
α_{pos}	0.55	Coeficiente de transferencia positiva
α_{neg}	0.45	Coeficiente de transferencia negativa
cH_{mem}^+	1000 (mol/m ³)	Concentración en la membrana catiónica (H^+)
σ_{mem}	0.625 (S/m)	Conductividad eléctrica de la membrana
cV_0^{2+}	900 (mol/m ³)	Concentración inicial V^{2+}
cV_0^{3+}	100 (mol/m ³)	Concentración inicial V^{3+}
cVO_2^+	900 (mol/m ³)	Concentración inicial VO_2^+
VcO^{2+}	100 (mol/m ³)	Concentración inicial VO^{2+}
$cH_{0,ele}^+$	4000 (mol/m ³)	Concentración inicial H^+
$cHSO_{4,0,ele}^-$	4000 (mol/m ³)	Concentración inicial HSO_4^-
V^{TMZ}	0.001 (m ³)	Volumen tanque de mezclado
w^{celda}	0.23 (m)	Largo de la celda

4.6 Análisis y discusión de resultados.

4.6.1 Resultados del transporte de masa en una batería de flujo REDOX de vanadio.

Las Figuras (20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28) presentan graficas de superficie en 2D de la distribución de concentración de los iones (V^{2+}) y (VO_2^+), los resultados mostrado corresponden a distintas etapas de la simulación de la batería de flujo REDOX. Los resultados obtenidos corresponden a 0, 50, 100, 150, 200, 250 y 300s respectivamente, de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio. En las gráficas se observan que los colores de las celdas de cada uno de los compartimentos como no cambian desde la entrada hasta la salida de cada uno de los compartimentos respectivamente, indicando que aparentemente no existe transporte de masa de los iones hacia el compartimento anódico (compartimento derecho).

Realizando un acercamiento a las zonas cercanas a las paredes de membrana-electrolito Figura 27, desde el centro (bulk) de compartimento se observa como genera un gradiente de concentración en dirección x, haciendo presencia del gradiente de concentración y el intercambio iónico. En los compartimentos electrolíticos, el color el color cerca de la membrana es de color rojo-naranja, lo que indica que cuando los iones de H^+ , se encuentran cerca de las membranas de intercambio estos se transfieren hacia los compartimentos anódicos. Una vez que los iones se encuentran en el seno del líquido (bulk) prácticamente no hay gradientes de concentración.

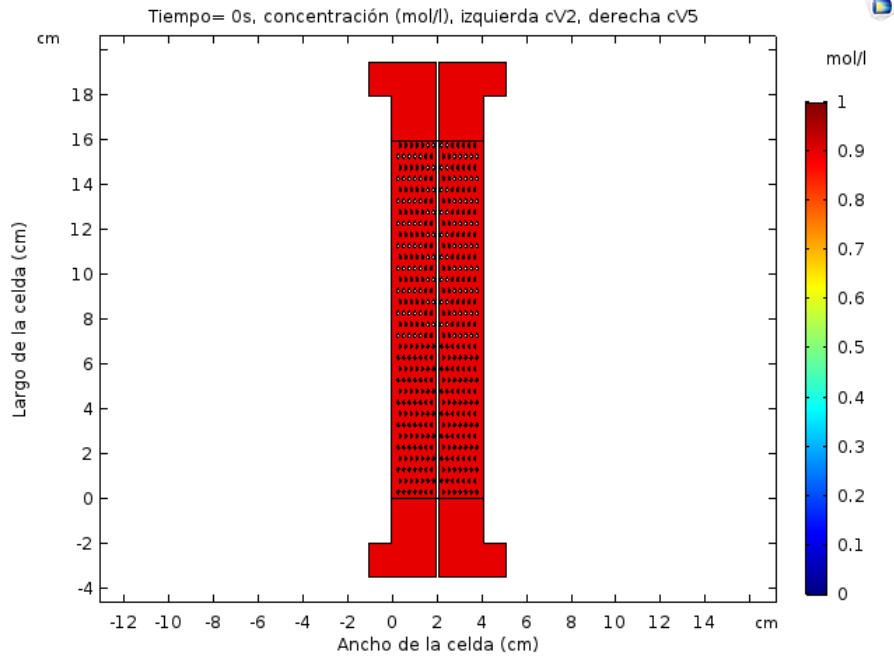


Figura 20. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 0s.

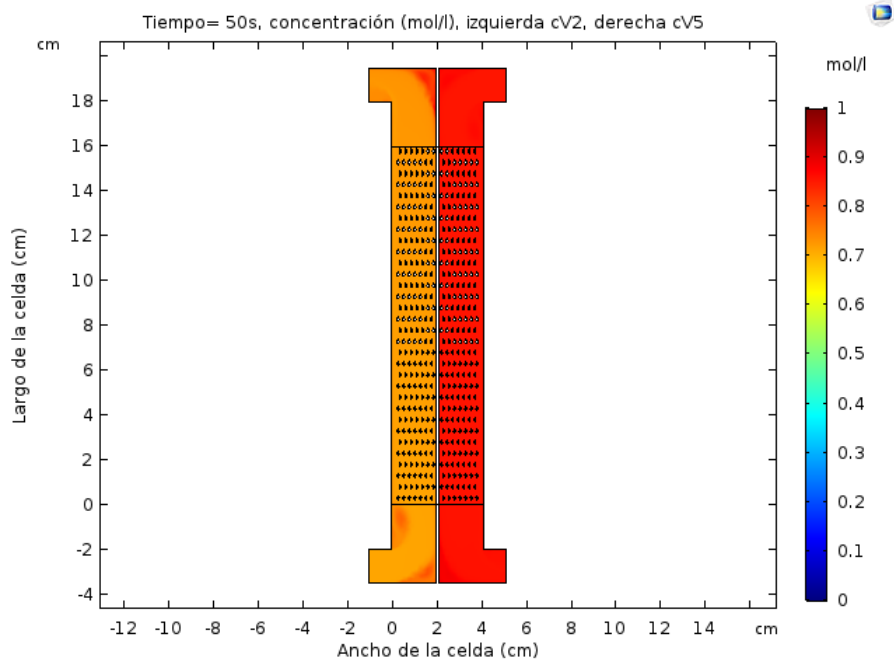


Figura 21. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 50s.

