



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

“Clasificación de las baterías de flujo redox y sus aplicaciones  
tecnológicas”

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERIO QUÍMICO

PRESENTA:  
MANUEL ALEJANDRO LAGUNA URBAN

ASESORA: Dra. FRANCISCA ALICIA RODRÍGUEZ PÉREZ

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2022



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO  
Jefa del Departamento de Titulación  
de la FES Cuautitlán.

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

**Clasificación de las baterías de flujo redox y sus aplicaciones tecnológicas.**

Que presenta el pasante: **Manuel Alejandro Laguna Urban**  
Con número de cuenta: **310096098** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico.**

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

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 29 de Abril de 2022.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	M.A. Carlos Alberto Morales Rojas	
<b>VOCAL</b>	Q. Celestino Silva Escalona	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	I.Q. Paula Álvarez Fernández	
<b>2do. SUPLENTE</b>	MGAA. Ángel Raygoza Trejo	

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

MCVB/cga\*

## Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme abierto las puertas al conocimiento y por haberme permitido formarme en ella, a los diferentes docentes que me instruyeron durante mi formación académica hoy su esfuerzo se ve reflejado con mi egreso de la universidad.

Agradezco a mi abuelo Manuel porque sin su apoyo esto no hubiera posible también agradezco a mi abuela Rosalba por confiar por los valores y principios que me inculco este logro también es suyo.

Agradezco a Alitzel por darme animo durante todo el proceso y siempre impulsarme para seguir adelante.

Agradezco a mi familia por las palabras de aliento y por apoyarme en cada elección que hice durante mi vida como estudiante.

Agradezco a mi Asesora la Dra. Francisca Alicia por su ayuda paciencia y dedicación que tuvo para realizar este proyecto.

Y por último, pero no menos importante agradezco a Dios y a la vida por permitirme este logro gracias a todos por creer en mí.

Investigación realizada gracias al fondo sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética (292862), Desarrollo de Tecnologías de almacenamiento de energía de bajo costo: baterías de flujo celdas de combustible alcalinas.

Agradezco al Programa Cátedras de Investigación, CI2265

## Índice

• Introducción.....	1
• Abreviaturas .....	2
• Objetivo general .....	3
• Objetivos particulares .....	3
• Generalidades .....	4
• Capítulo 1 Almacenamiento de energía .....	5
1.1 Tipos de energía.....	5
1.1.1 Química .....	5
1.1.2 Eléctrica .....	5
1.1.3 Mecánica .....	6
1.1.4 Térmica .....	6
1.1.5 Nuclear .....	7
1.2 Tipos de almacenamiento de energía .....	7
1.2.1 Almacenamiento de energía mecánica.....	7
1.2.2 Almacenamiento de energía hidráulica bombeada, (PHES)....	7
1.2.3 Ventajas e inconvenientes .....	8
1.2.4 Almacenamiento de energía aire comprimido (CAES).....	9
1.2.5 Ventajas y desventajas .....	10
1.2.6 Almacenamiento de energía volante de inercia (FES).....	10
1.2.7 Ventajas y desventajas.....	11
1.3 Almacenamiento de energía en baterías .....	12
• Capítulo 2 Características y clasificación de las Baterías de Flujo Redox (RFB).....	14
2.1 Características de una RFB.....	14
2.2 Componentes de las RFB.....	16
2.3 Capacidad en las RFB.....	21
2.4 Retos del diseño.....	22
2.5 Principios críticos del transporte en las RFB acuosas .....	23

2.5.1 En el electrodo.....	23
2.6 Transporte de especies activas en los electrodos.....	24
2.6.1 Efecto en los electrodos .....	24
2.6.2 Efecto de las condiciones de almacenamiento .....	25
2.7 Principios y configuración de las RFB no acuosas y comparación con las RFB acuosas .....	25
2.7.1 Membranas para RFB no acuosas .....	29
2.7.2 Membranas para su posible aplicación en RFB no acuosas .....	29
2.8 Clasificación de los sistemas Redox.....	30
2.8.1 Sistema Redox de complejos de rutenio.....	31
2.8.2 Sistema Redox de complejos de cromo.....	35
2.8.3 Sistema Redox de complejos de manganeso.....	39
2.8.4 Sistema Redox de complejos de cobalto .....	42
2.8.5 Sistema Redox de complejos de uranio.....	47
2.8.6 Sistema Redox de Zn- Ce.....	49
2.8.7 Sistema Redox Fe-Cr.....	52
2.8.8 Sistema Redox Br- Polisulfuro .....	54
2.9 Baterías Híbridas de flujo redox .....	55
2.9.1 Sistema Zinc- Bromo.....	55
2.9.2 Sistema plomo ácido.....	58
2.10 Selección de electrolitos.....	60
• Capítulo 3 Clasificación de las baterías de flujo Redox con vanadio .....	62
3.1 Sistema de baterías redox vanadio / vanadio (VRB).....	62
3.1.1 Funcionamiento .....	64
3.1.2 Influencia de los electrolitos en el rendimiento de la VRB.....	65

3.1.3 Solubilidad y estabilidad de la VRB.....	66
3.1.4 Conducción iónica .....	68
3.1.5 Reacción en el electrodo .....	68
3.2 Sistema de baterías Redox vanadio / bromo.....	70
3.3 Sistema de baterías Redox de complejos de vanadio.....	72
• Capítulo 4 Aplicaciones “tecnológicas” de las RFB.....	74
4.1 Sistema de nivelación de carga.....	76
4.2 Aplicación de las RFB en los sistemas de compensación de caída de tensión instantánea .....	79
4.3 Aplicación de las baterías RFB en combinación con la generación de energía eólica .....	80
4.4 Desarrollo a nivel industrial de las celdas de vanadio .....	81
4.5 Desarrollo a nivel industrial de las celdas de Zn-Br .....	82
4.6 Principal competencia de las celdas de flujo redox .....	83
4.7 Grafeno .....	85
• Conclusiones .....	87
• Bibliografía .....	89

## Introducción

En esta tesis se lleva a cabo una investigación documental con el objetivo de obtener y mostrar una idea general sobre los distintos tipos de celdas de flujo redox. De igual manera, se especifican aspectos referentes a su funcionamiento, aplicaciones y líneas futuras de desarrollo.

Esto derivado del creciente consumo de energía en todo el mundo, y la problemática que existe con el cambio climático se deben desarrollar nuevas formas de generar energía limpia y con ello nuevas formas de almacenamiento que sean más eficientes y amigables con el medio ambiente en donde, las celdas de flujo redox son una alternativa para dar solución a este problema.

En el capítulo 1 se hablará de las diferentes formas de energía y con ello los diferentes tipos de almacenamiento de energía que existen y una breve introducción a la forma de almacenamiento en baterías.

En el capítulo 2 se desarrollará de manera extensa el tema de las baterías de flujo redox abarcando desde su funcionamiento, componentes principales, como lo son los electrodos, tipos de electrolitos y tipos de membranas de igual manera se describirán las principales baterías de flujo redox que existen y su clasificación en acuosas y no acuosas (orgánicas). Se describen sus ventajas, como las reacciones completamente reversibles lo que permite que la misma funcione como convertidor de electricidad en energía química y viceversa lo que también lleva a que estas tengan una larga vida útil, ya que funcionan cambiando la valencia de los metales sin consumirlos.

El capítulo 3 se describirá las celdas de flujo redox de vanadio y sus diferentes clasificaciones en donde se explicará su funcionamiento y sus características únicas y altamente competitivas en comparación con las soluciones de baterías alternativas y por lo cual ha alcanzado un auge comercial a partir de la década de 1980.

En el capítulo 4 se explicará algunas aplicaciones de las baterías de flujo redox entre ellas la nivelación en sistemas de carga y el almacenamiento de grandes cantidades de energía obtenida de manera sustentable por último se tocará brevemente el tema de su principal competencia existente en el mercado mundial como lo son las celdas de hidrógeno.



## Abreviaturas

AEM: Membrana de intercambio aniónico

CAES: Almacenamiento de energía de aire comprimido

CEM: Membrana de intercambio catiónico

DFT: Teoría funcionales de la densidad

EODV: Velocidad estándar específica de descarga

FES: Almacenamiento de volante de inercia

IEM: Membrana de intercambio iónico

OCP: Potencial de circuito abierto

PHES: Almacenamiento de energía hidroeléctrica bombeada

RFB: Batería de flujo redox

RHE: Electrodo de hidrógeno reversible

SOC: Estado de carga

SHE: Electrodo estándar de hidrógeno

VRB: Batería de flujo redox de vanadio/vanadio

ZBB: Batería de flujo redox de zinc-bromo

## Objetivo General

Llevar a cabo una investigación detallada sobre el funcionamiento de las baterías de flujo redox y sus aplicaciones tecnológicas, con ello, contribuir a futuras investigaciones sobre el tema debido al crecimiento de las tecnologías amigables con el medio ambiente.

## Objetivos particulares

- Describir las nuevas tecnologías de almacenamiento de energía existentes y en proceso de investigación.
- Especificar las características de una celda de flujo redox, así como las ventajas y desventajas que tienen.
- Explicar la clasificación de los diferentes tipos de sistemas que pueden estar presentes en una celda tipo redox.
- Investigar y redactar los avances tecnológicos que han tenido las baterías de flujo redox.

## Generalidades

La necesidad de sistemas de almacenamiento de energía conectados a la red aumentará en todo el mundo en el futuro próximo, debido a la expansión de las fuentes de energía renovables intermitentes y la inherente solicitud de servicios de calidad y gestión de energía. Los sistemas de almacenamiento electroquímico serán la solución preferida en muchas aplicaciones debido a su flexibilidad de localización, eficiencia, escalabilidad y otras características atractivas, entre ellas las baterías de flujo redox (RFB, por sus siglas en inglés) presentan un potencial muy alto por varias razones [1].

Durante más de doscientos años, el rápido desarrollo de las sociedades industriales ha dependido de la explotación de enormes reservas de energía fósil de bajo costo. Los recursos formados durante cientos de millones de años se han quemado en un tiempo relativamente corto, con un impacto medioambiental sustancial. Hoy en día, la demanda de energía eléctrica supera los 20,103 TWh/año y está creciendo a una tasa de alrededor del 3 % anual [1].

La energía eléctrica se produce principalmente con grandes combustibles fósiles (aproximadamente 2/3 de total), centrales nucleares e hidroeléctricas. A largo plazo, esta opción parece insostenible. La creciente demanda de energía, en particular de los grandes países recientemente industrializados, y la creciente atención a los problemas ambientales exigen no sólo el uso óptimo de las fuentes convencionales, sino también su sustitución gradual por fuentes más amigables con el medio ambiente [1]. Esas políticas, durante décadas por los científicos, se han incorporado finalmente en los programas de financiación de las administraciones centrales de todos los países industrializados. Las fuentes renovables, excepto la energía hidroeléctrica, actualmente proporcionan el 4 % de la producción de electricidad principalmente a partir de energía eólica y solar [1].

En el actual escenario de transición energética, es necesario contar con baterías eficientes, seguras y asequibles como tecnología clave para facilitar los objetivos ambiciosos establecidos por la Comisión Europea en el recientemente lanzado el Green Deal. El florecimiento de las energías renovables, en un intento de hacer frente al cambio climático, requiere el almacenamiento electroquímico estacionario para la integración efectiva de la energía eléctrica generada de forma sostenible [2].

Las RFB han surgido como candidatas relevantes para abordar la energía sostenible. Su capacidad única de desacoplar la potencia y la energía en función de su arquitectura particular se traduce en ventajas como diseño y funcionamiento modular flexible, excelente escalabilidad, moderados costos de mantenimiento y ciclos de larga duración. Así, el sistema consta de tres componentes principales: tanques de almacenamiento de energía, pila de celdas y el sistema de flujo [2].

## Capítulo 1 Almacenamiento de energía

Se puede clasificar la energía en dos tipos, energía de transición y energía de almacenamiento. La energía de transición es energía en movimiento (energía cinética), y como tal puede moverse a través de los límites del sistema. Por otro lado, la energía almacenada (energía potencial), se encuentra presente en formas de masa, posición en un campo forzado, etcétera. Estas formas almacenadas generalmente se pueden convertir fácilmente en alguna forma de energía de transición.

No existe una clasificación aceptada de energía, uno puede dividir las diferentes formas de energía en seis principales grupos y clasificarlas como energía mecánica, energía eléctrica, energía electromagnética, energía química, energía nuclear y energía térmica. Se puede convertir de una forma a otra, pero de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, no puede ser creada o destruida dentro del entorno considerado en el universo. Sin embargo, no todas las formas de energías son de la misma calidad. La energía mecánica, energía eléctrica y la energía proveniente de combustibles fósiles son de alta calidad y pueden ser fácilmente convertidas de una forma a otra. Por otro lado, la energía térmica de bajas temperaturas es considerada de baja calidad [3].

### 1.1 Tipos de energía

#### 1.1.1 Química

La energía química es energía que se libera como resultado de interacciones en las que dos o más átomos y/o moléculas se combinan para producir un compuesto químico más estable. La energía química existe solo como una forma de energía almacenada. Su valor depende del poder calorífico y de la cantidad de combustible en masa o volumen según sea la naturaleza de éste [3].

#### 1.1.2 Eléctrica

La energía eléctrica es esa clase de energía asociada con el flujo o acumulación de cargas. El flujo de cargas es la forma de transición de esta energía. La energía eléctrica puede almacenarse como un campo electrostático o como energía de campo inductivo (energía de campo electromagnético), es la energía asociada con el campo magnético establecido por el flujo de cargas a través de una bobina de inducción [3].

### 1.1.3 Mecánica

La energía mecánica se define como energía que puede ser utilizada para mover un objeto. La forma de transición de la energía mecánica es llamada trabajo. La energía mecánica se puede almacenar como energía potencial o como energía cinética. La energía mecánica de un cuerpo es la suma de su energía potencial y energía cinética:

$$E = E_c + E_p \dots\dots\dots(1)$$

E= energía mecánica

E<sub>c</sub>=energía cinética

E<sub>p</sub>= energía potencial

La energía cinética está relacionada al movimiento que tienen los cuerpos, la capacidad de producir trabajo depende de la masa de los cuerpos y de su velocidad, según la ecuación:

$$E_c = 1/2 m * v^2 \dots\dots\dots (2)$$

E<sub>c</sub>= energía cinética

m= masa

v=Velocidad

La energía potencial es la capacidad que tiene los cuerpos de producir trabajo en función de la posición que ocupan [3]:

$$E_p = pmh \dots\dots\dots(3)$$

E<sub>p</sub>= energía potencial

m=masa

g= gravedad

h=altura

### 1.1.4 Térmica

Esta energía está asociada con la vibración atómica y molecular. La energía térmica es una forma de energía básica en que todas las otras formas de energía pueden ser convertidas completamente, pero la conversión de energía térmica en otras formas está severamente limitada por la segunda ley de la termodinámica, ya que la forma de transición de la energía térmica es el calor. Este tipo de energía se puede almacenar en casi cualquier medio, ya sea como calor sensible o calor latente [3].

### 1.1.5 Nuclear

La energía nuclear es otra forma de energía que existe solo como energía almacenada, que se libera como resultado de interacciones de partículas con o dentro del núcleo atómico. Hay tres tipos generales de reacciones nucleares, incluida la descomposición radiactiva, la fisión y la fusión [3].

## 1.2 Tipos de almacenamiento de energía

### 1.2.1 Almacenamiento de energía mecánica

Hay dos tipos básicos de almacenamiento de energía que resultan de la aplicación de fuerzas sobre los sistemas de materiales. Uno de estos implica cambios en la energía potencial, y el otro implica cambios en el movimiento de la masa, por lo tanto se habla de energía cinética.

Tres tipos principales de tecnología representan a los sistemas mecánicos de almacenamiento de energía [1]:

1. Las centrales hidráulicas de bombeo almacenan energía potencial en una masa de agua situada a una cierta altitud, o lugar de almacenamiento, con respecto a otro lugar situado a menor altura. Este tipo de almacenamiento de energía se conoce con las siglas PHES (*pumped hydro energy storage*).
2. Las centrales de almacenamiento de energía por aire comprimido (aire sin costo a causa de su disponibilidad) almacenan la energía interna asociada al aumento de presión de un gas. Este tipo de almacenamiento de energía se conoce con las siglas CAES (*compressed air energy storage*).
3. En un volante de inercia, conocido internacionalmente como *flywheel*, se almacena energía cinética de rotación, que acumula una masa que gira sobre un eje (como si fuera una peonza).

### 1.2.2 Almacenamiento de energía hidroeléctrica bombeada, (PHES)

Las tecnologías de almacenamiento masivo de energía son reconocidas como un factor clave para la conversión y distribución sostenible de la energía. Una de las opciones más fiables y tecnológicamente sólidas para el almacenamiento masivo, en la actualidad, son el almacenamiento de energía hidráulica por bombeo (PHES). El desarrollo de nuevas PHES se ha visto limitado por las incertidumbres del mercado, la competencia con las centrales de gas de carga máxima (en un periodo de precios del gas natural relativamente bajos) [4].

Sin embargo, el almacenamiento de energía hidráulica por bombeo es, con mucho, el más explotado en la actualidad (127 GW de la capacidad total de almacenamiento

mundial de 128 GW). Las plantas (PHES) funcionan de manera eficiente cuando superan los 20 MW y los 50 MWh y la potencia máxima alcanza los 3 GW en la actualidad. Sin embargo, no pueden responder a la rápida demanda de energía, y son adecuados para servicios de alta potencia a largo plazo, especialmente para la gestión de energía a continuación se observa un diagrama de un sistema de almacenamiento de energía PHES en donde se observan sus principales componentes [1].

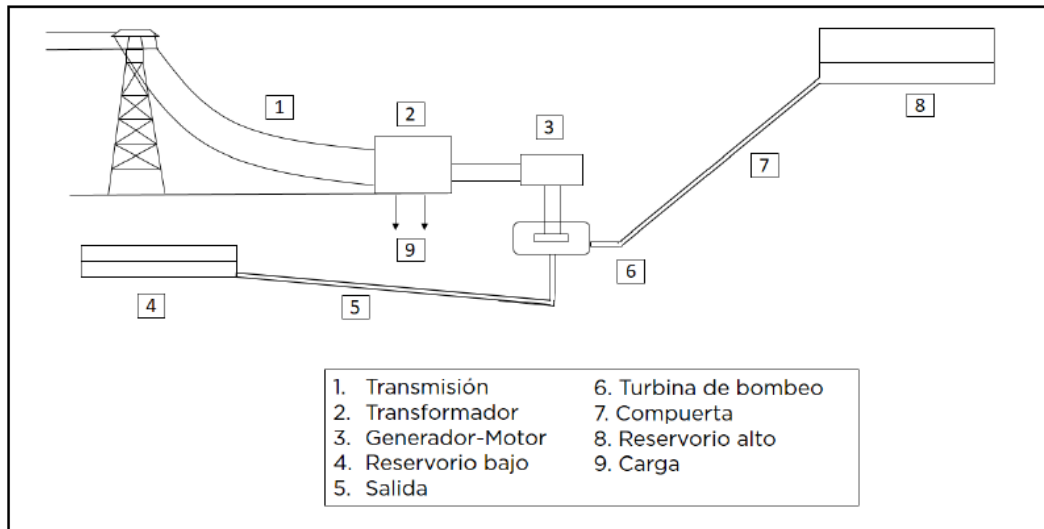


Figura 1 Almacenamiento de energía por bombeo hidráulico [3].

### 1.2.3 Ventajas e inconvenientes

La principal ventaja de esta tecnología es su madurez. Prácticamente más del 99 % de la energía es almacenada hoy con base en esta tecnología, y ello está permitiendo a las compañías eléctricas y a los entes gestores de redes eléctricas abordar la calidad de red y la introducción de nuevas fuentes de energía. Asimismo, ofrece interesantes perspectivas para la estandarización de sistemas híbridos combinando centrales de bombeo con plantas de energías eólica y fotovoltaica. También permite utilizar sistemas hidráulicos ya existentes, presenta un alto grado de aceptación social, a diferencia de otras tecnologías mucho menos conocidas y extendidas. A pesar de su alto nivel de inversión inicial, su larga vida útil permite estimar unos muy bajos costos por kWh generados [3].

Sus inconvenientes se encuentran en:

- Las restricciones impuestas por las limitaciones geográficas, ya que se necesitan terrenos adecuados, con una diferencia de altura significativa entre

los dos embalses y con capacidad para almacenar una gran cantidad de agua.

- Las limitaciones impuestas por las turbinas reversibles, que no satisfacen todos los requerimientos de estabilidad en la zona de operación entre los dos modos, así como por la falta de flexibilidad en las condiciones de trabajo de las mismas. Actualmente, no permiten bajos regímenes de funcionamiento debido a su alta sensibilidad al nivel hidráulico.
- Las limitaciones impuestas por los tiempos de arranque y de transición entre regímenes de funcionamiento.
- Al igual que ocurre con otras tecnologías de almacenamiento, no hay todavía desarrollados ni modelos de negocio ni normas de regulación para simulaciones a diferentes plazos temporales ni a diferentes escenarios.
- El impacto ambiental es otra de las preocupaciones que condicionan los diferentes proyectos [3].

#### 1.2.4 Almacenamiento de energía de aire comprimido, (CAES)

El otro concepto básico de almacenamiento a gran escala es el almacenamiento de energía por aire comprimido (CAES).

Este sistema es una central eléctrica de turbina de gas que consume menos del 40 % del gas utilizado en una turbina de gas de ciclo combinado y un 60 % menos que una turbina de gas para producir la misma cantidad de energía eléctrica. Esto se consigue mezclando el aire comprimido con el combustible de entrada a la turbina. Al comprimir aire durante los periodos valle, cuando los precios de la energía son muy bajos, la producción de la planta puede producir electricidad durante los periodos punta a un costo inferior al de las turbinas de gas convencionales [5].

Para que el concepto de CAES funcione, hay que situar las plantas cerca de las formaciones geológicas subterráneas apropiadas como minas, cavernas de sal o pozos de gas depurados. La primera planta comercial de CAES fue una unidad de 290 MW construida en Huhndorf, Alemania, en 1978 y la segunda planta comercial fue una unidad de 110 MW en McIntosh, AL, en 1991. Estas unidades son plantas de acción rápida y normalmente pueden estar en servicio en 15 minutos cuando se solicita energía. Las plantas más nuevas que se están diseñando actualmente se basan en un enfoque de sistema simple utilizando tecnología avanzada de turbinas. Tanto los sistemas hidroeléctricos de bombeo y los sistemas CAES serán fundamentales para la creciente demanda de almacenamiento en las redes eléctricas [5].



### 1.2.5 Ventajas y desventajas

A pesar de estar poco implementada, es una tecnología relativamente madura y simple en sus componentes y podría estar, a diferencia de otras tecnologías, de forma rápida en el mercado. Al mismo tiempo, ofrece variantes muy atractivas para consolidar sistemas con eficiencias de ciclo en el orden del 75 % de acuerdo con las nuevas versiones de la tecnología, si bien los sistemas actuales solo presentan un escaso 50 % en su ciclo. Sin embargo, su principal activador, las granjas eólicas y fotovoltaicas ubicadas en lugares donde el almacenamiento de bombeo hidráulico no sería probablemente la primera opción, no tiene todavía los incentivos suficientes para incorporar el precio del almacenamiento en sus costos [3].

### 1.2.6 Almacenamiento de energía volante de inercia (FES)

El volante de inercia es un dispositivo mecánico innovador que existe desde hace cientos de años como vector energético. Con los avances en tecnología de materiales, han ido apareciendo volantes de inercia más modernos que los iniciales, desarrollados en el siglo XIX después de la invención de la máquina de vapor. En aquellos tiempos, los volantes de inercia eran simplemente discos de acero. Finalmente, los inventores y diseñadores han desarrollado los *super flywheels*, por su nombre en inglés, dotados de una densidad de energía mucho mayor y con riesgos muy reducidos para la seguridad en caso de fallo del sistema [5].

El contenido de energía de un sistema mecánico rotativo está dado por:

$$E=1/2I\omega^2 \dots\dots\dots(4)$$

Dónde: I = Momento de inercia

w= Velocidad angular

El momento de inercia está determinado por la masa y el tamaño del volante, y se define como:

$$I=\int x^2 \dots\dots\dots(5)$$

Donde x es la distancia desde el eje de rotación a la masa diferencial  $dmx$ . Esto nos deja considerar un volante de radio  $r$ , en el que la masa se concentra en el borde. La solución de la integral será simple ya que  $x = r =$  constante:

$$I=x^2\int dm x=mr^2 \dots\dots(7)$$

Y

$$E=1/2r^2m\omega^2 \dots\dots(8)$$

La última ecuación muestra que la energía almacenada depende de la masa total del volante a la primera potencia y la velocidad angular (el número de revoluciones por unidad de tiempo) a la segunda potencia. Esto significa que con el fin de obtener un elevado almacenamiento de energía, una alta velocidad angular es mucho más importante que la masa total del *flywheel* [3].

Con las ventajas obtenidas con los nuevos materiales es factible reducir pérdidas. Solo las pequeñas pérdidas del motor y los rozamientos producirán una leve disminución de la energía almacenada. Los volantes de inercia pueden ser divididos en dos grupos:

- Sistemas de rotor metálico convencional de baja velocidad (alrededor de 5000 rpm). Se usan habitualmente para almacenamiento de energía de corta a media duración (de segundos a unos pocos minutos) [3].
- Sistemas de composito metálico de alta velocidad (10.000-50.000 rpm). Está enfocado hacia este tipo de sistemas, que pueden ofrecer potencias de entre 100 y 250 kW, con capacidades de almacenamiento de entre 3 y 25 kWh [3].

El rotor de inercia es el componente central del sistema de almacenamiento basado en esta tecnología. Los volantes de inercia, también llamados rotores, pueden variar en forma, tamaño y composición de sus materiales. Un modo de caracterizar su forma depende de su geometría, y por tanto de su momento de inercia. En la mayor parte de volantes de inercia se requiere de una cobertura exterior para mantener el vacío y ofrecer una barrera protectora del contacto con el disco y también contra un posible fallo [3].

### 1.2.7 Ventajas y desventajas

Los volantes de inercia presentan numerosas ventajas que hay que centrar y focalizar principalmente en sus características de potencia/energía [3]:

- No contienen sustancias tóxicas como las baterías.
- Elevada densidad de potencia y de energía.
- Muy rápida capacidad de respuesta.
- Poco mantenimiento y esperanza de vida de 20 años (más de 100 000 ciclos).
- Elevada eficiencia de energía (alrededor del 85 %).

Los volantes de inercia también presentan desventajas, destacando entre ellas [1]:

- Elevado costo inicial del dispositivo, de 3 000 €/kWh. En los próximos años será preciso hacer decrecer al menos un factor 4 ó 6 para asegurar su participación en el mercado energético como elemento complementario al almacenamiento a gran escala.
- Utilización de equipamiento pesado para asegurar su correcto funcionamiento [3].

### 1.3 Almacenamiento de energía en baterías

Se trata de todos los tipos de baterías que se tienen produciendo comercialmente en la actualidad. Pero se inicia con una teoría básica detrás de la operación en las baterías. En la cual se tratan los efectos de factores tales como el acoplamiento de materiales, composición del electrolito concentración y funcionamiento de la batería y también se discute en igual detalle factores tales como el efecto de la variación de carga y descarga con la capacidad de las baterías [6].

Donde sus dos máximos exponentes son:

- Baterías de litio
- Baterías de flujo redox

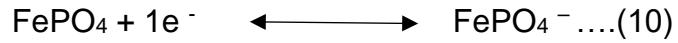
#### Baterías de litio

En los últimos años se han estudiado y comercializado baterías de ion litio, las cuales producen un flujo de electrones mediante la oxidación del litio presente en el ánodo, que a la vez produce la reducción del material del que está hecho el cátodo; el cátodo puede estar hecho de ferrofosfato de litio ( $\text{LiFePO}_4$ ). El proceso es reversible, ya que es posible volver a reducir el litio si se le proporciona energía similar a la que produce (aproximadamente 3.2 V), en este proceso se dice que la batería se “carga”, pues se puede considerar que las especies volvieron a su estado inicial, lo que permite utilizarlas varias veces más, hasta que eventualmente, los iones de litio no se pueden reducir más veces [7].