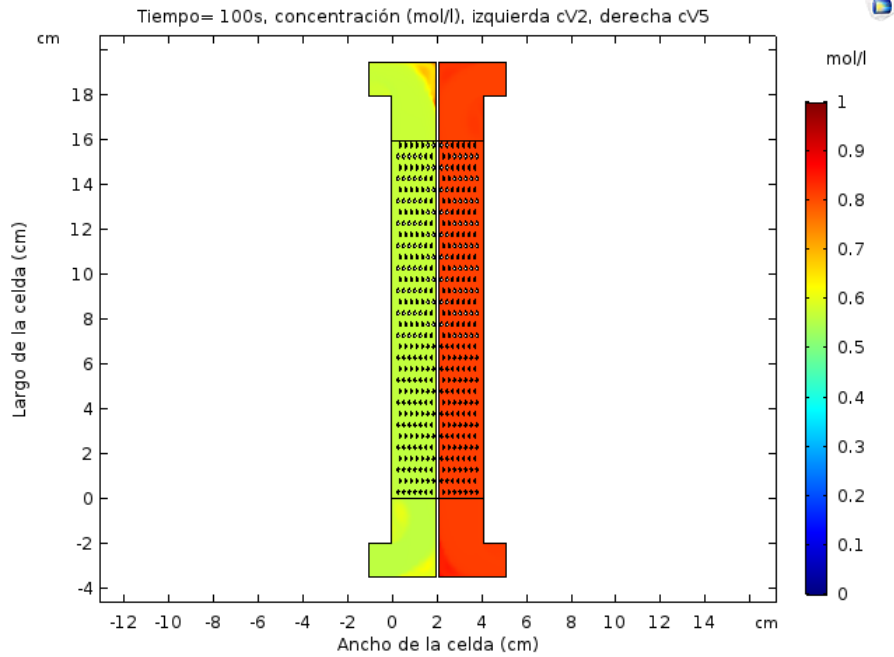


Figura 22. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 100s

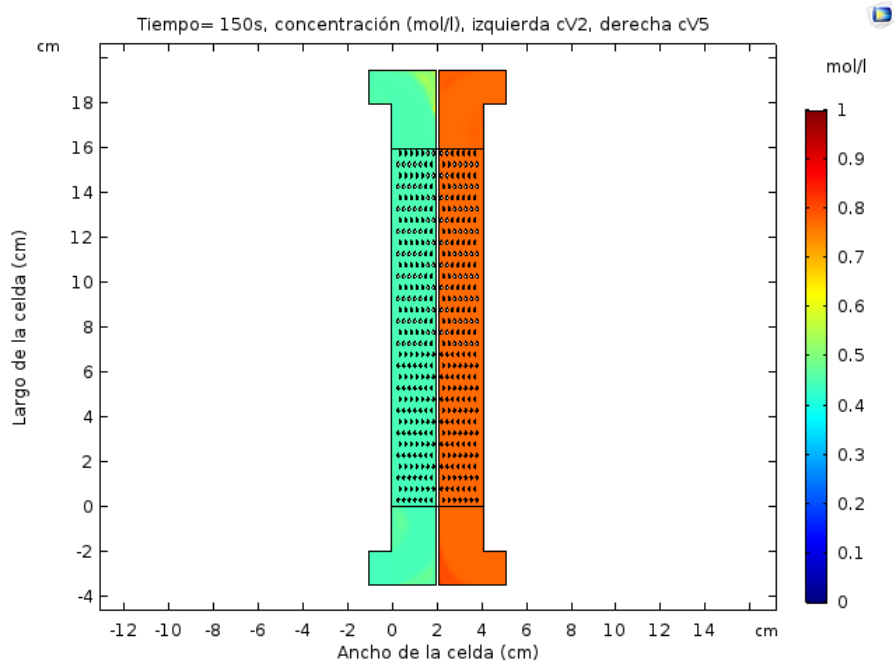


Figura 23. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 150s

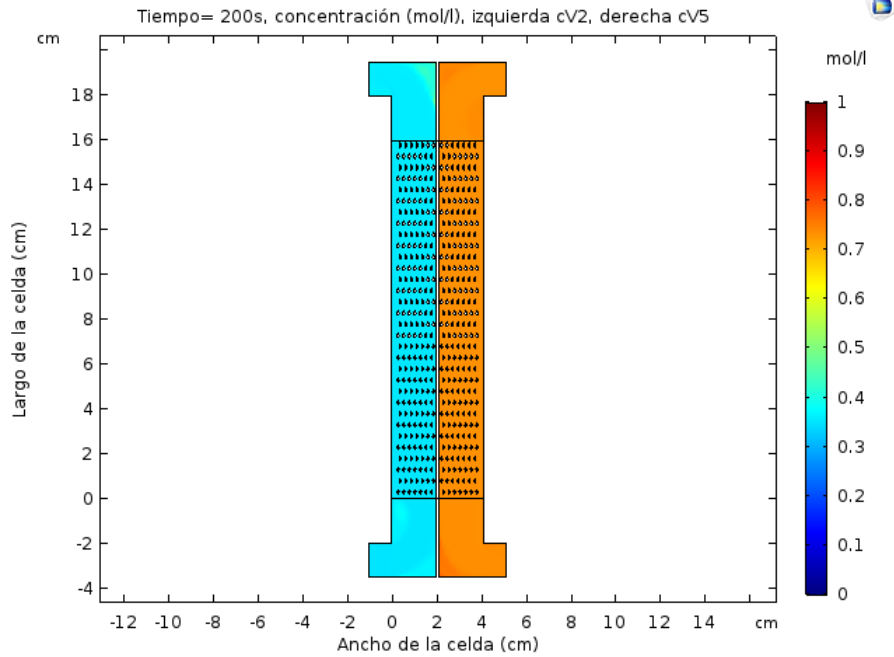


Figura 24. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 200s

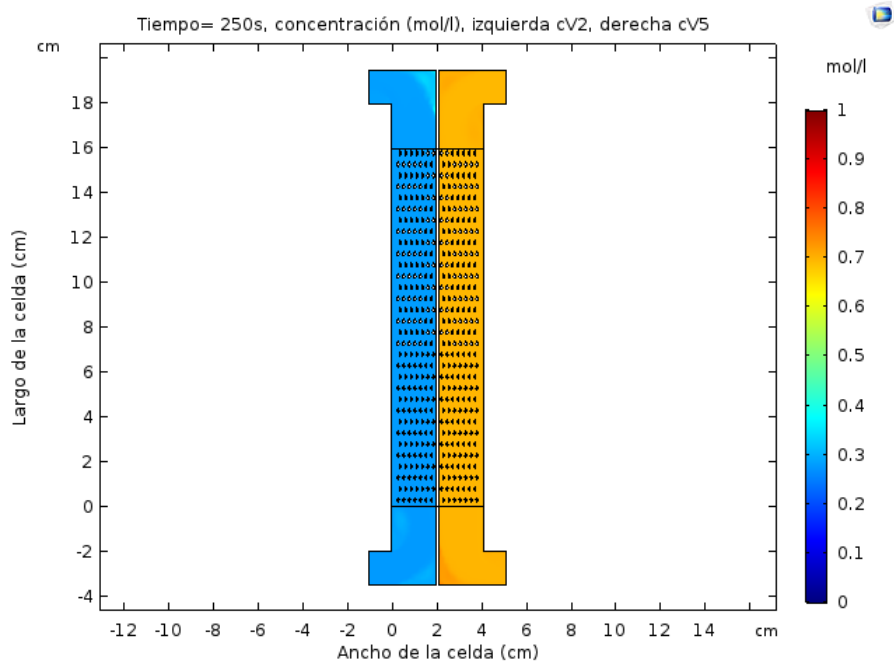


Figura 25. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 250s

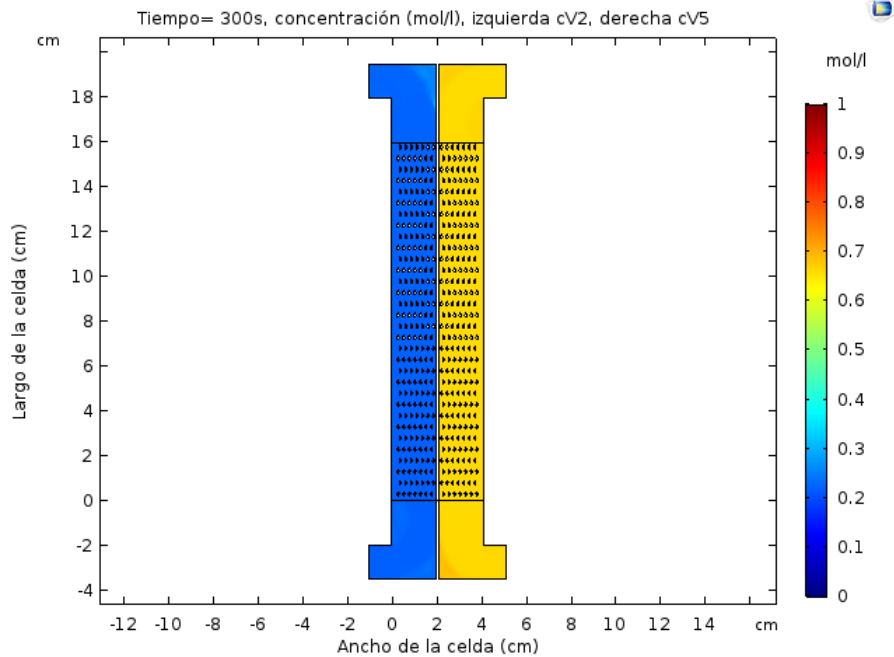


Figura 26. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a, Tiempo 300s.

La Figura 27. Muestra un corte de la gráfica de superficie (0 a 4 cm), en ella se puede apreciar la dirección de los tres tipos de transporte de masa para el ión H^+ (convección, difusión y migración).

El transporte de masa por difusión obedece a un gradiente de concentración, desde una región de alta concentración hacia una región de baja concentración, este fenómeno puede observarse claramente en la Figura 27, donde las flechas de color rojo indican la dirección de este tipo de transporte que van desde la parte central (membrana de intercambio) hacia los compartimentos o el seno del fluido. También debido a la trayectoria del flujo, la dirección del transporte convectivo sigue el sentido de las flechas y los modelos matemáticos expresados en los capítulos anteriores.

Por otro lado, el transporte de masa por convección tiene un valor menor en las interfases cercanas a la membrana que en el seno del líquido debido a la capa límite y las condiciones de no deslizamiento en las paredes planas, por lo tanto, a las superficies cercanas a los pares el transporte difusivo toma mayor importancia que el convectivo.

En el caso de la transferencia de masa por migración, la dirección del transporte es diferente. El ion H^+ que tiene carga positiva, al aplicarse un gradiente de potencial eléctrico, la especie se moverá de izquierda a derecha que es el lugar donde el electrodo adquiere una carga negativa permeando la membrana de intercambio iónico (flechas azules). Dicha argumentación se encuentra reflejada en la Figura 27.