Reacción presente en el ánodo



Reacción presente en el cátodo



Cuando este tipo de baterías se descarga, los iones  $\text{Li}^+$ , migran hacia la red del  $\text{LiFePO}_4$ , acomodándose en los espacios con vacancias de litio y en algunos intersticios, de la superficie del material. Cuando estas baterías se cargan, se suministra energía que genera una diferencia de potencial tal que los iones  $\text{Li}^+$  que se habían depositado en la superficie del cátodo se reducen y migran de vuelta al ánodo. El proceso descrito anteriormente, no se produce siempre con un 100 % de efectividad, es por eso que llega un momento en que ya no ocurre más y la batería no se puede seguir recargando [7].

El funcionamiento de las baterías de flujo redox se explica en el siguiente capítulo.

## **Capítulo 2. Características y clasificación de las Baterías de Flujo Redox (RFB).**

Las RFB han surgido como candidatas relevantes para abordar la generación de energía sostenible. Su capacidad única para desacoplar la potencia y la energía, basada en su particular arquitectura, se traduce en ventajas como diseño y funcionamiento modular flexible, excelente escalabilidad, costos de mantenimiento moderados y ciclo de vida largo. Estos tipos de sistemas consta de tres componentes principales: tanques de almacenamiento de energía, pila de celdas y el sistema de flujo. En ellas el almacenamiento de energía procede de la siguiente manera:

- 1) Las especies activas están contenidas en los depósitos como una solución con una determinada densidad energética [2].
- 2) La solución, definida como electrolito, se bombea a la pila, donde tiene lugar la conversión electroquímica, y se recoge de nuevo en los tanques. El tamaño de la pila define la potencia del sistema, mientras que la cantidad de electrolito almacenado en los depósitos determina la energía total [2].

### **2.1 Características de una RFB**

Las baterías de RFB tienen las siguientes características y pueden utilizarse en diversas aplicaciones.

- 1- El principio de reacción de la batería es simplemente el cambio de valencia de los iones metálicos en el electrolito, realizando ciclos de carga/descarga [8].
- 2- La sección de salida (celdas) y la sección de capacidad (depósitos) son independientes entre sí y pueden diseñarse de forma óptima según las necesidades de la aplicación [8].
- 3- El mantenimiento es fácil, principalmente porque se suministra el mismo electrolito a las celdas individuales y, por tanto, no es necesario controlar el estado de carga (SOC) de cada celda, y porque el calor puede controlarse fácilmente en función del electrolito que fluye. Como el SOC puede controlarse fácilmente midiendo el potencial del electrolito, el SOC puede controlarse continuamente durante el funcionamiento [8].

- 4- El electrolito se almacena en los depósitos positivo y negativo por separado, de modo que no se produce ninguna autodescarga durante la espera y la parada, excepto en la sección de la celda [8].
- 5- Las RFB son útiles para absorber fluctuaciones de salida irregulares y de ciclo corto, como en la generación de energía natural, porque tienen la característica de responder instantáneamente en un orden de milisegundos y pueden cargarse y descargarse a una tasa de salida unas cuantas veces mayor que la capacidad nominal diseñada durante un corto período de tiempo [8].
- 6- El electrolito es respetuoso con el medio ambiente, ya que apenas cambia durante el funcionamiento normal de los iones, y puede ser utilizado de forma prácticamente permanente y reutilizarse [8].
- 7- Tiempo de respuesta rápido para ejecutar eficazmente las tareas de calidad de la energía, los tiempos de respuesta rápidos son esenciales para mitigar las caídas de tensión que se producen durante la generación de energía. La capacidad de descarga rápida abre opciones, haciendo que el tipo de almacenamiento de energía sea más versátil y pertinente para más aplicaciones [9].
- 8- Bajo costo: El costo de una técnica de almacenamiento suele estar relacionado con la madurez técnica. Cuantos más fabricantes produzcan el producto/componentes, más competitivo será el mercado y menor será el costo. Es prioritario que las técnicas de almacenamiento de energía sean baratas para abaratar el costo de las iniciativas de energías renovables en un mercado en el que la producción de energía no renovable es más barata [9].

En la figura número 2 se representa un esquema donde se pueden observar los componentes básicos que cualquier celda de flujo redox debe tener

1	Bombas
2	Ánodo
3	Cátodo

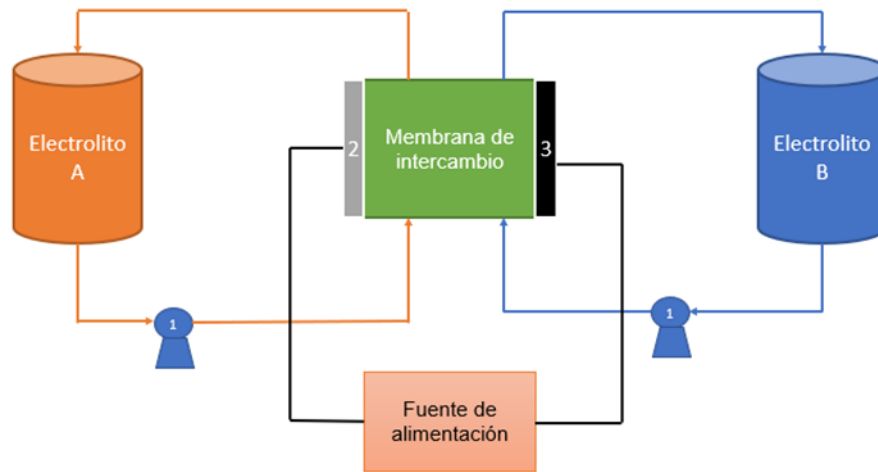


Figura 2: Esquema básico de una celda de flujo redox [12].

## 2.2 Componentes de las RFB

**Electrodos:** son los conductores que se utilizan para mantener en contacto el sistema de medida con el electrolito. Se clasifican en dos tipos, ánodo y cátodo [10].

**Ánodo:** electrodo en el cual tiene lugar una reacción de oxidación. En una celda electroquímica el ánodo está a un potencial positivo respecto al cátodo, por lo que se dirigen hacia él los electrones y los iones negativos. En una pila es el polo negativo [10].

**Cátodo:** electrodo en el cual tiene lugar una reacción de reducción. En una celda electroquímica el cátodo está a un potencial negativo respecto al ánodo por lo que se dirigen hacia él los iones positivos. En una pila es el polo positivo [10].

**Electrólito:** sistema químico capaz de conducir la corriente eléctrica [10].

**Membranas:**

Cuando una membrana consiste en una película que contiene grupos cargados, ésta se denomina de intercambio iónico. Existen numerosos materiales resinosos o poliméricos utilizados en la elaboración de dichas membranas, así como distintos grupos funcionales que proveen propiedades de intercambio iónico. Sin embargo,

el principio fundamental es el mismo: la membrana de intercambio iónico consta de una estructura porosa (generalmente, cadenas de polímeros entrelazadas) que contiene cargas fijas, neutralizadas con cargas opuestas móviles. La función de las cargas fijas es repeler iones de carga similar mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta.

Las membranas de intercambio iónico presentan una serie de componentes básicos:

- Base polimérica: son cadenas poliméricas largas de carácter hidrófobo que le otorgan la resistencia mecánica a la membrana y a las cuales están acopladas las cargas fijas [11].
- Cargas fijas: son responsables de la selectividad de la membrana. El transporte a través de la membrana tendrá lugar de acuerdo con la afinidad que presentan las cargas fijas con los iones en la disolución [11].
- Contraiones: son especies móviles de signo contrario a las cargas fijas, que se encuentran equilibrándolas y que serán intercambiadas con otros contraiones presentes en la disolución en contacto la membrana [11].

Existen numerosas clasificaciones de las membranas de intercambio iónico. Las principales son en función de las cargas fijas que presentan y de su grado de heterogeneidad. En función de las cargas fijas existen principalmente dos grupos [11]:

Membranas aniónicas y catiónicas las cuales contienen grupos fijos cargados positivos y negativos, respectivamente. Tomando a una membrana  $x$  como ejemplo, una vez que ésta se encuentra en contacto con una solución acuosa los aniones móviles que ésta contiene pueden ser desplazados hacia la solución y reemplazados por aniones presentes en la fase acuosa (a los que la membrana resulta permeable). Los cationes inmóviles, por otro lado, obstaculizan el transporte de especies positivamente cargadas que se encuentran en la solución ya que éstos permanecen en la fase membrana. Es así como las membranas aniónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes. Las membranas catiónicas operan de igual forma, pero al tenerse cationes móviles y aniones fijos, estas permiten el flujo de especies con carga positiva.

Una membrana catiónica como se representa en la figura 4 es una lámina que contiene una matriz porosa de resina (cadenas poliméricas como por ejemplo poliestireno) en la cual están fijos grupos electronegativos, los grupos de intercambio más usuales son los sulfonato y carboxilato:  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  -  $\text{SO}_2\text{R}$ . Estos grupos electronegativos deben ser balanceados por los contraiones de



carga positiva (cargas móviles), que son fácilmente transportados de un grupo a otro. La lámina es entonces capaz de permitir el paso de una corriente en la forma de un flujo de cationes, sin transportar aniones ni agua, en teoría.

Análogamente en la figura 3 se representa una membrana aniónica la cual permitirá sólo el paso de aniones claro que en este caso los grupos fijos son de carga positiva, utilizando grupos de intercambio aniónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria:  $-NR^{3+}$ ,  $-NH^{3+}$ ,  $-NH_2R^+$ ,  $PR^{3+}$ , ( $NR^{3+}$ ,  $NH^{3+}$ ) balanceados con grupos móviles negativos.

La difusión ocurre cuando componentes individuales se impregnan en una matriz, independientes el uno del otro, producto de movimientos aleatorios bajo un gradiente de potencial químico, la velocidad con la que esto ocurre en cada especie, dependerá de la magnitud de su gradiente de potencial químico y del coeficiente de difusión de dicha especie en el medio por el que difunde. La convección, por otro lado, ocurre cuando una diferencia de presión hidrostática en torno a la membrana provoca un flujo en masa de una o más especies. La tasa la velocidad de transporte dependerá de la diferencia de presión y de la permeabilidad de cada especie en la membrana. El fenómeno de migración se define como el movimiento de componentes cargados a través de una matriz producto de fuerzas coulómbicas; es decir, bajo un gradiente de potencial electrostático. La velocidad de migración dependerá de la magnitud de dicho gradiente y de la movilidad de cada especie en la matriz. Esta movilidad se relaciona directamente con su coeficiente de difusión. En el caso de la electrodiálisis predomina la migración aunque, dependiendo de la densidad de corriente aplicada sobre la membrana, la difusión también jugará un rol importante [11].

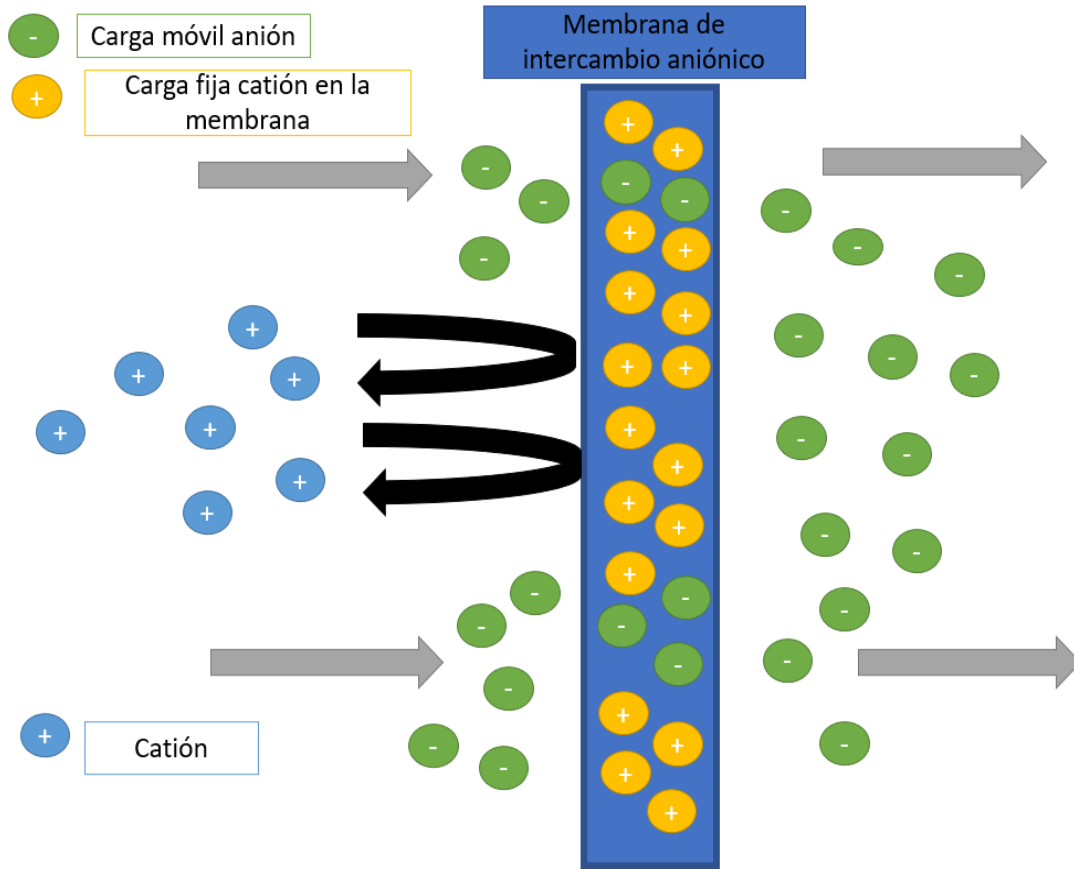


Figura 3. Representación de una membrana aniónica donde se observa el funcionamiento de ella en donde los cationes están fijos en la fase porosa dejando así solo pasar a los “aniones” [Elaboración propia].