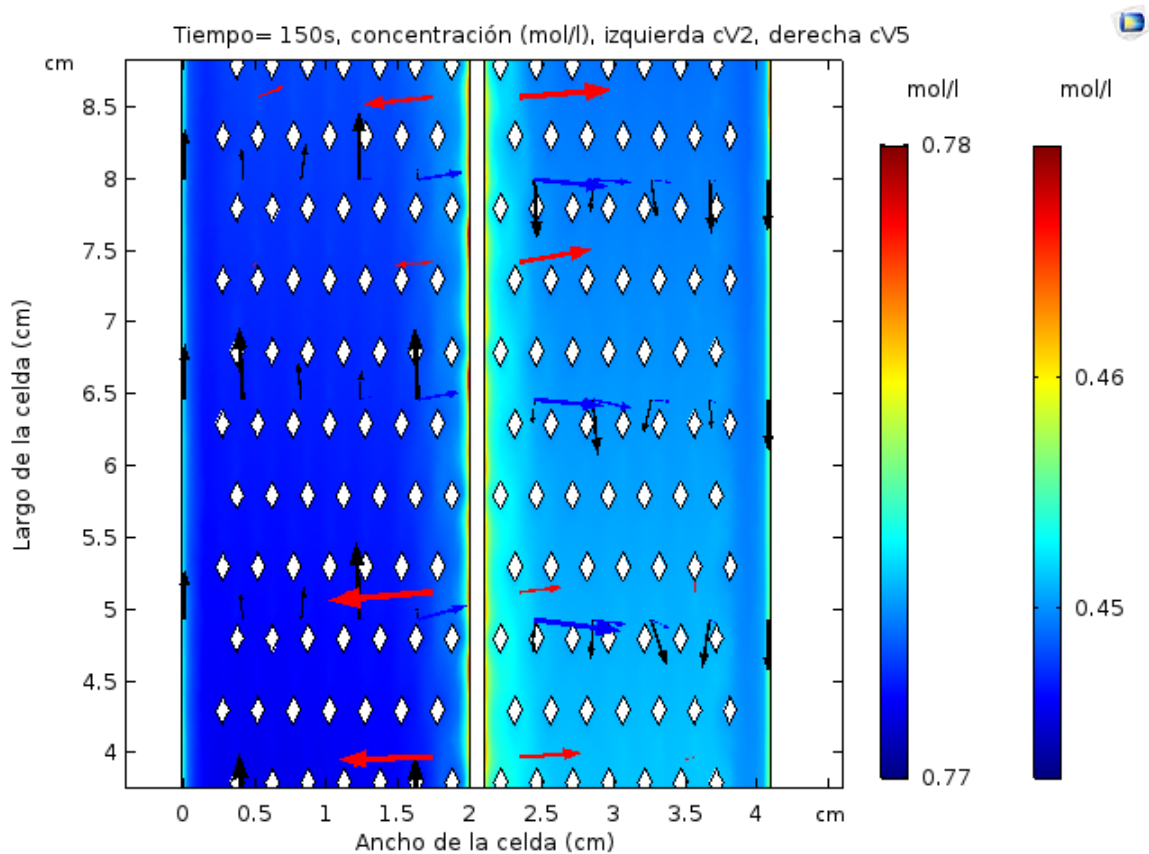


Figura 27. Gráfica de superficie de la concentración de los iones de V2 y V5, con la dirección de los transportes de masa (convección= negro, migración= azul, difusivo= rojo) obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics® 5.3a*.

La Figura 28 muestra una gráfica lineal de la concentración de V2 y V5 (mol/l) a través de los 300 s simulados, en la cual se puede observar cómo se van agotando estas dos especies por efecto de la descarga de la batería, así mismo se puede observar que la alimentación no es constante de 0.9 (mol/l) debido al balance de materia generado por los tanques de mezclado, cambiando así la concentración de los compartimentos anódicos y catódicos.

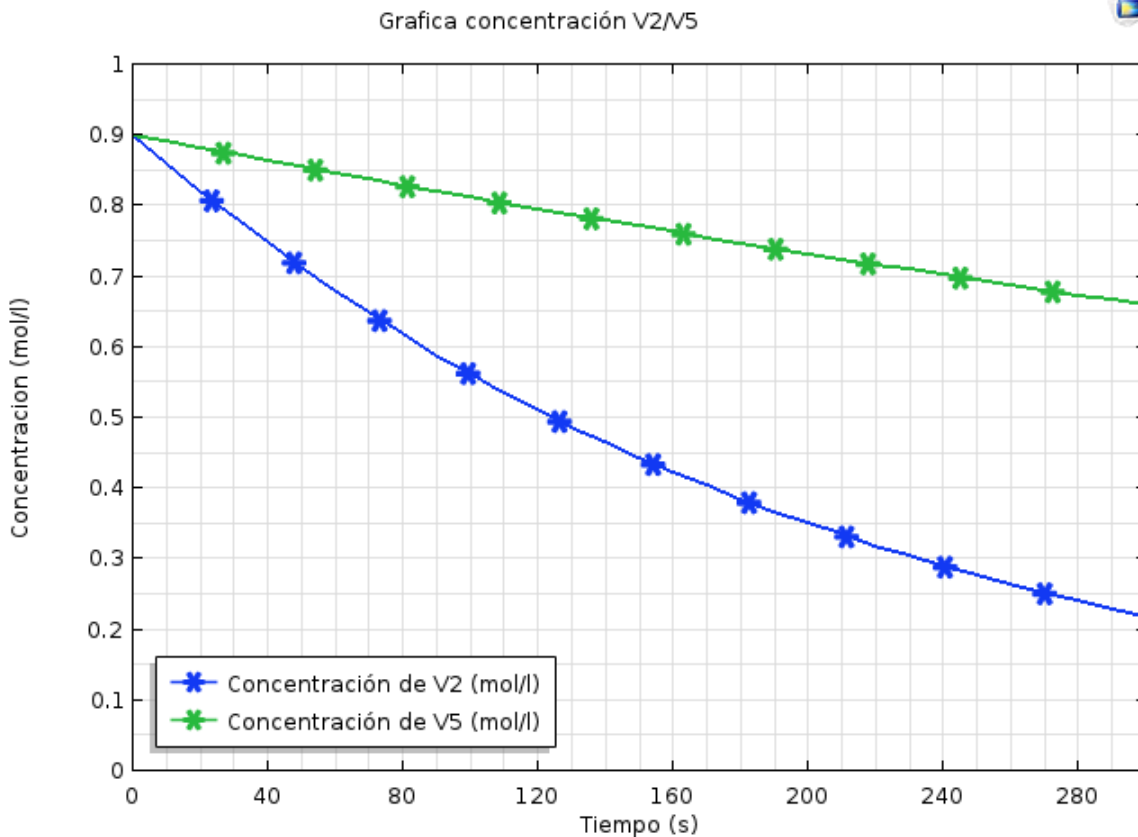


Figura 28. Gráfica lineal de concentración (mol/l) vs Tiempo (s) de una batería de flujo REDOX de vanadio.

Los fenómenos de transferencia de masa se encuentran asociados directamente a los perfiles de concentración, para apreciar este fenómeno, en la Figura 29 se muestran los perfiles de concentración del ion H^+ en el centro de la celda en un tiempo de 150s. En los cuales se puede observar que en las zonas cercanas a la pared la concentración es ligeramente mayor a el seno del fluido, por otra parte, en las zonas cercanas a la membrana de intercambio iónico su concentración se eleva bastante, debido a los fenómenos de transporte de masa antes mencionados presentando un decaimiento exponencial de la condición de no deslizamiento de la membrana de intercambio al bulk.

Cabe recalcar que dada la condición hidrodinámica en las interfases membrana-electrolito, existe un suministro continuo de iones por convección debido a los tanques de mezclado adicionados a cada una de las entradas y salidas de dicho sistema. Los resultados muestran que los perfiles de concentración siguen las

trayectorias del fluido y que el aumento, o la disminución de la concentración de protones, es función de la velocidad del fluido.

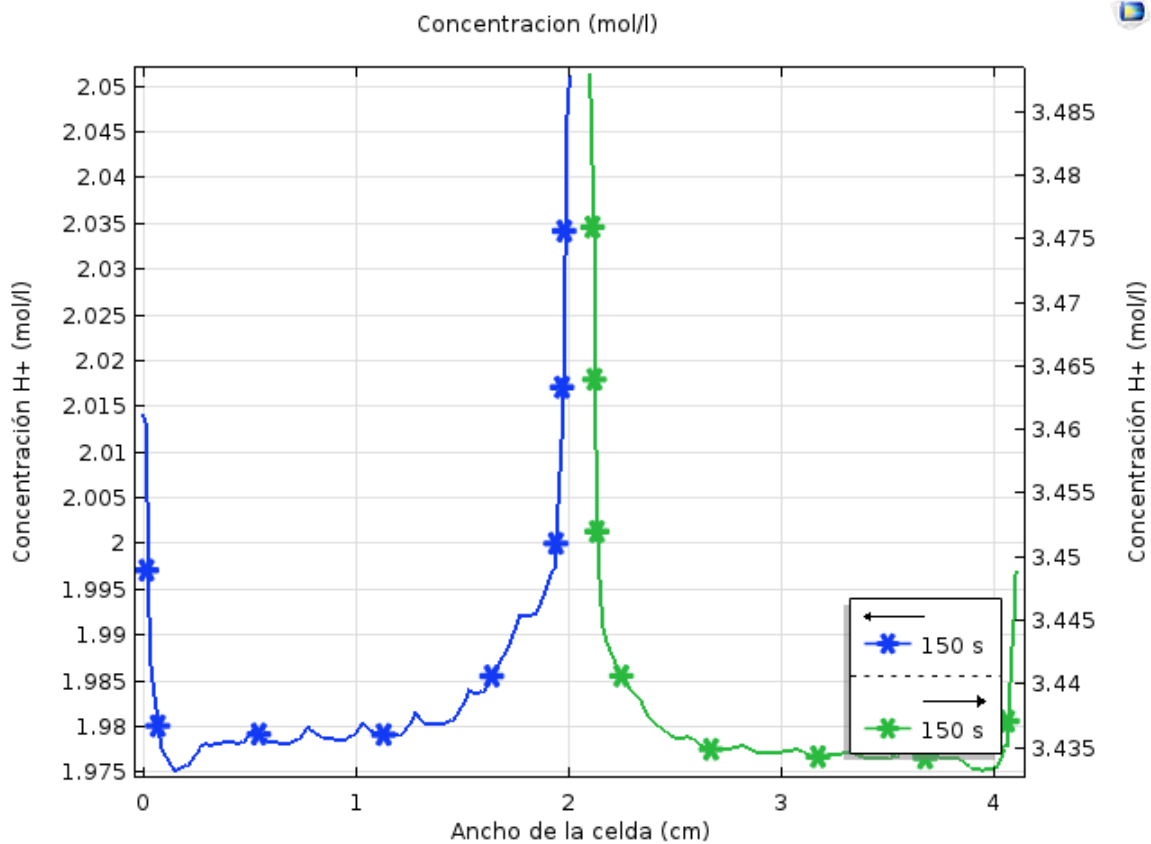


Figura 29. Perfil de concentración del ion H+ en un tiempo de 150s, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a.