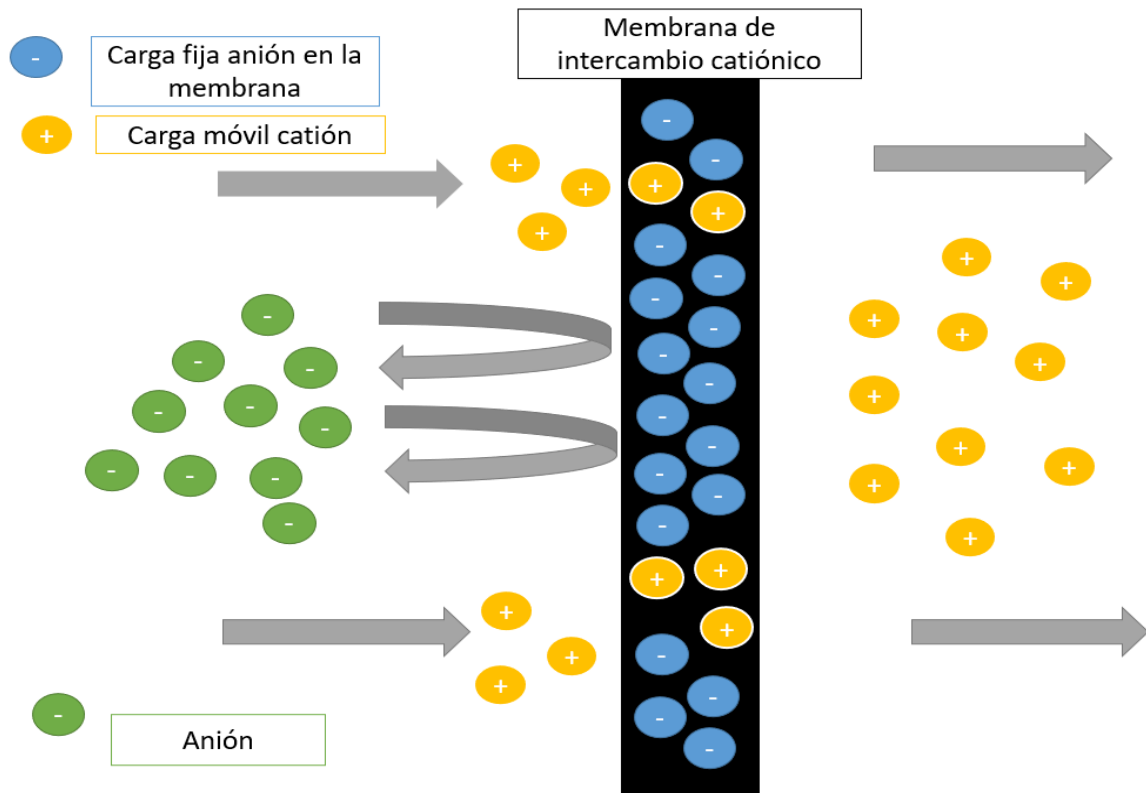


Figura 4. Representación de una membrana catiónica donde se observa su funcionamiento en donde se encuentra fijados los aniones en la fase polimérica dejando así solo pasar a los “cationes” [Elaboración propia].

En cuanto a su estructura o grado de heterogeneidad se tienen dos grupos de membranas de intercambio iónico:

- Membranas homogéneas: Las cargas fijas se encuentran distribuidas de forma homogénea en toda la matriz o base polimérica [11].
- Membranas heterogéneas: Estas membranas se producen mediante la agregación de resinas de intercambio iónico en una matriz de un polímero no conductor [11].

Tanto las membranas homogéneas como heterogéneas se emplean en procesos de separación de especies con cargas múltiples. En cuanto al efecto de la composición de las membranas sobre el rendimiento de las mismas, es de destacar que aunque las membranas del tipo heterogéneo presentan mayor estabilidad

dimensional, sus propiedades electroquímicas suelen ser algo peores en comparación con las homogéneas por presentar en su estructura un mayor porcentaje de zonas no conductoras [11].

### 2.3 Capacidad en las RFB

La capacidad de la batería o celda significa una integral de corriente durante un período de tiempo definido.

$$\text{Capacidad} = \int_0^t i dt \dots\dots(11)$$

Esta relación se aplica a carga o descarga; es decir, capacidad añadida o capacidad eliminada de una batería o celda. La capacidad de una batería o celda se mide en miliamperios-hora (mAh) o amperios-hora (Ah). Aunque la definición básica es simple, se usan muchas formas diferentes de capacidad en la industria de la batería. Las distinciones entre ellos reflejan diferencias en las condiciones bajo el cual se mide la capacidad [3].

#### Capacidad estándar

La capacidad estándar mide la capacidad total que una producción relativamente nueva pero estabilizada de la pila o la batería puede almacenar y descargar según un conjunto de aplicaciones estándar definidas [3].

#### Capacidad real

Cuando las condiciones de la aplicación difieren del estándar, la capacidad de la celda o batería cambia, el término capacidad real incluye todas las condiciones no estándar que alteran la cantidad de capacidad que la nueva batería o pila completamente cargada es capaz de entregar cuando está completamente descargado a un EODV (velocidad estándar especificada de descarga) [3].

#### Capacidad nominal

La capacidad nominal se define como la capacidad mínima esperada cuando una nueva, pero completamente formado, la celda se mide en condiciones estándar. Esta es la base para la tasa C (definido más adelante) y depende de las condiciones

estándar usadas que pueden variar dependiendo en los fabricantes y los tipos de baterías [3].

## 2.4 Retos del diseño

Los principales retos para el desarrollo de las celdas de flujo redox incluyen:

- a) Corrientes de derivación (bypass o de fuga): estas corrientes de autodescarga del electrolito se reducen mejor aumentando la resistencia iónica de los puertos de flujo haciendo más larga la longitud del colector o reduciendo el área de la sección transversal de los puertos. Sin embargo, el aumento de la longitud del colector de los puertos de la celda aumenta la resistencia del flujo del electrolito, lo que exige una mayor potencia de bombeo complicando el diseño de la celda y aumentando los costos. Hay que llegar a un compromiso entre la energía que se ahorra al reducir las corrientes de derivación y la energía adicional necesaria para recircular el electrolito [12].
- b) Distribución del flujo en la pila: idealmente, la cara de cada electrodo debería existir una velocidad media de flujo lineal del electrolito constante (normalmente  $0.05$  a  $1 \text{ m s}^{-1}$ ) en un régimen de flujo pistón del electrolito. En la práctica, se produce una distribución desigual del flujo y se forman zonas de estancamiento en ciertas áreas de la superficie del electrodo [12].
- c) Retromezclado del reactivo: el reactivo parcialmente agotado sale de la celda y vuelve a sus respectivos tanques mezclándose con el reactivo más concentrado. En cualquier momento, los reactivos que entran en la celda están en menor concentración de lo que sería como si la mezcla no hubiera ocurrido causando una caída gradual de potencial en la celda. El problema podría evitarse utilizando dos tanques para cada reactivo; uno para los nuevos reactivos que van hacia la celda y otro para los reactivos agotados que salen de la celda [12].
- d) Compensación de la migración iónica: el agua transferida a través de la membrana por ósmosis o electroósmosis cambia la concentración de especies iónicas durante el funcionamiento de la pila. Por lo tanto, el electrolito debe ser tratado por un método adecuado como la ósmosis inversa, la evaporación del agua o la electrodiálisis para eliminar las especies formadas no deseadas y mantener el par redox concentrado y puro [12].

## 2.5 Principios críticos del transporte en RFB acuosas

### 2.5.1 Efectos en el electrodo

El diseño de los electrodos sobre estructuras porosas/geométricas para que tengan una alta superficie para reacciones electroquímicas rápidas y de excelentes propiedades de transporte para electrones/iones/especies es la clave para impulsar la capacidad de velocidad (la capacidad de funcionamiento de alta densidad de corriente con alta eficiencia energética) y la eficiencia de este tipo de baterías.

Los requisitos básicos para los electrodos de las baterías de flujo redox incluyen [13]:

1-alta permeabilidad al fluido de la estructura porosa del electrodo.

2-una elevada superficie específica y actividad electroquímica

3-alta conductividad electrónica

4-bajo costo

5-inercia química y electroquímica para una gran variedad de productos químicos y una amplia gama de potenciales.

Mediante el cribado, los materiales de carbono fibroso han demostrado ser más ventajosos que otros tipos de materiales para electrodos. Por ejemplo, con los electrodos granulares, se puede conseguir una alta área específica accesible electroquímicamente esto puede lograrse por el pequeño diámetro de los gránulos, pero la permeabilidad hidráulica es extremadamente baja. Con los electrodos de malla, la permeabilidad hidráulica puede ser adecuada, pero la superficie específica es extremadamente baja ya que están fabricados con alambres relativamente gruesos. Por lo tanto, los electrodos de fibra de carbono tienen una alta permeabilidad y una superficie específica aceptable en comparación con otros tipos de materiales de electrodos. Los materiales de carbono fibroso, que se utilizaron como materiales de electrodo, incluyen el fieltro de carbono, el papel de grafito y telas de carbono. Los fieltros de carbono/grafito son materiales de electrodo comunes en las baterías de flujo redox de vanadio. Para garantizar la alta permeabilidad que permite el libre flujo de los electrolitos, el diámetro medio de las fibras de estos materiales fibrosos es de hasta 10  $\mu\text{m}$ , lo que conduce a una baja superficie específica electroquímica accesible. Además, los materiales fibrosos convencionales tienen una actividad superficial limitada para las reacciones electroquímicas de las baterías de flujo redox. Para obtener un alto rendimiento, especialmente a altas densidades de corriente, la gran resistencia al transporte de carga en el electrodo es una de las barreras críticas que hay que eliminar. La reducción del grosor del electrodo se considera la forma más eficaz de conseguirlo,

pero al hacerlo, la superficie total de reacción del electrodo poroso también se reducirá sustancialmente, lo que dará lugar a una pérdida de activación extremadamente alta. Por lo tanto, hay que idear estrategias para reducir la resistencia al transporte de cargas sin comprometer la superficie de reacción [13].

Un transporte de masa insuficiente de especies activas es también un factor limitante en la mejora del rendimiento de la celda en términos de capacidad de velocidad y utilización del electrolito (carga/descarga). Un aumento de las concentraciones iniciales de las especies activas conduce a un aumento de las concentraciones locales de las especies activas, mejorando el transporte de masa. Sin embargo, este enfoque está limitado por la solubilidad de las especies activas y el estado de carga (SOC) durante la operación [13].

## 2.6 Transporte de especies activas en los electrodos

Uno de los pasos más importantes en las reacciones electroquímicas en las RFB es el proceso de transporte de especies activas. En este proceso intervienen dos etapas, el primero correspondiente al transporte de especies activas desde la entrada hasta los poros de los electrodos y el segundo que es el transporte a nivel de poros correspondiente al transporte de especies activas desde los poros a las superficies de la matriz sólida [13]

### 2.6.1 Efecto en los electrodos

La estructura porosa de los electrodos, incluyendo la porosidad, el tamaño de los poros y la forma de estos (por ejemplo, el patrón de disposición de las fibras de carbono), determina la permeabilidad hidráulica y, por tanto, afecta al transporte de masa de las especies activas de forma significativa. Con una porosidad determinada (alrededor del 60 % y 80 % para la aplicación de electrodos de baterías de flujo), el tamaño de los poros es un parámetro importante que influye en la permeabilidad hidráulica. El tamaño de los poros tiene dos impactos, de naturaleza opuesta, en el rendimiento de la celda [13]

Por un lado, el aumento del tamaño de los poros conduce a un aumento de la permeabilidad del electrodo, lo que da lugar a un transporte de masa de las especies activas y una menor pérdida de concentración. Por otro lado, esta acción disminuye el área superficial lo que conlleva un aumento de las pérdidas cinéticas y, por tanto, una disminución en el rendimiento de la celda. Para obtener un tamaño de poro óptimo es necesario lograr un equilibrio entre estos dos efectos [13]

### 2.6.2 Efecto de las condiciones de almacenamiento.

Las condiciones de funcionamiento de la RFB, incluidos los caudales de los electrolitos, las concentraciones iniciales de las especies activas y otros parámetros pueden afectar a los procesos de transporte de masas a nivel de poros, así como a la correspondiente resistencia global al transporte de masas. El caudal es un parámetro importante que afecta al transporte de masa de las especies activas, ya que está directamente relacionado con la velocidad local del electrolito. En general, el caudal afecta al rendimiento de la celda en dos direcciones opuestas.

Por un lado, un aumento del caudal conducirá a un incremento de la velocidad local del electrolito, mejorando así el transporte de masa a nivel de poros, lo que se traduce en una menor pérdida de concentración. Por otro lado, un aumento del caudal conduce a una amplificación del trabajo de la bomba, lo que disminuye la eficiencia de ida y vuelta. El equilibrio entre estos dos efectos da lugar a un caudal óptimo para el mismo electrodo que funciona con una misma concentración de especies activas de entrada y la misma densidad de corriente. Hay que tener en cuenta que la concentración de especies activas de entrada viene determinada tanto por las concentraciones iniciales de especies activas como por el estado de carga (SOC). Así, el caudal optimizado cambia junto con los cambios en el SOC. Por lo tanto, la estrategia de caudal variable de flujo variable es muy deseada para lograr una alta eficiencia del sistema en operaciones prácticas [13]

### 2.7 Principio y configuración de las RFB no acuosa y comparación con las RFB acuosas

- a) Las RFB no acuosas pueden clasificarse a través de sus especies reactivas como parejas redox y por el disolvente no acuoso como electrolito. En el modo de carga, la energía eléctrica producida por las reacciones redox se almacena como energía química en depósitos de electrolitos separados. Durante la descarga, la solución anolítica se bombea al sistema de RFB no acuosa y fluye a través del electrodo poroso, y la especie reactiva disuelta en el anolito reacciona en el electrodo para generar electrones, que son transportados al circuito externo [14].