En la Figura 30 se pueden apreciar los perfiles de concentración de las especies de vanadio, datos obtenidos de los tanques de mezclado perfectos en cada uno de los compartimentos. En la cual se puede observar que efectivamente sucede un cambio de concentración de las especies reactivas, así como su velocidad de reacción debido a las pendientes que se presentan, observando que en efecto la reacción de V(II) a V(III) se mayor a la de V(V) a V(IV), lo cual soporta los datos reportados de concentración en las figuras anteriores.

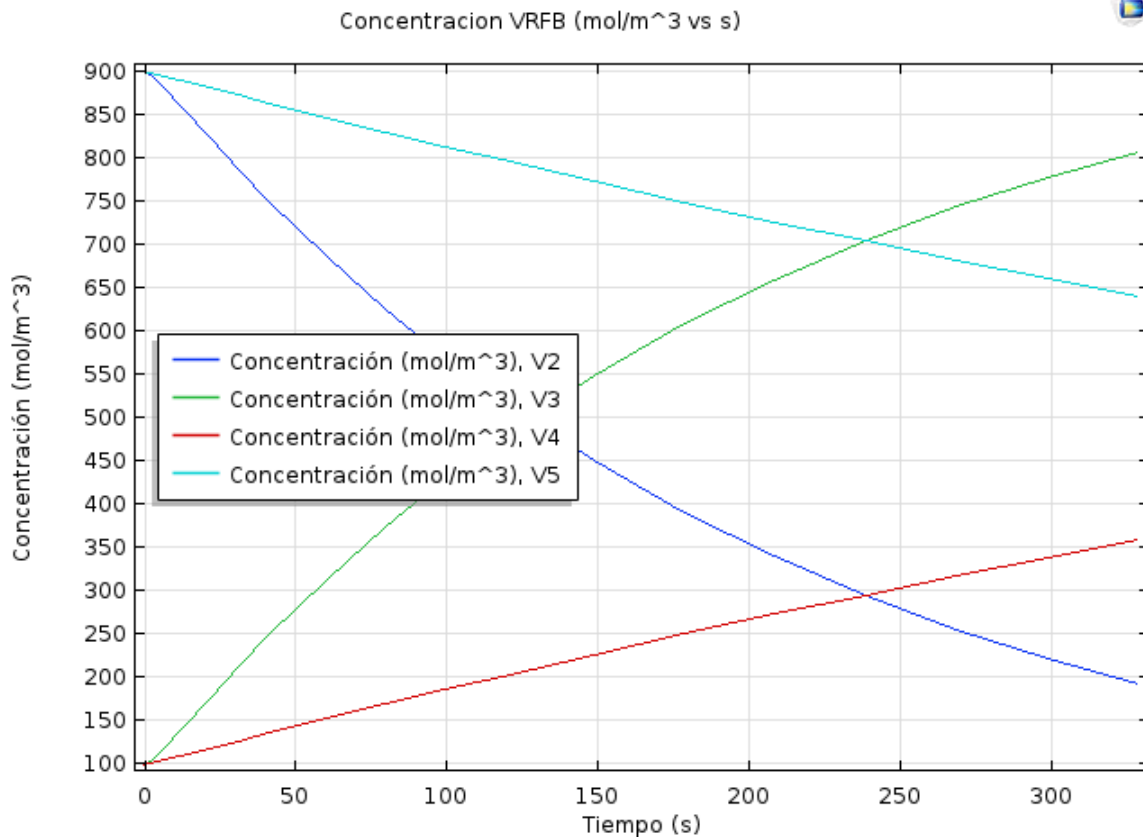


Figura 30. Perfil de concentración de una batería de flujo REDOX de todas las especies de Vanadio, obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics® 5.3a*.

4.6.2 Resultados de la distribución de la densidad de corriente en una batería de Fujo REDOX de vanadio.

De acuerdo con los fenómenos de transferencia ocurridos en la batería de flujo REDOX, la densidad de corriente en el electrolito se describe por medio de difusión, migración y convección, sin embargo, en las membranas de intercambio iónico el transporte es únicamente por efecto de la migración y de acuerdo con la ecuación que representa la densidad de corriente en las membranas, el transporte de tipo resistivo tiene la forma de la ley de Ohm.

En la figura 31. Se muestra un perfil de superficie de la distribución de densidad de corriente a través de los dos compartimentos iónicos de la batería. Se puede observar que en las zonas lejanas a la membrana de intercambio los valores son bajos, a medida que se acerca a las paredes de la membrana ese valor aumenta hasta 68 (A/m²) aproximadamente, con un sentido de la densidad de corriente del compartimento catódico al compartimento anódico, tal condición es representadas

con las flechas color verde, permeando la membrana este valor vuelve a disminuir a valores cercanos a 0 en los electrodos lejanos a la membrana.

La figura 32 es un acercamiento de esta condición, en la cual se puede observar la dirección de la densidad de corriente debido al comportamiento del sistema cuando se suministra energía o se encuentra en un proceso de “Descarga”.

En la figura 33 se muestran los perfiles de distribución de corriente a diferente distancia de entrada de la celda (Entrada, 4cm, 8cm, 12cm, Salida). Se puede observar que a la entrada y salida de la celda el valor de la densidad de corriente es casi 0, posteriormente a las distancia de 4cm, 8cm y 12cm muestran un comportamiento similar, realizando cortes en el eje x, aumentando el valor de la densidad de corriente hasta el punto máximo en 2 cm, en el cual se presenta la membrana de intercambio iónico, permeando esta membrana se observa como la densidad en el compartimento catódico comienza a disminuir hasta valores cercanos a 0.

Una vez obtenidos los valores de la distribución de la densidad de corriente, podemos determinar la distribución de potencial.

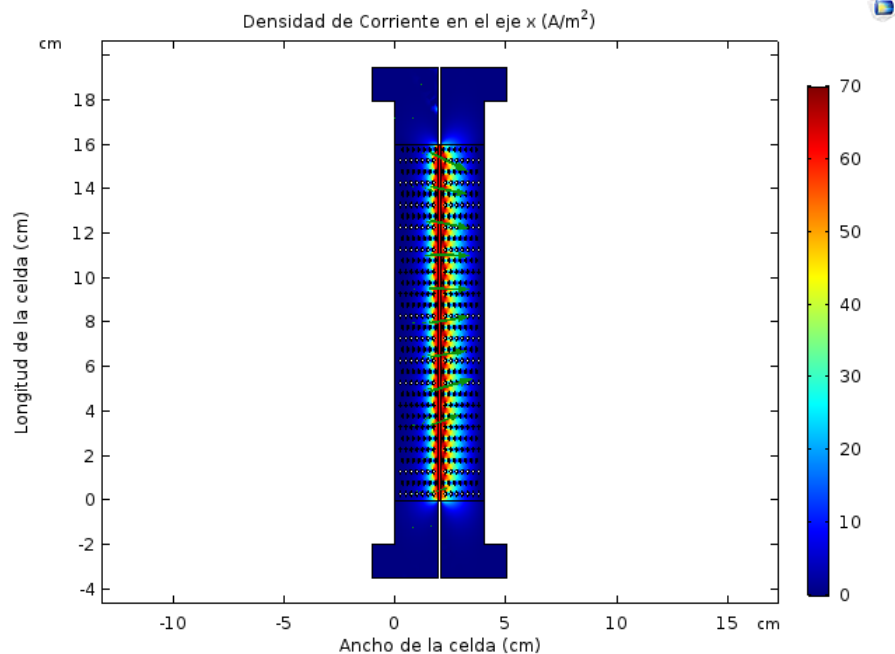


Figura 31. Gráfica de superficies de la densidad de corriente obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