En la figura 5 se representa las especies portadoras de carga pasan a través de una membrana de intercambio iónico (o separador), que permite la separación de los compartimentos anolito y catolito. Las reacciones redox generales en el modo de descarga pueden ser representadas como:



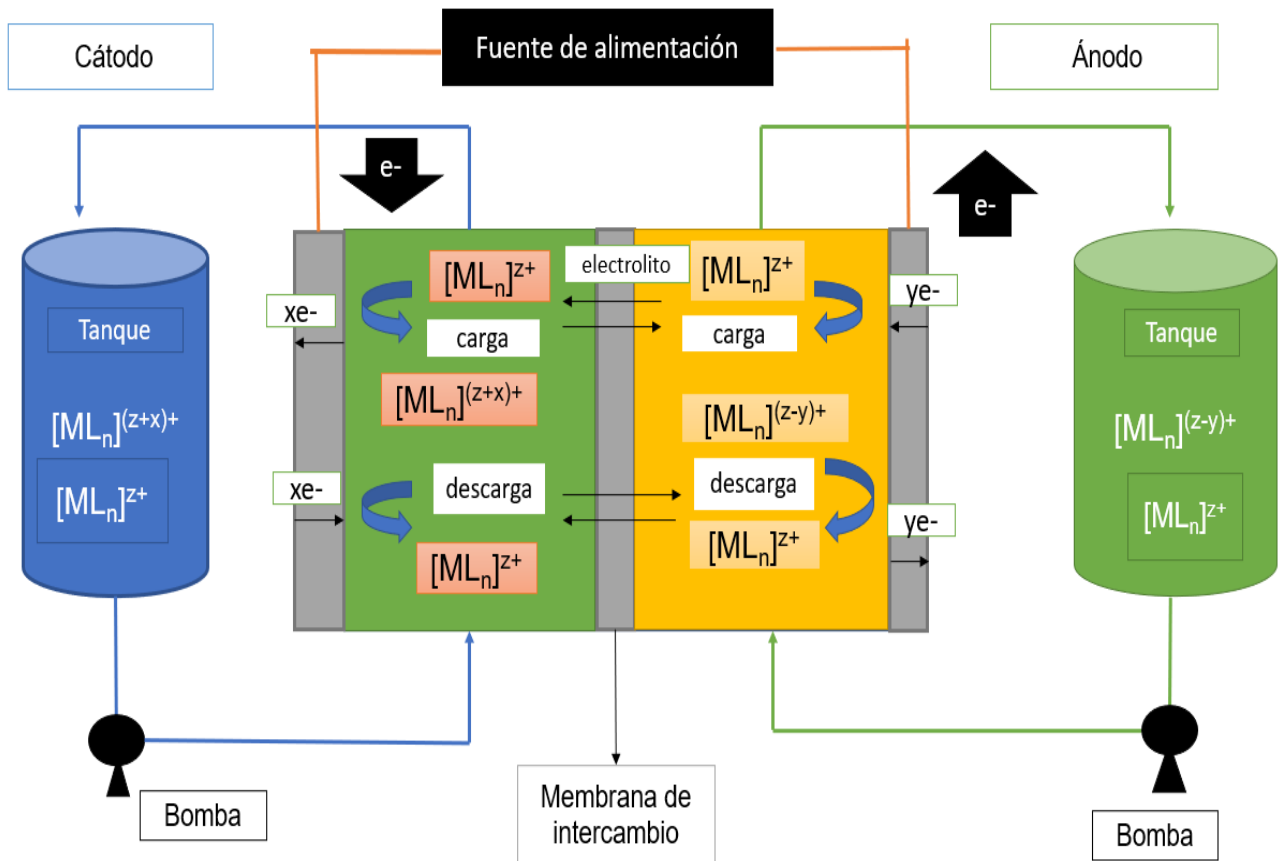
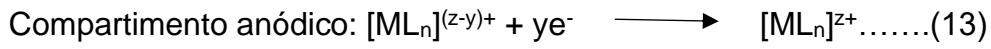
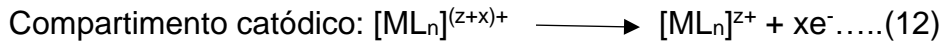


Figura 5 Esquema de una celda de flujo redox no acuosa donde M es un metal de transición, L es un ligante, y n es el número de ligantes [14].

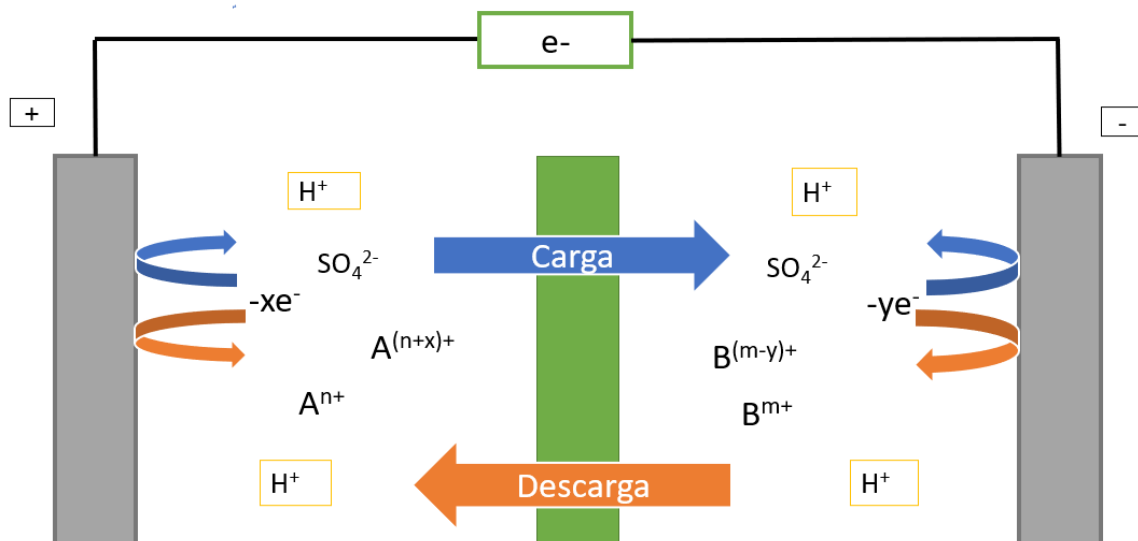
Las principales diferencias entre las RFB acuosas y no acuosas se resumen en la Tabla 1 [14].

Tabla 1. Comparación de las RFB acuosas y no acuosas [14].

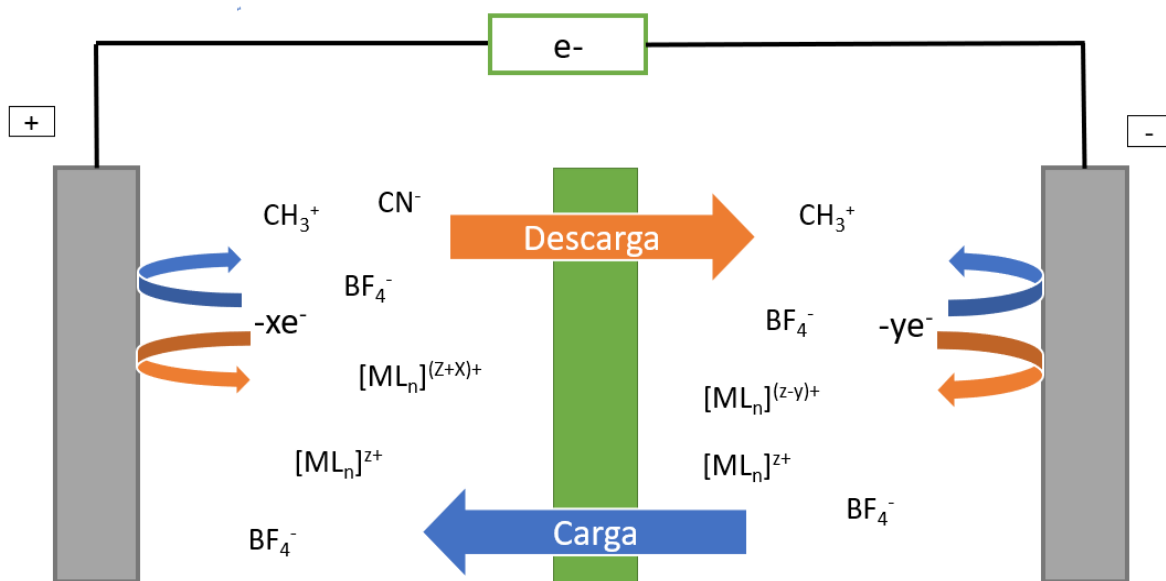
	Sistema RFB acuoso	Sistema RFB no acuoso
Pareja Redox	Metal-ion	Metal de transición complejo de transición
Solvente	Agua	CH <sub>3</sub> CN
Electrolitos de apoyo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl	TEABF <sub>4</sub> , EMIPF <sub>6</sub>
Portador de carga de la membrana	H <sup>+</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

En la figura 6 al igual que en la tabla anterior se puede observar las diferencias que existen en el funcionamiento entre una RFB acuosa o una RFB no acuosa. La principal diferencia se observa en términos del electrolito, incluyendo el disolvente y los iones de apoyo. En general las RFB acuosas, se han utilizado con frecuencia soluciones de ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico se han utilizado con frecuencia como electrolito acuoso, que sirve para disolver las especies; el equilibrio eléctrico se consigue mediante la migración de protones a través de la membrana durante el funcionamiento de la celda. Por lo tanto, la conductividad del protón es una cuestión importante para los sistemas de flujo redox acuosos. Para mejorar la conductividad del protón, las membranas de intercambio han sido ampliamente utilizadas en los sistemas de flujo redox acuosos. Por otro lado, los disolventes orgánicos se utilizan para disolver diversos complejos metal-ligante como especies reactivas en RFB no acuosas. Además, la adición de líquido iónico como electrolito soporte es necesaria para mejorar la conductividad del electrolito. En muchos sistemas, el tetraetil amonio tetrafluoroborato (TEABF<sub>4</sub>) se utiliza como electrolito soporte debido a su compatibilidad con los disolventes orgánicos. Dado que el anión del electrolito soporte (BF<sub>4</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) juega un papel importante como portador de carga de la membrana en las RFB no acuosas, una membrana de intercambio aniónico se considera un separador adecuado para las RFB no acuosas. En las aplicaciones prácticas la pila de RFB no acuosa se construye ensamblando varias celdas unitarias en serie para alcanzar un nivel de tensión de salida deseado [14].

a)



b)



Figuras 6: Reacción redox esquemática y fenómenos de transporte iónico en (a) sistemas acuosos de RFB y (b) sistemas no acuosos de RFB [14]

### 2.7.1 Membranas para RFB no acuosas

La membrana es un componente clave de un sistema de RFB no acuoso. En este campo, la membrana también se conoce como separador. La membrana debe impedir la migración de especies reactivas entre el anolito y el catolito a una velocidad óptima y permitir la migración de especies no reactivas (por ejemplo, disolvente orgánico, electrolito soporte) para mantener la electroneutralidad de ambos electrolitos en la RFB no acuosa. La membrana ideal debe cumplir los siguientes requisitos [14].

1-Alta conductividad iónica del electrolito (por ejemplo, transporte de portadores de carga): Las membranas de un sistema RFB no acuoso son responsables de transferir los iones de los portadores de carga para mantener la electroneutralidad en equilibrio y para completar un circuito de corriente. Una alta conductividad iónica es importante para mejorar el rendimiento de la celda al minimizar la pérdida de voltios [14].

2- Alta selectividad de iones (permeabilidad selectiva de iones o baja permeabilidad de especies reactivas): Durante el funcionamiento de los sistemas RFB no acuosos, puede producirse el transporte indeseable de especies reactivas. La mezcla cruzada debida a la migración de especies reactivas conduce a un aumento de la autodescarga. Por lo tanto, la membrana ideal debería reducir la tasa de permeación de las especies reactivas para obtener una alta eficiencia coulombica en el modo de carga-descarga [14].

3-Estabilidad química: Las membranas se emplean en disolventes orgánicos (por ejemplo, acetonitrilo) como disolvente no acuoso del electrolito en reacciones de oxidación y reducción de especies reactivas. Por esta razón, se requiere una buena estabilidad química para el funcionamiento de la batería a largo plazo [14].

4-Estabilidad mecánica (alta estabilidad dimensional): Durante el funcionamiento de la batería, los ciclos de carga y descarga se repiten desde unas pocas hasta cien veces. La membrana suele estar expuesta a duras condiciones en los sistemas RFB no acuosos. Después de un gran número de ciclos, la membrana tiene que soportar las duras condiciones de funcionamiento y debe ser capaz de mantener su forma [14].

5- Larga vida útil: La vida útil de la membrana viene determinada por sus propiedades químicas y mecánicas. Una membrana con una larga vida útil es esencial en los campos de aplicación de la RFB [14].

### 2.7.2 Membranas para su posible aplicación en RFB no acuosas

Los requisitos generales de la membrana para las RFB no acuosas se describen en el subtema anterior. Para lograr un excelente rendimiento con las RFB no acuosas,

la membrana debe estar diseñada adecuadamente para el sistema redox en el cual se van a utilizar. Generalmente, la membrana de intercambio iónico (IEM) se clasifica como AEM (membrana de intercambio aniónico) o CEM (membrana de intercambio catiónico) según el tipo de grupos funcionales unidos a los soportes de la membrana. Actualmente, las AEMs están recibiendo una atención considerable y se aplican en RFBs no acuosas debido a su compatibilidad con un electrolito de soporte general, el tetraetil amonio tetrafluoroborato (TEABF<sub>4</sub>). Se han investigado varios AEM comerciales para las RFB no acuosas, como Neosepta AHA (Astom, Japón), FAP<sub>4</sub> (FuMa-Tech Co.), AMI-7001 (Membrane international inc., EEUU) [14].

Estas membranas comerciales fueron seleccionadas como membranas adecuadas para separar ambos electrolitos mientras transportan el anión del electrolito soporte (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). En el caso inusual de los sistemas de flujo redox totalmente orgánicos, el NaClO<sub>4</sub> ha desempeñado un papel como electrolito soporte; en consecuencia, se utilizó un CEM comercial (Nepem-117, BEST, China) para transportar iones Na<sup>+</sup> debido a su electroneutralidad. Sin embargo, estos CEM comerciales se han preparado originalmente en aplicaciones para la desalinización de agua de mar y salobre, y para el tratamiento de efluentes industriales y muestran una pobre estabilidad química y mecánica en soluciones electrolíticas orgánicas. Los cristales de los iones metálicos empleados como parejas redox tienen bordes afilados que pueden dañar la superficie de la membrana; por lo tanto, se necesita una alta resistencia mecánica de una membrana para aplicaciones en RFB no acuosas. En este sentido, se presentarán las membranas candidatas a RFB no acuosas [14].

## 2.8 Clasificación de los sistemas Redox

En la tabla 2 se observan los diferentes tipos de celdas orgánicas y acuosas que existen.