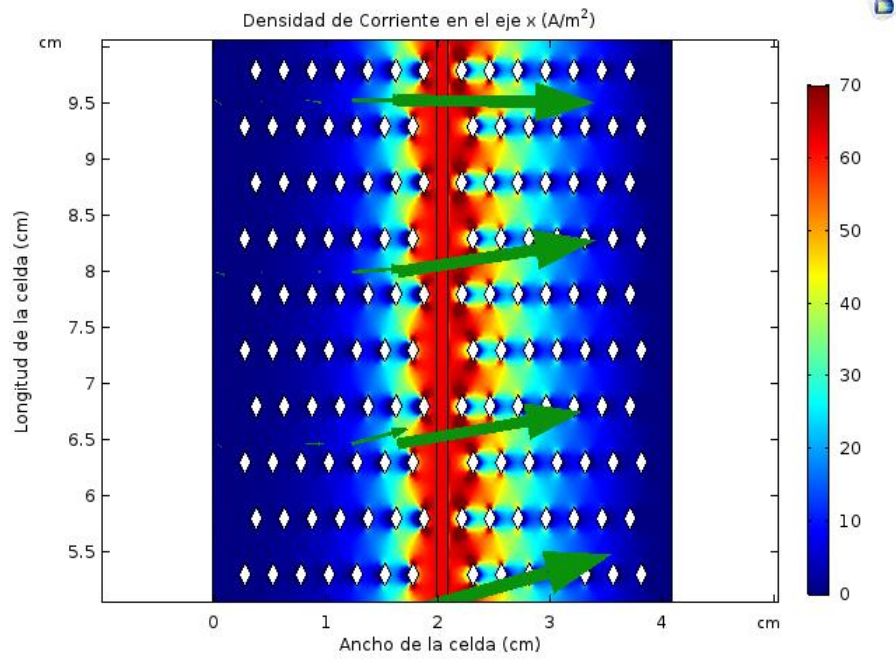


Figura 32. Acercamiento del gráfico de superficie: Densidad de corriente obtenida de una simulación de una batería de flujo REDOX de vanadio en *Comsol Multiphysics*® 5.3a

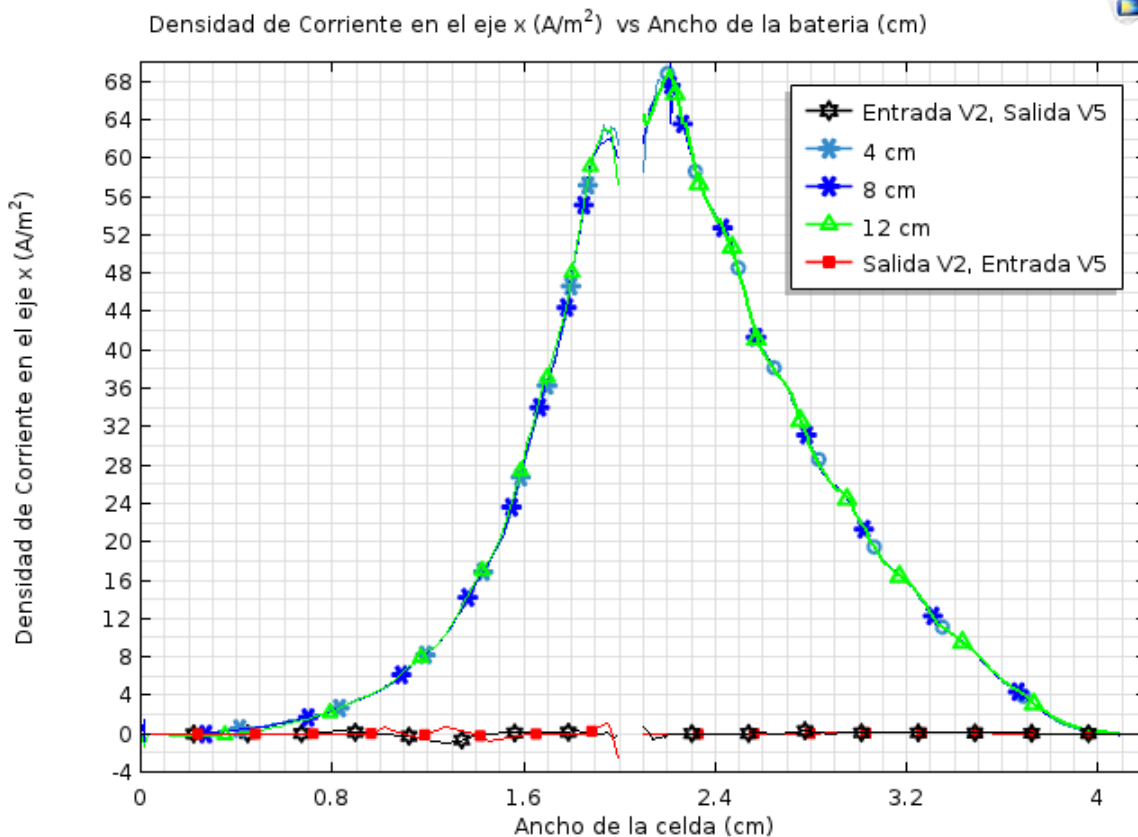


Figura 33. Perfiles de densidad de corriente a diferentes distancias de la batería (Entrada, 4cm, 8cm, 12cm, Salida), datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics*® 5.3a

4.6.3 Resultado de la distribución del potencial en una batería de flujo REDOX de vanadio.

Debido a que el potencial eléctrico proporciona una fuerza mayor en comparación a la ejercida por el potencial de concentración, será éste el que provoque el movimiento de las especies iónicas a través de la membrana de intercambio iónico (transporte migracional).

Las figuras 34 y 35 muestran una gráfica de superficie de la distribución de potencial en la batería de flujo REDOX a los 150 s de simulación. Se observa que el valor máximo de potencial en el electrolito es 0.25V para el compartimento catódico y 0.155 para el compartimento anódico debido a las condiciones establecidas de la densidad de corriente en el electrolito y el potencial eléctrico inicialmente en 1.2V.

Se puede observar que tanto en el canal catódico y anódico las caídas de potencial son bajas, mientras que en la membrana de intercambio iónico presenta una caída de potencial debido a que en esta zona el transporte es resistivo con un valor mínimo de 0.145 aproximadamente. Confirmando la naturaleza de los materiales.

La figura 36 presenta el gradiente del potencial del electrolito en un corte a 8cm de longitud y un tiempo de 150s en el cual se puede observar la continuidad del potencial del electrolito, así como el proceso resistivo de la membrana de intercambio iónico.

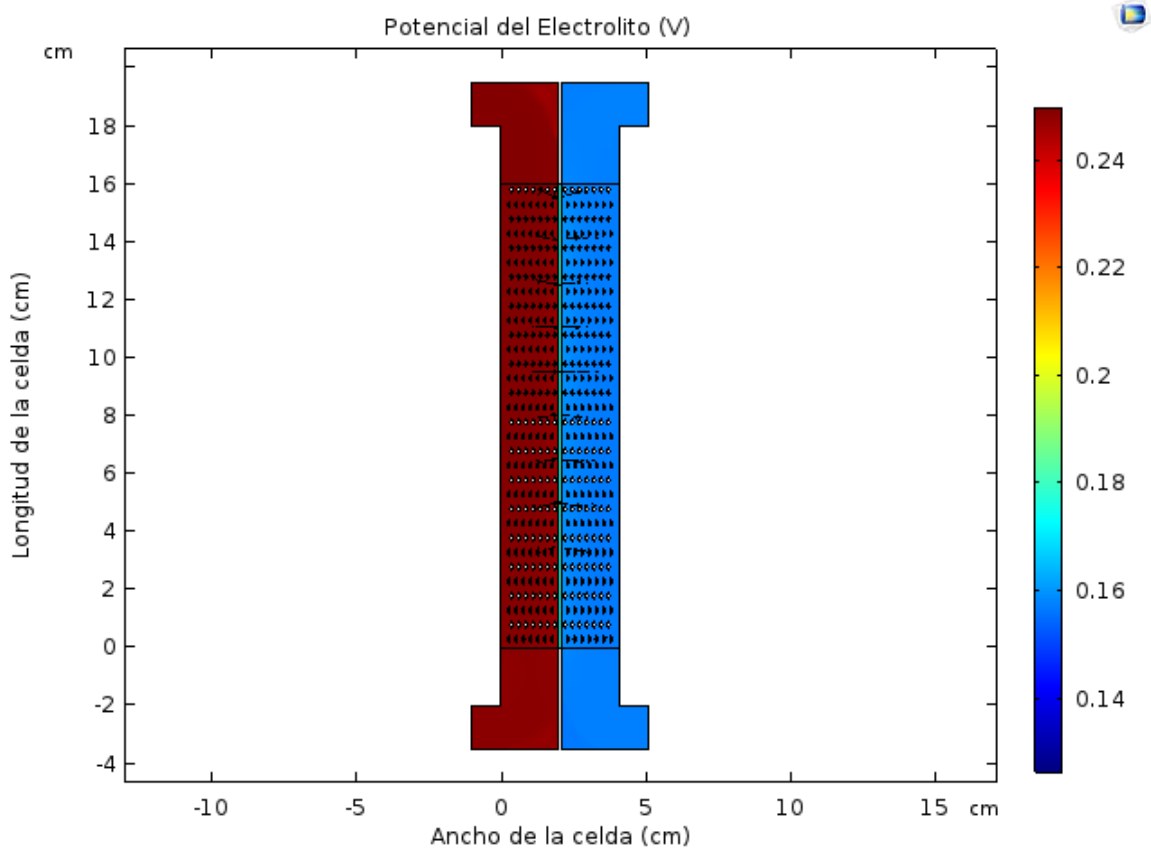


Figura 34. Distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*.

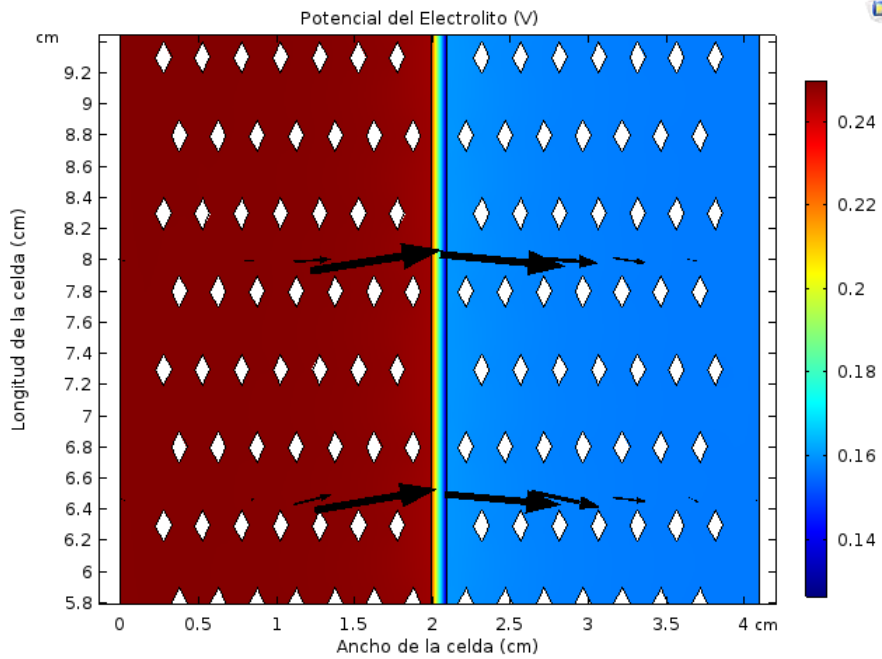


Figura 35. Acercamiento de la distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

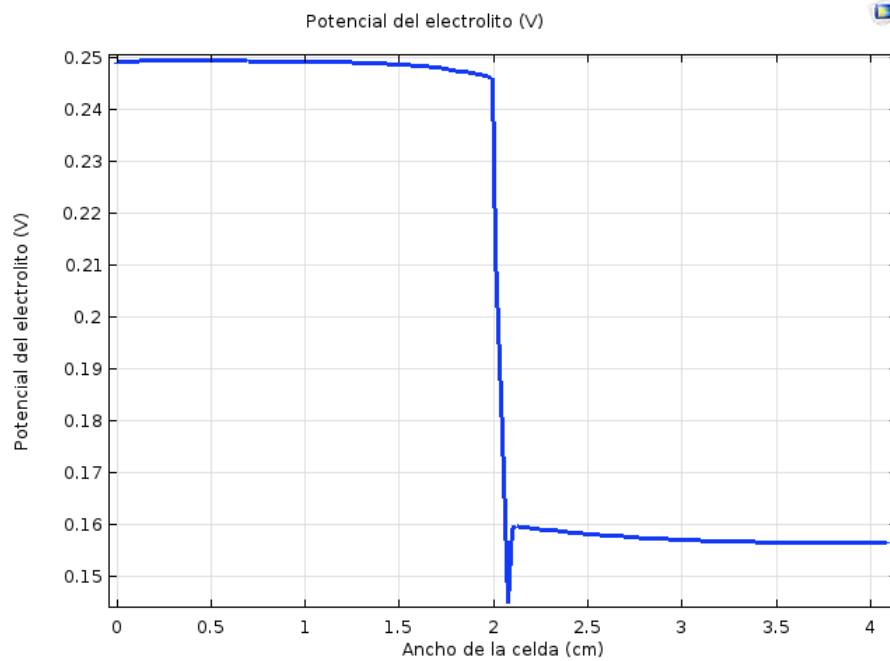


Figura 36. Perfil de la distribución de potencial del electrolito en los compartimentos iónicos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*.

Las figuras 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 muestran una gráfica de superficie de la distribución de potencial eléctrico en la batería de flujo REDOX desde 0s a 300s con

intervalos de 50s. Se observa que el valor máximo de potencial eléctrico de la batería es 1.33V y se presenta a 0s, por otro lado, el valor mínimo de potencial eléctrico de la batería de flujo REDOX es a los 300s (1.22V). Este decaimiento del potencial eléctrico se atribuye a que el valor de la densidad de corriente es constante en -10^a en su proceso de descarga y que a medida que avanza la reacción tanto el potencial del electrolito y la concentración de las especies se ven modificadas, debido a la reacción que se genera en ambos lados de la batería.