Tabla 2. Diferentes tipos de celdas acuosas y orgánicas. [Elaboración propia].

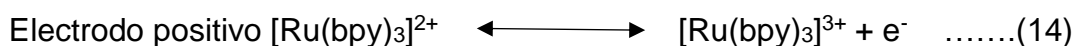
CELDAS ACUOSAS	CELDAS ORGÁNICAS
Celda de vanadio – vanadio	Celda de complejos de rutenio
Celda de Bromo-zinc	Celda complejos de cromo
Celda Hierro cromo	Celda de complejos de uranio
	Celda de complejos de maganeso
	Celda de zinc cerio

### 2.8.1 Sistema redox de complejos de rutenio

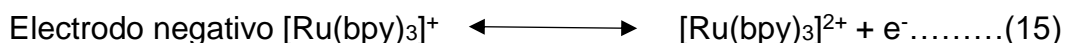
En la bibliografía se han informado varios complejos orgánicos de rutenio que pueden oxidarse y reducirse electroquímicamente, y algunos de ellos se han sugerido como candidatos adecuados para una batería de flujo redox [15]. Entre ellos el Tetrafluoroborato de tris(2,2-bipiridina) rutenio (II) ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ ) el cual ha mostrado una cinética rápida. Además, este sistema ofrece la posibilidad de voltajes de las celdas de hasta 2.6 V, mucho más altos de lo que es posible en los sistemas de baterías acuosas [15].

Por lo cual, Matsuda y colaboradores propusieron por primera vez un sistema redox no acuoso basado en complejos tetrafluoroborato de tris (2,2 9- bipiridina) rutenio (II) ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{BF}_4)_2$ ) en un disolvente orgánico, acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), con tetraetilamonio tetrafluoroborato ( $\text{TEABF}_4$ ) como electrolito soporte.

Las reacciones redox de  $\text{Ru(V)}/\text{Ru(VI)}$  y  $\text{Ru(IV)}/\text{Ru(V)}$  en los electrodos positivo y negativo, respectivamente, como se muestra en la figura 7.



$$E^0 = 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$



$$E^0 = -1.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$$

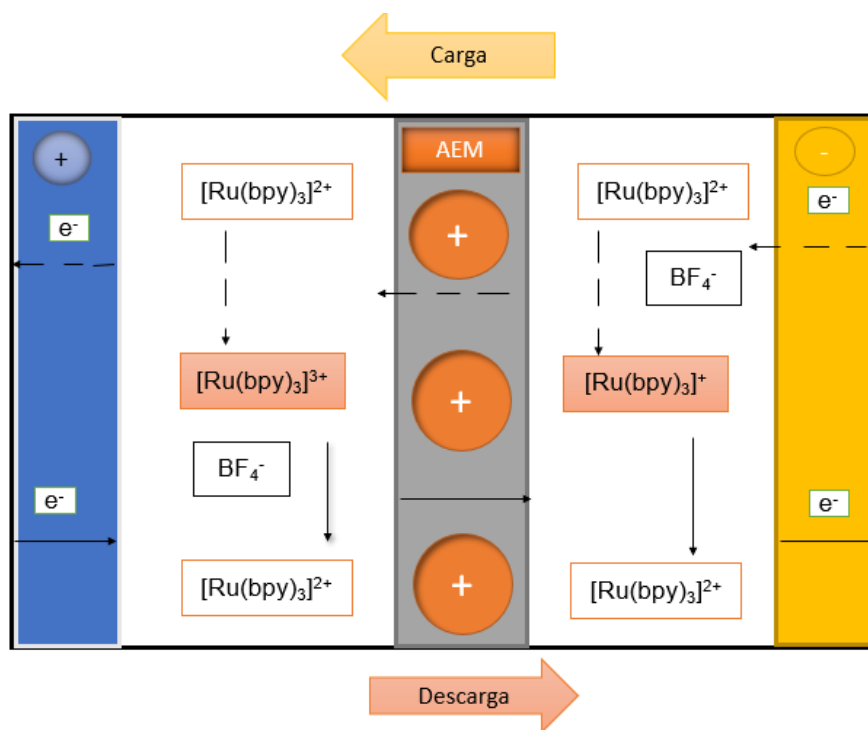


Figura 7: Esquema de una RFB no acuosa de rutenio con bipiridina [14].

El potencial de circuito abierto (OCP) esperado entre las dos reacciones es de aproximadamente 2.6 V. En una celda ensamblada con cada membrana descarga a una corriente constante de 1 mA en la celda de tipo H tras un estado de carga del 50 % a un potencial constante (1.1 V). La eficiencia coulombica depende de los tipos de membrana en el modo de descarga. Cuando se aplicó una membrana que tiene un tamaño de poro pequeño o una alta selectividad como el filtro de poliflón (PF-3) a la RFB no acuosa, se observó una eficiencia relativamente mayor durante el funcionamiento de la celda [14].

Otro sistema de flujo redox de los complejos de Ru, es el rutenio acetilacetonato ( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ) disuelto en acetonitrilo con tetrafluoroborato ( $\text{TEABF}_4$ ). La celda de flujo redox de  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  mostrada en la figura 8 emplea el par redox  $\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{IV})$  en el electrodo negativo y el par redox  $\text{Ru}(\text{IV})/\text{Ru}(\text{V})$  en el electrodo positivo.

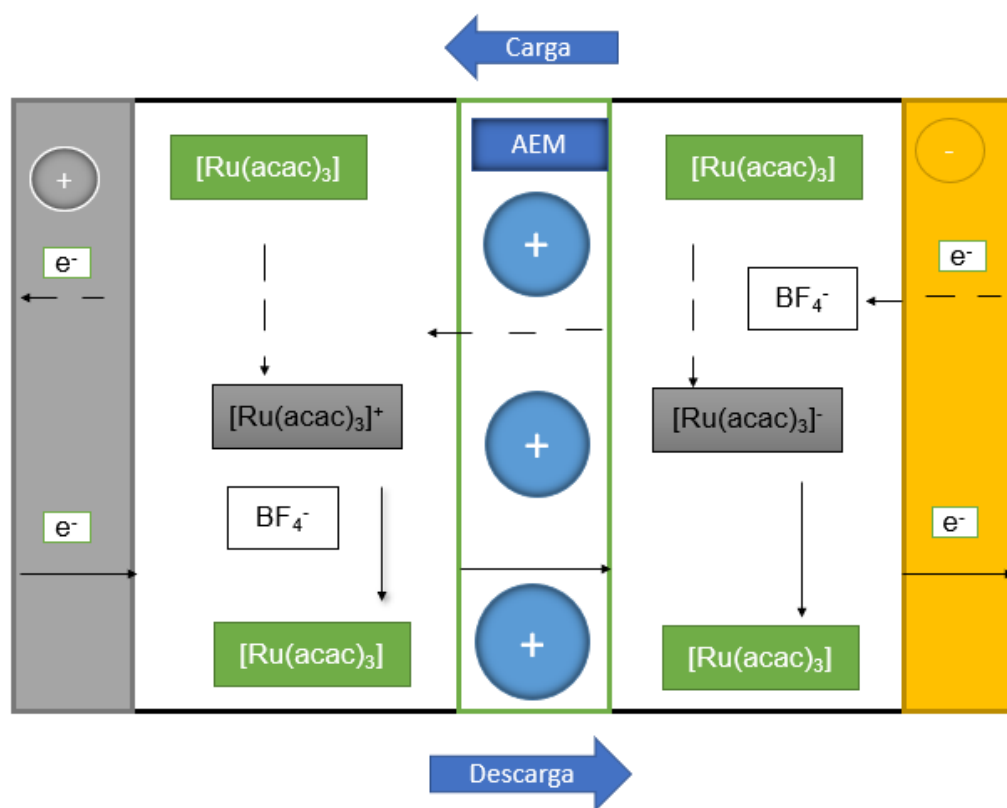
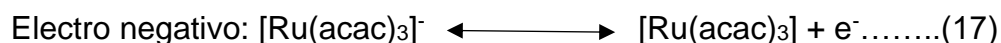


Figura 8: Descripción del sistema de flujo redox no acuoso de rutenio con acetilacetonato [14].



$E^0 = 1.27 \text{ V vs. AgQRE}$



$E^0 = -0.50 \text{ V vs. AgQRE}$

También se ha informado de que el acetilacetato de rutenio  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  ofrece una rápida cinética de oxidación [15].

Por lo cual, el potencial de la celda para este sistema se espera que sea de 1.77 V. La alta eficiencia del sistema de acetilacetato de rutenio se consigue gracias a su alta solubilidad y estabilidad causada por el electrolito de acetonitrilo [14]. Sin embargo, el  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  en acetonitrilo sólo pudo cargarse eficazmente hasta el 9.5 % de carga teórica, después de lo cual se produjeron reacciones secundarias irreversibles [15].

Carga/descarga de electrolitos formados por rutenio acetilacetato  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ .

La figura 9 muestra el perfil de carga hasta el 8.3 % del estado de carga (SOC). A partir del 7.6 % de SOC se produce un rápido aumento del potencial posiblemente debido a una reacción lateral en el electrodo positivo o a un sobrepotencial de concentración creciente. Obsérvese que los potenciales de los electrodos mostrados en la figura 9 se miden en relación con un cuasi-electrodo de referencia de plata y, por tanto, los valores absolutos de los potenciales no son significativos. Sin embargo, los datos del potencial del electrodo muestran que el rápido aumento del potencial de la celda estaba asociado a un aumento del potencial en el electrodo positivo [16].



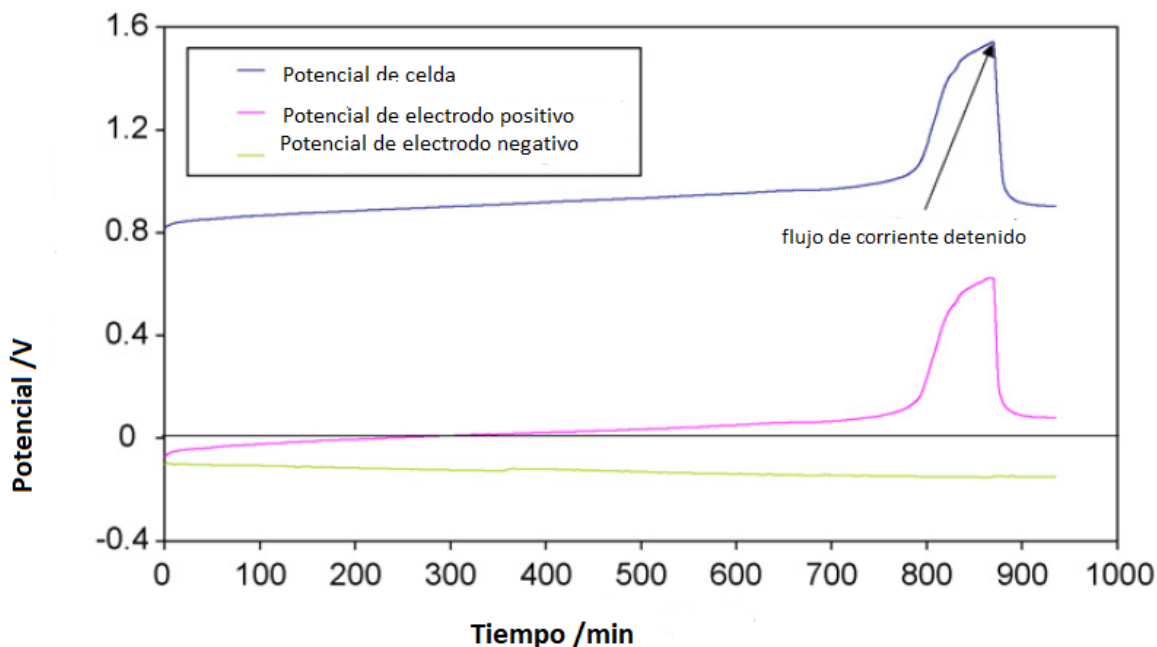


Figura 9 Perfil de potencial-tiempo durante la carga de 0.1 M  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  con 1 M  $\text{TEABF}_4$  en acetonitrilo utilizando una corriente constante de 1 mA hasta el 8.3 % de SOC en una celda de vidrio agitada de tipo H con electrodos de fieltro de grafito y Neosepta® de intercambio iónico. Los potenciales de los electrodos se midieron en relación con un AgQRE [16].

La figura 10 muestra la descarga del  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  cargado a una corriente constante de 0.5 mA. Las variaciones en el potencial se deben a la adición de disolvente durante el largo proceso de descarga (para compensar la evaporación del disolvente). Con las bajas corrientes utilizadas, se obtuvo una eficiencia energética relativamente alta. Durante la descarga, el potencial de la celda era relativamente bajo, en torno a 0.7 V [16].

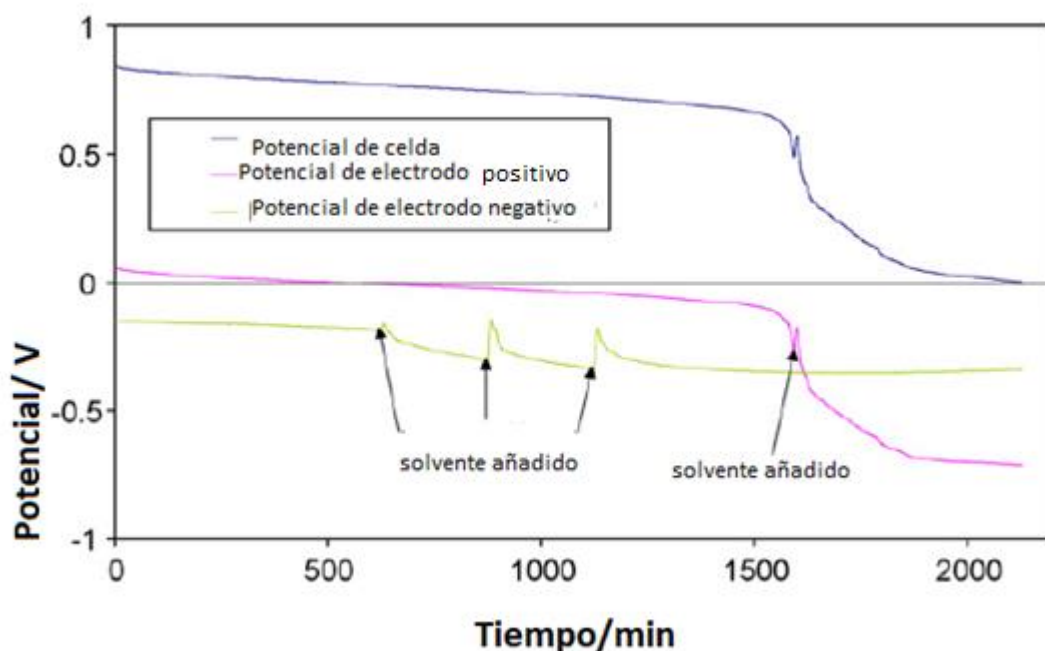


Figura 10 Perfil de potencial-tiempo durante la descarga del  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  con 1 M de  $\text{TEABF}_4$  en acetonitrilo en una celda de vidrio tipo H agitada con electrodos de fieltro de grafito de grafito y membrana de intercambio aniónico Neosepta® a una corriente constante de 0.5 mA. Los potenciales de los electrodos se midieron en relación con un AgQRE [16].