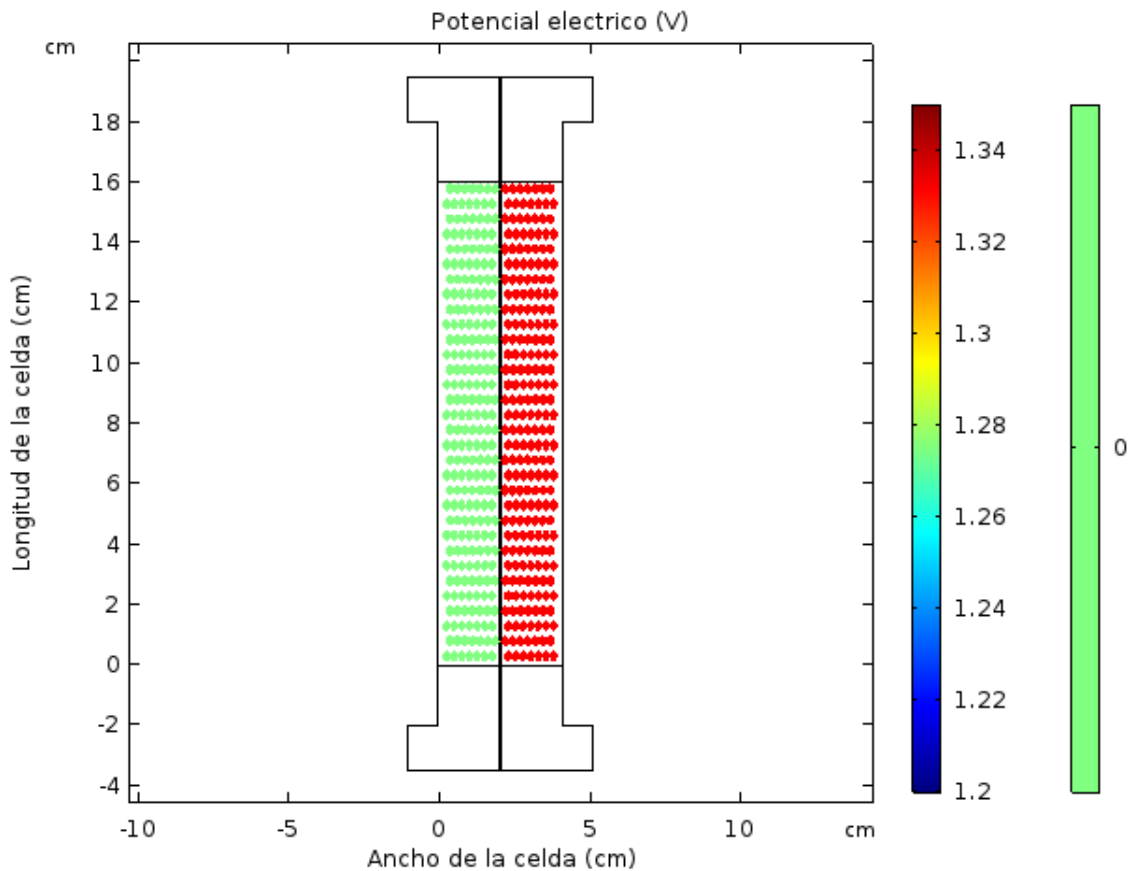


Figura 37. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

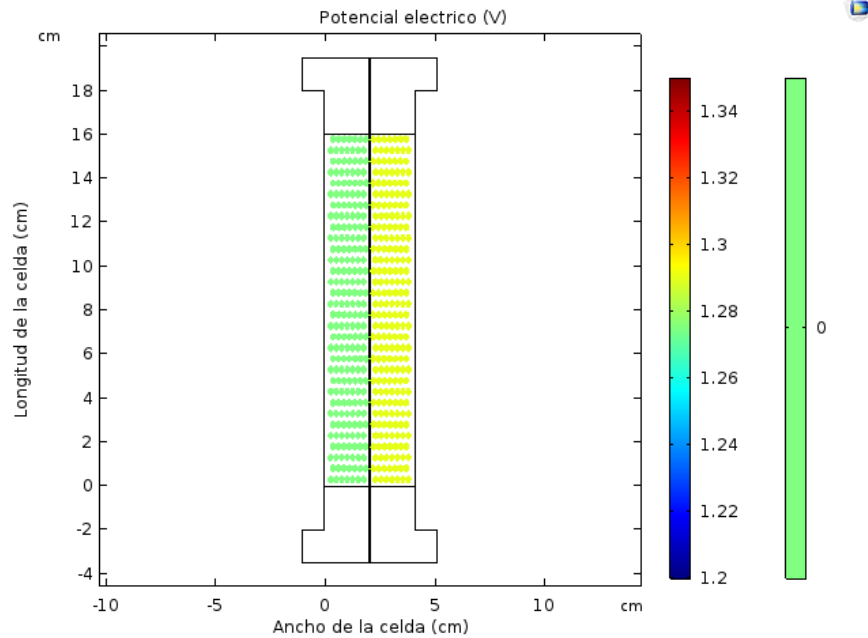


Figura 38. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

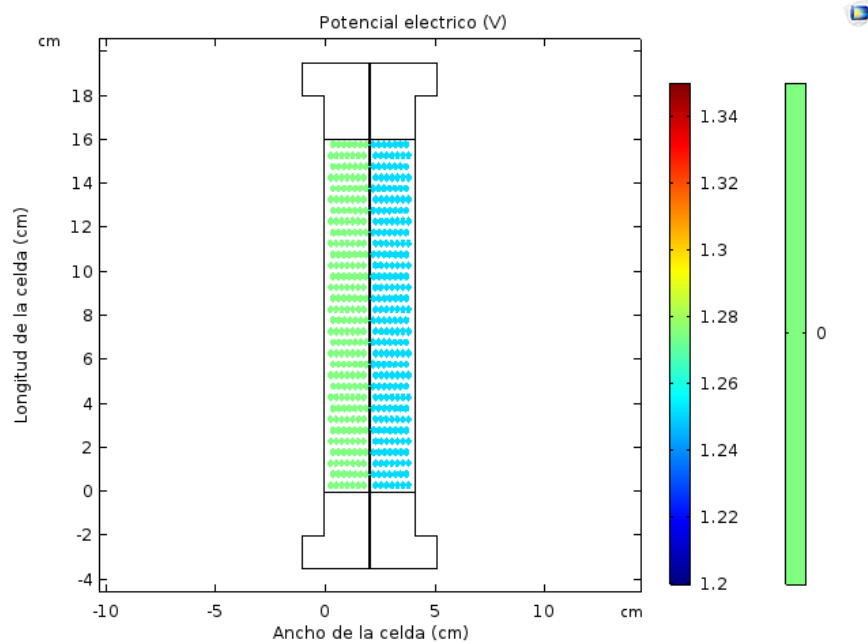


Figura 39. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

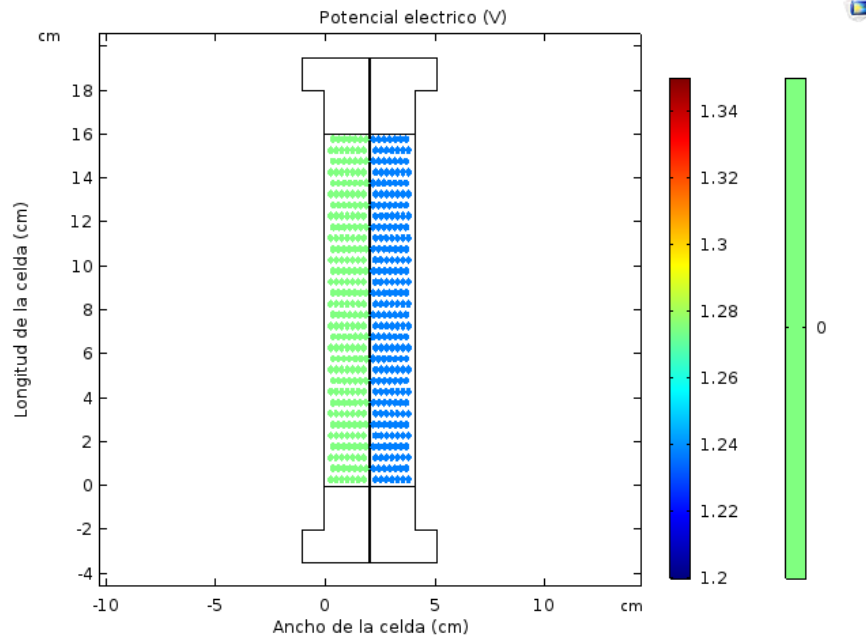


Figura 40. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

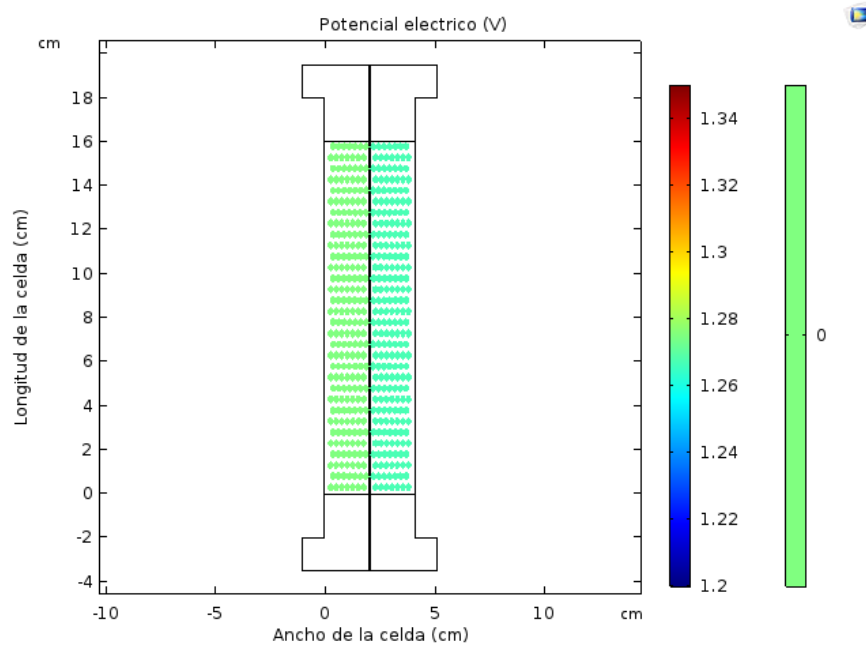


Figura 41. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics®*.

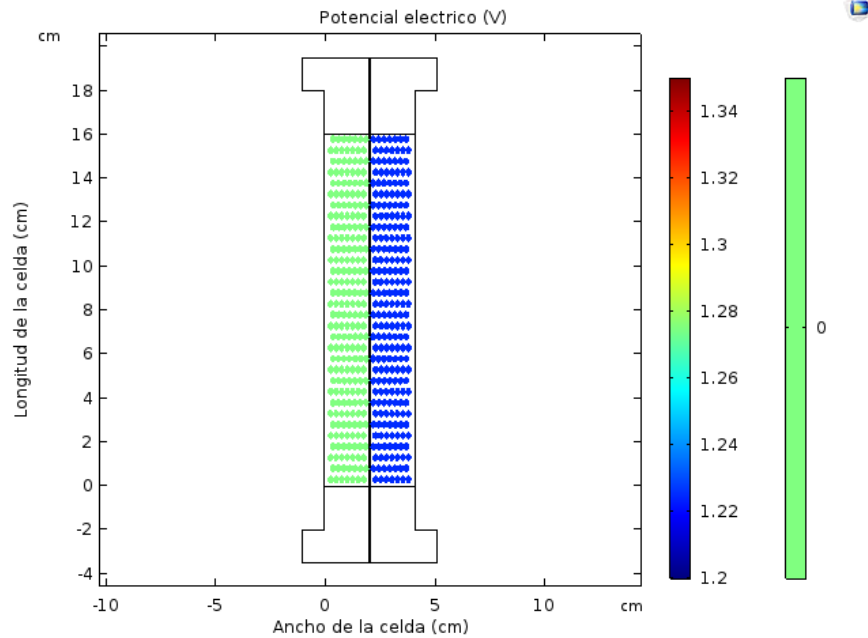


Figura 42. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

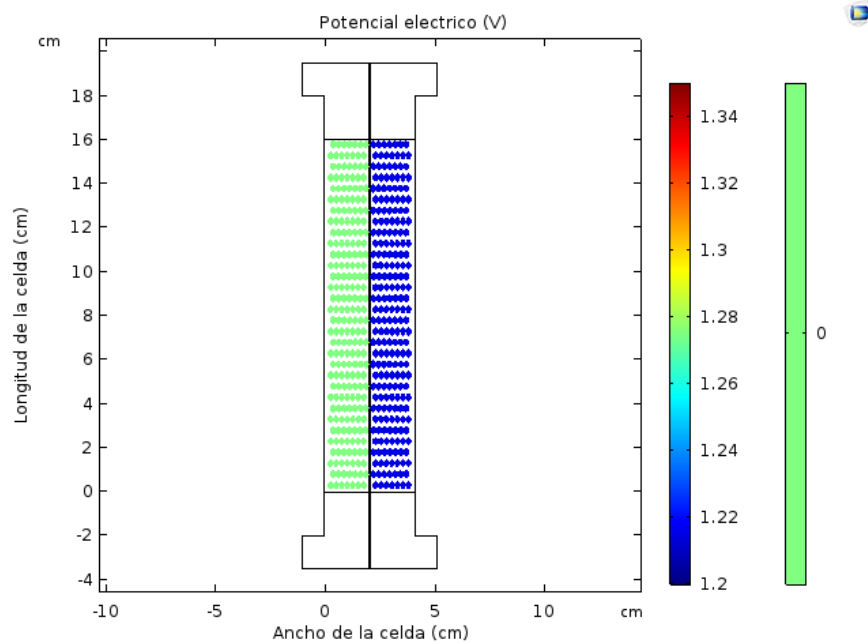


Figura 43. Distribución del potencial eléctrico de los electrodos en una batería de flujo REDOX a 0s, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

En la figura 44 se muestran los resultados del potencial eléctrico a través de los 300s de simulación. Se puede observar como a medida que se efectúa la descarga de la batería a densidad de corriente constante, el potencial eléctrico de la celda sufre un decaimiento debido a las reacciones que se generan en la celda y el

sobrepotencial necesario para que ocurran las reacciones en ambos compartimentos iónicos.