Los resultados obtenidos en una celda simple de tipo H indican que se pueden conseguir altas eficiencias con un sistema de acetilacetato de rutenio, que tiene una alta solubilidad y estabilidad en un electrolito de acetonitrilo. Dado que los dos pares redox revierte a la misma especie en el momento de la descarga, el cruce no reducirá el tiempo de vida del ciclo y no será necesario el complejo reprocesamiento del electrolito [16].

### 2.8.2 Sistema redox de complejos de cromo

Otra celda de flujo monometálica basada en acetilacetato de cromo (III) ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ), mostrada en la figura 11, fue desarrollada inicialmente por Liu et al utilizando acetonitrilo con soporte de  $\text{TEABF}_4$ . Para los experimentos de carga-descarga, se preparó una celda de tipo H con un electrodo de grafito y un AEM (Neospeta AHA, Astom, Japón) [14].

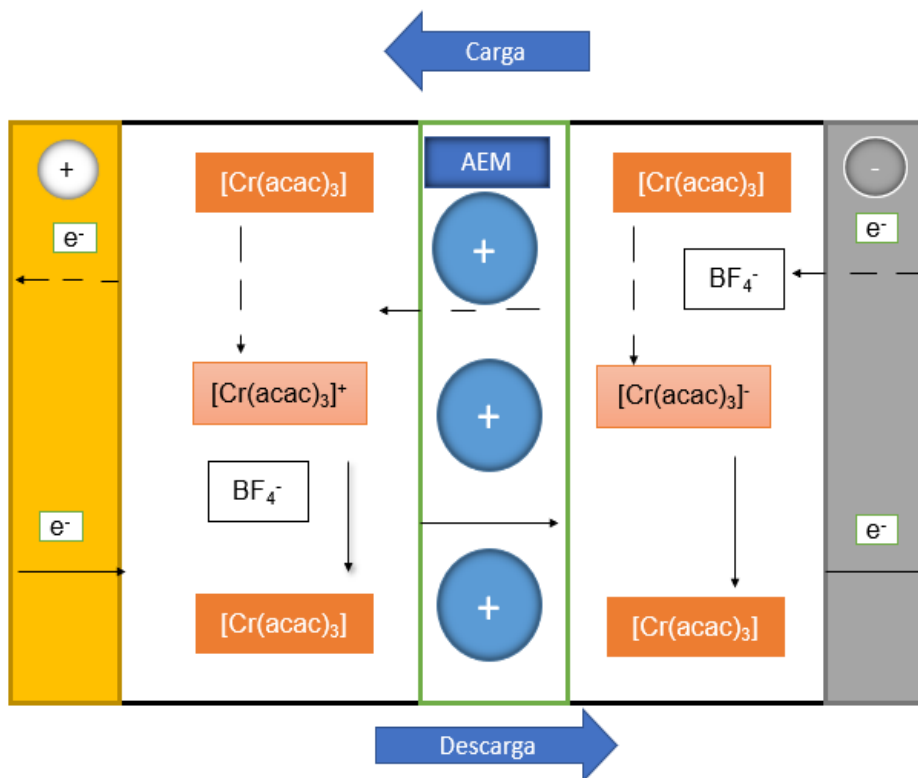
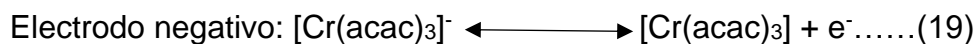


Figura 11 Descripción del sistema de flujo redox no acuoso de cromo acetilacetonato [14].

La reacción redox del par redox Cr(III)/Cr(IV) en el electrodo positivo y del par redox Cr(II)/Cr(III) en el electrodo negativo tiene lugar como sigue:



$$E^0 = 1.2 \text{ V frente a Ag/Ag}^+$$



$$E^0 = -2.2 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$$

El potencial de la celda del sistema de flujo redox  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  es de 3.4 V para una desproporción de un electrón. Las eficiencias coulombica y energética se obtienen en el rango de 53-58 % y 21-22 %, respectivamente, a un estado de oxidación del 50 % para el electrolito [14].

En este sistema, aunque tiene un potencial de celda más alto que un sistema acuoso, la solubilidad del  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  en acetonitrilo podría ser un reto más para mejorar la densidad energética. Debido a que la solubilidad del acetilacetato de cromo en acetonitrilo es de aproximadamente 0.4 M a temperatura ambiente y la densidad energética de las celdas de flujo redox está limitada por la concentración de la especie activa. Se están realizando más estudios para intentar aumentar la solubilidad de las especies activas modificando los ligantes y los disolventes [17].

#### Rendimiento de carga-descarga

Se evaluaron las características de carga-descarga de una celda de tipo H que contiene 0.05 M  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  y 0.5 M TEABF<sub>4</sub>. La tensión de carga al 50 % del SOC aumentó gradualmente y las características de descarga cambiaron durante los primeros ciclos. Las eficiencias coulombica y energética alcanzaron valores relativamente constantes después de 5 ciclos, cuando se alcanzaron curvas de carga-descarga estables y cualitativamente similares [17].

En la figura 12 se observan las tensiones de carga y descarga son respectivamente más altas e inferiores a las tensiones de la celda establecidas. Los sobrepotenciales óhmicos fueron probablemente significativos debido a la baja conductividad del electrolito la distancia relativamente grande (aproximadamente 10 cm) entre los dos electrodos en la celda de tipo H, y la presencia del separador. Cinética lenta asociada al paso catódico de la reacción también puede dar lugar a sobrepotenciales cinéticos. Los voltajes de carga oscilaron entre 4.0 y 4.3 V durante los dos ciclos; aparecieron dos mesetas de descarga en aproximadamente 2.2 V y 1.2 V. Se obtuvieron eficiencias colombicas del 53-58 % mediante carga del 0 % al 50 % del SOC máximo teórico (suponiendo una desproporción de un electrón) para los ciclos 9 y 10. Estos bajos valores pueden deberse al cruce de las especies activas a través del separador, ya sea por difusión o por migración. (Tanto los complejos de cromo catiónicos como los aniónicos se forman a partir del  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  neutro al cargarse. Por lo tanto, se espera la migración de la especie Cr negativa a través del separador de intercambio aniónico). Se han conseguido eficiencias energéticas de aproximadamente 21-22 % [17].

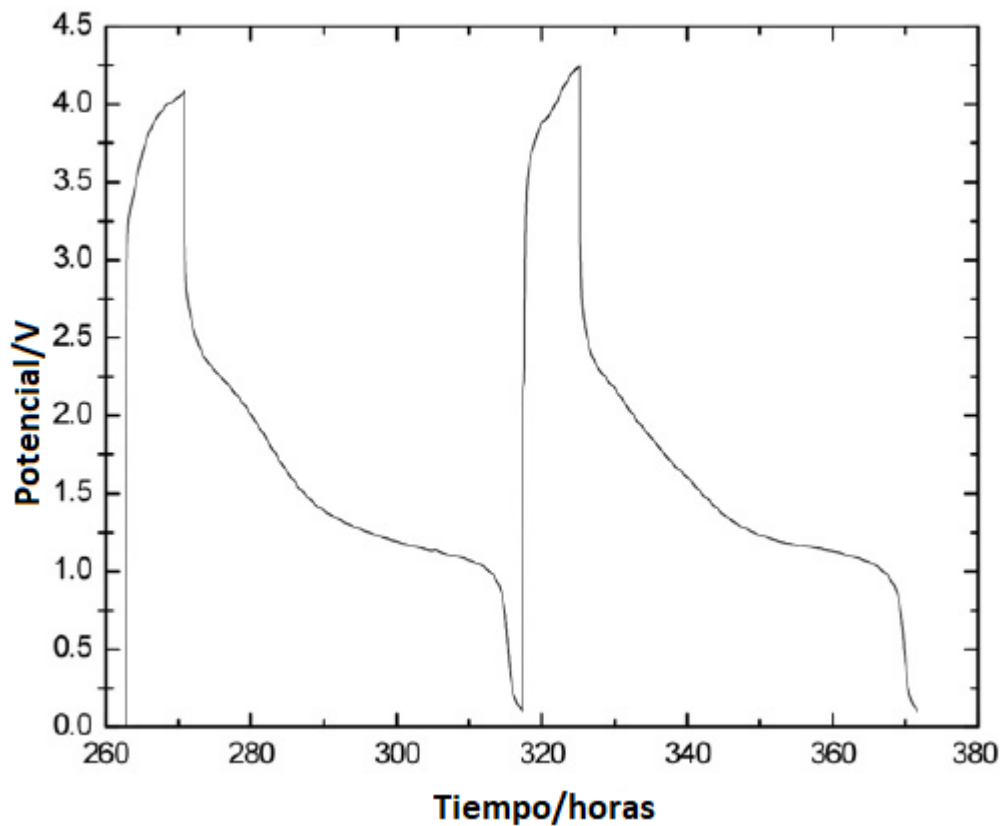


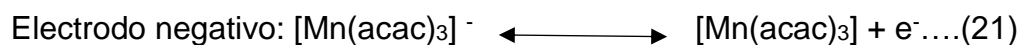
Figura 12 Curvas de carga-descarga para 0.05 M  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  y 0.5 M  $\text{TEABF}_4$ ; corriente de carga 1 mA y corriente de descarga 0.1 mA; temperatura ambiente [17].

### 2.8.3 Sistema Redox de complejos de manganeso

El sistema de flujo redox de acetilacetonato de manganeso (III) ( $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ) en acetonitrilo y  $\text{TEABF}_4$  también fue investigado por Sleightholme et al. Se montó una celda de tipo H con el mismo electrodo y membrana que el sistema redox  $\text{C}(\text{acac})_3$ , desarrollando nuevas parejas redox mediante complejos metal-ligante. Como se muestra en la figura 13 la reacción redox del par  $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{IV})$  en el electrodo positivo y del par  $\text{Mn}(\text{II})/\text{Mn}(\text{III})$  en el electrodo negativo son las siguientes:



$$E^0 = 0.7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$$



$$E^0 = -0.4 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$$

Se utilizó la voltamperometría cíclica para evaluar la cinética del electrodo y la termodinámica de la reacción.

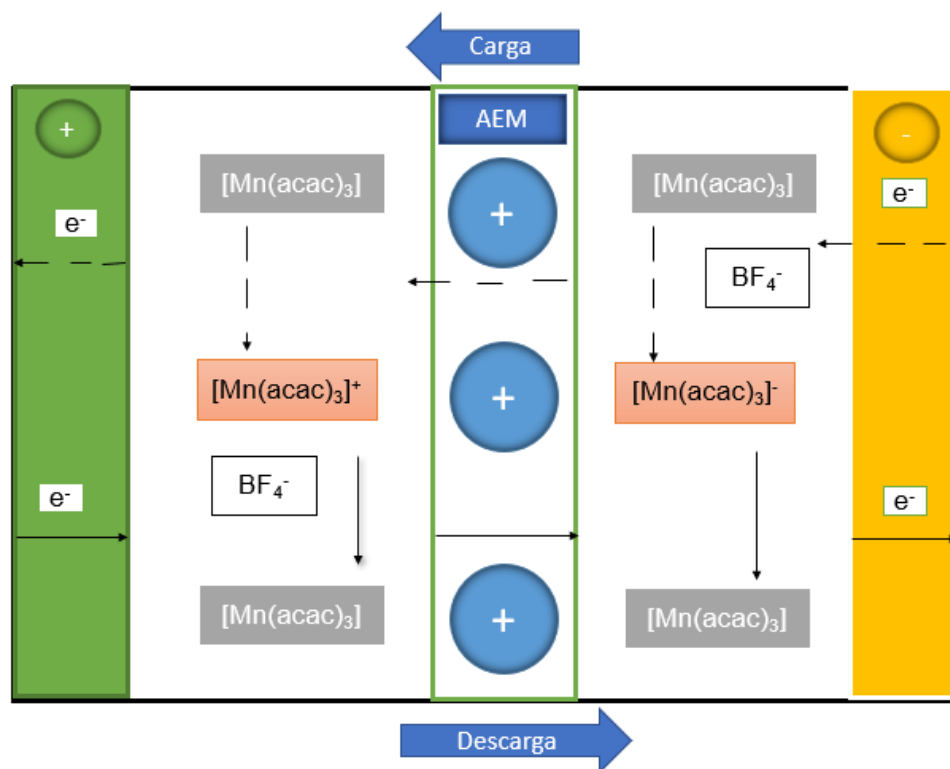


Figura 13 Sistema de flujo redox no acuoso de acetilacetonato de manganeso [14].

El coeficiente de difusión del acetilacetonato de manganeso en la solución electrolítica de soporte se estimó en el rango de  $3\text{-}5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente. Para una desproporción de un electrón de  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , se obtuvo un potencial de celda de 1.1 V y una eficiencia de hasta el 21 % probablemente debido a los altos sobrepotenciales de los componentes de la celda. Este potencial es comparable al de los sistemas acuosos de RFB de vanadio, pero mucho menor que los potenciales de celda registrados para otras RFB no acuosas. Se observó una segunda reacción irreversible a  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]^{3-}$  a un potencial muy negativo siendo una de sus principales desventajas debido a que se observó que las eficiencias coulombicas aumentaban con el número de ciclos, lo que sugiere esta reacción lateral por lo cual se necesitan más estudios para superar los problemas modificando los ligantes y los disolventes empleados [18].