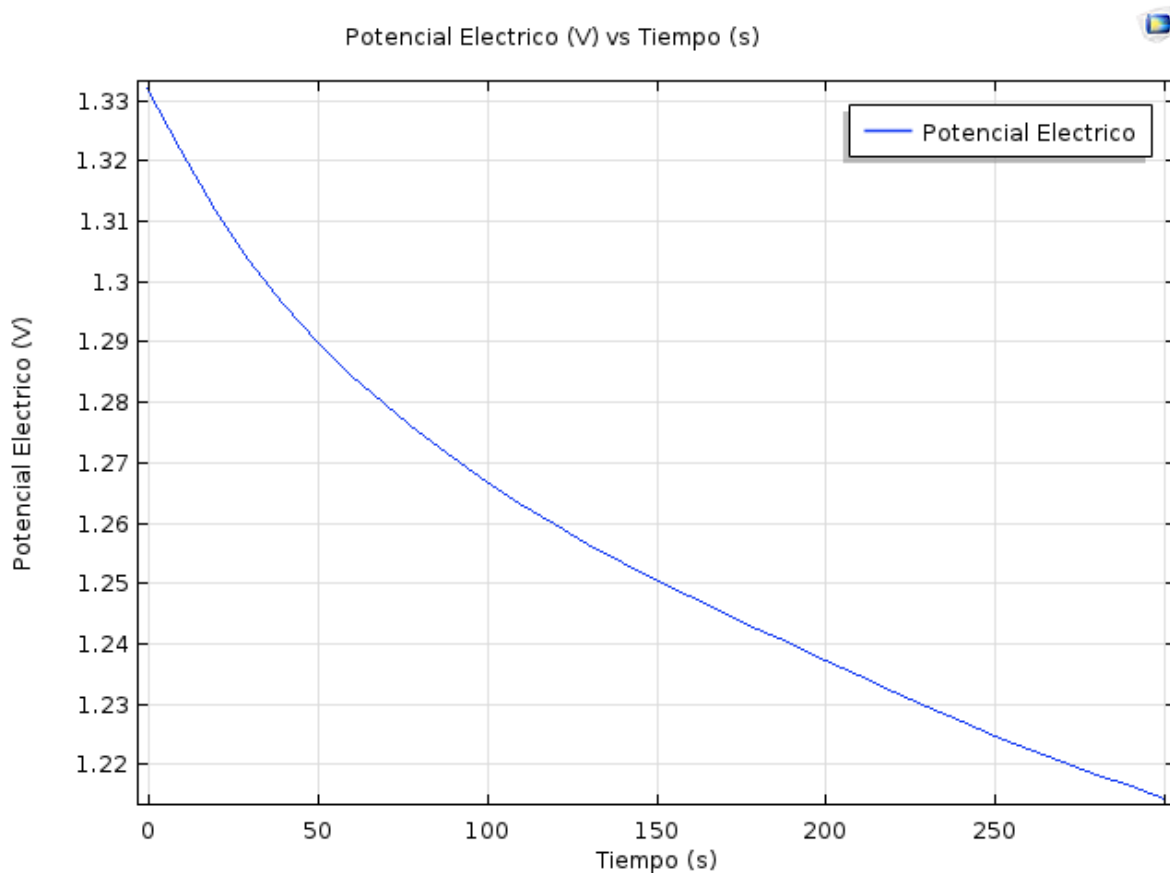


Figura 44. Perfil de potencial eléctrico de una batería de flujo REDOX, datos obtenidos de una simulación de una batería de flujo REDOX en *Comsol Multiphysics® 5.3a*

Conclusiones.

En el presente capítulo se presentó un modelo matemático para describir los fenómenos que ocurren en una batería de flujo REDOX de vanadio. El modelo matemático y las simulaciones presentadas son herramientas las cuales no ayudan a comprender y analizar los fenómenos de transferencia ocurridos en las reacciones anódicas y catódicas para el desempeño de la batería.

En el presente estudio se resuelve primero la hidrodinámica de la batería en estado estacionario y posteriormente, los resultados obtenidos se utilizan para resolver las

ecuaciones de transferencia de masa, distribución de corriente y potencial simultáneamente, facilitando la solución de las ecuaciones y reduciendo drásticamente el tiempo de simulación, permitiendo obtener datos de comportamiento del fluido, el transporte de masa de las especies y las distribución de corriente al interior de una rector electroquímico del tipo FM-01.

Los resultados obtenidos mediante la simulación de las ecuaciones de Navier-Stokes en régimen laminar muestran un perfil parabólico clásico de un flujo laminar completamente desarrollado, así como una constante en la velocidad debido a los electrodos internos, generando una excepción de canalamientos en las paredes alejadas a la membrana de intercambio.

En cuanto a la transferencia de masa, los gradientes de concentración observados para la batería de flujo REDOX, son consistentes con la hidrodinámica en el sentido de que la transferencia de masa es mayor en las zonas de mayor velocidad (bulk) que en las zonas estancadas. Una ventaja de tener un modelo matemático que represente los fenómenos de transferencia es que nos proporciona información que no puede ser medida directamente de la experimentación, tal es el caso de las contribuciones que se tienen en la transferencia de masa (difusión, migración y convección).

Así mismo el transporte de masa del ion H^+ es soportado directamente por la densidad de corriente en el electrolito, y su continuidad a través de toda la batería, así como la influencia que se observa debido a la migración en la pared cercana a membrana creando gradientes de concentración y motivando el flujo de iones necesarios para efectuar el transporte permeando la membrana.

Por otra parte, la presencia de las reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos se encuentra presente en la concentración de las especies a través de los 300 s, así como el sobrepotencial motivado por los potenciales tanto eléctrico, como del electrolito y el potencial de equilibrio de las concentraciones de las especies de vanadio.

También es importante recalcar la naturaleza de las membranas de intercambio iónico el cual es resistivo y una analogía a la ley de Ohm, presentando las gráficas de superficie y perfiles de potencial eléctrico motivado por la concentración en ambos lados de la membrana y su gradiente de concentración.

Referencias.

- BRETT, C. M. (1994). *ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods, and Applications*. New York: OXFORD.
- Castellanos Villa Moisés, N. D. (2019). *Diseño y Modelamiento de una Batería de Flujo REDOX*. Ciudad de México: UNAM.
- Chanyong Choi, H. N.-T. (2018). Understanding the redox reaction mechanism of vanadium electrolytes in all-vanadium redox flow batteries. *Energy Storage*, 7.
- Chunmei Yang, H. W. (2015). Titanium nitride as an electrocatalyst for V(II)/V(III) redox couples in all-vanadium redox. *Electrochimica Acta*, 7.
- Fogler, H. S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: PARSON Educación.
- Hirokazu Ishitobi, J. S. (2019). Visualized cell characteristics by a two-dimensional model of vanadium redox flow battery with interdigitated channel and thin active electrode. *Electrochimica Acta*, 10.
- Hong Sun, M. Y. (2018). Characteristics of charge/discharge and alternating current impedance in all-vanadium redox flow batteries. *Energy*, 9.
- Ki Jae Kim, M.-S. P.-J.-K. (2015). A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium flow batteries. *Materials Chemistry A*, 22.
- Meng-Yue Lu, W.-W. Y.-S.-M.-L. (2019). Performance improvement of a vanadium redox flow battery with asymmetric electrode designs. *Electrochimica Acta*, 17.
- Mingang Zhu, Q. W. (2017). Simulation of All-Vanadium Redox Flow Batteries based on COMSOL. *Chinese Control And Decisión Conference (CCDC)* (pág. 6). Hangzhou: IEEE.
- MURTOMÄKI, K. K. (2008). *Ionic Transport*. New York: OXFORD.
- Skyllas-Kazacos, M. (2016). Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox. *CHEMSUSCHEM*, 22.
- Wang, J. (2006). *ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY*. New Jersey: Wiley-VCH.

Chanyong Choi, H. N. (2019). Understanding the redox reaction mechanism of vanadium electrolytes in all-vanadium redox flow batteries. *ELSEVIER*, 7.

Coeuret, F. (1992). *Ingeniería Electroquímica*. España: Reverté. S.A.

Eligio P. Riveroa, *. M.-D.-R. (2015). Modelind the efect of non-ideal flow pattern on terriary current distribution in a filter press-type electrochemical reactor for copper recovery. *ELSEVIER*, 12.

H.Wendt, G. (1999). *Electrochemical Engineering*. Berlin: Springer.

Honeywell, D. (Enero de 2000). *Caltech*. Obtenido de caltech.edu:
<http://www.cds.caltech.edu>

Lower, S. K. (1994). *Electrochemistry*. Simmon Fraser University.