### Carga y descarga

Se evaluaron las características de carga-descarga de una celda que contenía 0.05 M  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  y 0.5 M  $\text{TEABF}_4$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ , se utilizaron condiciones galvánicas con cortes de potencial tanto para la carga como para la descarga. El corte de carga fue de 1.2 V, ligeramente superior al potencial de celda de 1.1 V observado en la voltamperometría para la desproporción de un electrón del  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ . Este potencial debería evitar la reducción irreversible de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^0$  que se ha observado en la voltamperometría en aproximadamente 2.4 V y que tiene un potencial de celda en combinación con el par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  de aproximadamente 3.1 V. El corte de descarga se fijó en 0.04 V para permitir que el sistema se descargue completamente sin introducir reacciones secundarias.

La figura 14 ilustra los ciclos 3-10. Se observa una meseta de descarga a aproximadamente 0.3 V para los diez ciclos. Esto probablemente corresponde a la desproporción de un electrón de la especie  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  que tiene un potencial de celda de 1.1 V. Los voltajes de carga y descarga fueron respectivamente más altos y más bajos que los voltajes de la celda determinados. En la configuración de la celda H, los electrodos estaban separados por una distancia significativa aproximadamente 10 cm. Teniendo en cuenta la concentración de 0.5 M del soporte y la presencia del separador de membrana de intercambio aniónico, los sobrepotenciales óhmicos fueron probablemente significativos. Las eficiencias coulombicas aumentaron de forma constante desde aproximadamente 74 % para el ciclo 3 a aproximadamente 97 % para el ciclo 10. Este aumento con el número de ciclos se debe a una reacción lateral desconocida, siendo una posibilidad la corrosión del material del electrodo. Las eficiencias energéticas fueron razonablemente constantes en un 21 % a lo largo de los ciclos, lo que sugiere que el uso de los cortes de tensión impidió la reducción irreversible de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^0$  [18].

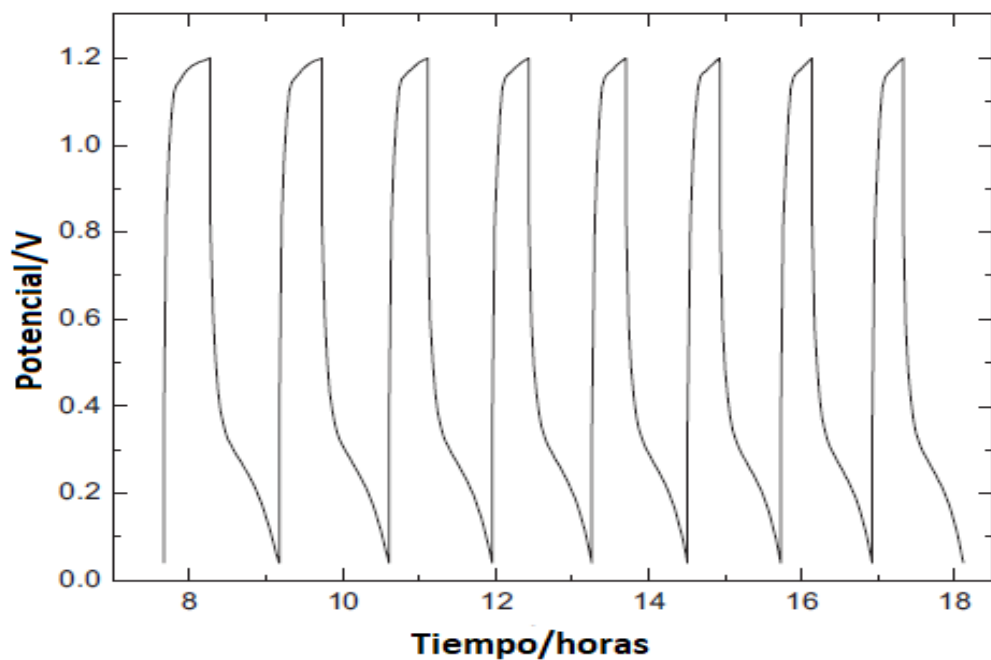


Figura 14: Curvas de carga-descarga para 0.05 M  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  y 0.5 M  $\text{TEABF}_4$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; corriente de carga 1 mA con corte de 1.2 V y corriente de descarga 0.4 mA con corte de 0.04 V temperatura ambiente [18].



#### 2.8.4 Sistema Redox de complejos de cobalto

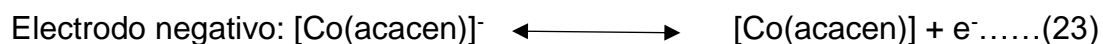
Como se ha mencionado anteriormente, los complejos metal-ligante pueden dividirse en dos tipos de complejos de ligante: complejos de acetilacetato y complejos de 2,2-bipiridina [14].

Recientemente, se ha desarrollado un tercer grupo de complejos, los complejos de bis(acetilacetona) etilendiamina, y se ha creado una nueva batería de flujo redox monometálica que utiliza un electrolito de cobalto (II) bis(acetilacetona) etilendiamina (Co(acacen)) soportado por TEAPF<sub>6</sub>(hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) [14].

En la figura 15 se representa sistema redox de Co(acacen) se evaluó configurado con un electrodo de grafito y un AEM (AMI-7001). La reacción redox en los electrodos positivo y negativo se examinó en un electrodo de carbón vítreo de la siguiente manera [14]:



$$E^0 = -0.2 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$$



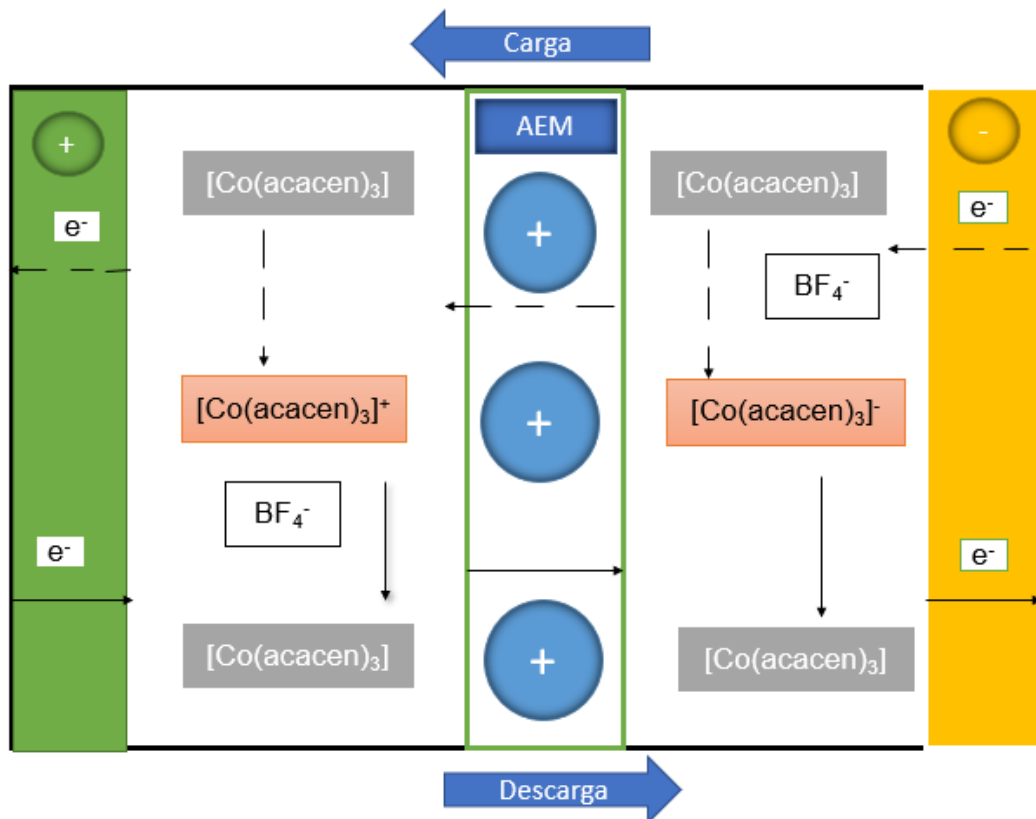


Figura 15 Sistema de flujo redox no acuoso de acetilacetonato de cobalto [14]

En esta celda se utiliza la voltamperometría cíclica para medir la cinética del electrodo de las reacciones anódicas y catódicas. Se observan tres pares redox en la ventana de potencial, estas reacciones en el electrodo son cuasi-reversibles y juntas producen un potencial de celda de 2.0 V. Las características de carga-descarga de este sistema se evalúan en una celda de vidrio de tipo H. Se obtienen las eficiencias coulombicas de hasta 90, 24 % por ciclo, con una corriente de carga de 1 mA y de descarga de 0.5 mA .La densidad energética de las baterías de flujo redox está limitada por el potencial de la celda, la concentración de las especies activas y el número de electrones transferidos durante la descarga por mol de iones redox activos. Se observa una buena reversibilidad del Co(acacacn) en el intervalo de temperatura probado, de 0 °C a 50 °C. La batería de flujo redox de Co(acacacn) no acuosa muestra un potencial de celda mayor que el sistema de vanadio convencional [19].

### Influencia de los factores de funcionamiento

Se muestran los voltamperogramas cíclicos en  $0.01 \text{ mol}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{acacen})$  y  $0.1 \text{ mol}^{-1}$   $\text{TEAPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  a varias temperaturas que se muestran en la Figura 16

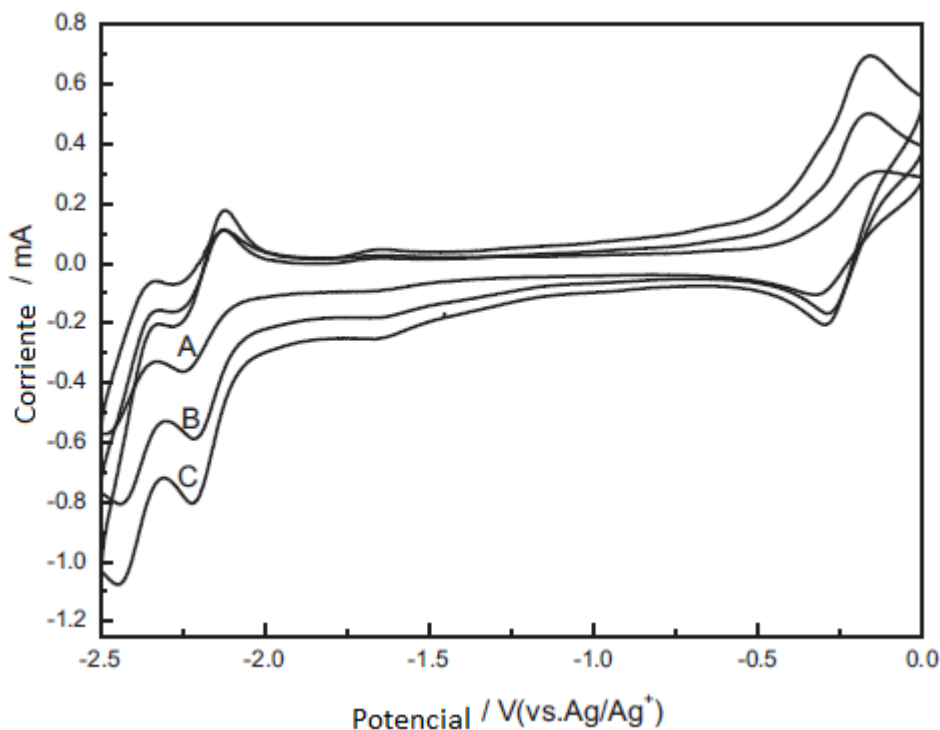


Figura 16 Voltamogramas cíclicos en  $0.01 \text{ mol}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{acacen})$  y  $0.1 \text{ mol}^{-1}$  de  $\text{TEAPF}_6$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con una velocidad de barrido de  $0.10 \text{ V s}^{-1}$  a varias temperaturas: (A)  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  (B)  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (C)  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  [19].

La reversibilidad del  $\text{Co}(\text{acacen})$  no mostró un cambio significativo en el rango de temperaturas de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que significa que el  $\text{Co}(\text{acacen})$  puede utilizarse en la RFB no acuosa como especie activa en un amplio rango de temperaturas. Para los sistemas acuosos tradicionales, la temperatura de funcionamiento está limitada a más de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , pero no lo está para el sistema no acuoso, lo que supone una importante ventaja en la aplicación. Se comprobó que el efecto de la temperatura afecta principalmente a los siguientes puntos [19]:

(1) los picos de corriente de los dos pares redox aumentan con el aumento de las temperaturas, lo que probablemente causado por el aumento de los coeficientes de difusión de las especies activas. En el voltamperograma cíclico, la corriente de pico es proporcional al coeficiente de difusión, por lo que a mayor temperatura, se obtiene una mayor corriente de pico [19].

(2) Para el par redox Co(II)/Co(I), no se observa un cambio evidente en la separación de los picos. Sin embargo, para el par redox Co(III)/Co(II), la separación de los picos disminuyó claramente cuando la temperatura aumentó de 0 °C a 25 °C, lo que se debe principalmente al desplazamiento del pico catódico hacia la dirección positiva [19].

(3) La relación entre la corriente de pico anódica y catódica para los dos pares redox es a la vez lejana de la unidad, lo que indica la complejidad en el proceso del electrodo [19].

### Carga y descarga

Se evaluaron los rendimientos de carga-descarga de la RFB con Co(acacen) utilizada como especie activa para las RFB no acuosas con una celda de vidrio de tipo H. Debido a la baja concentración de las especies activas en el electrolito y a la existencia de una gran caída óhmica y polarización en la celda de tipo H, se empleó una baja densidad de corriente con corriente de carga  $I_c = 1$  mA y corriente de descarga  $I_d = 0.5$  mA. La tensión de corte de la carga se fijó en 2.1 V, ligeramente superior al potencial de la celda de 2.0 V para la desproporción de un electrón de Co(acacen). Este potencial debería evitar la reducción irreversible de Co(I) observada en los voltamperogramas cíclicos. El voltaje de corte de descarga se fijó en 0 V para permitir que el sistema se completamente descargado.

En la figura 17 se ilustra los ocho primeros ciclos de carga y descarga. La eficiencia coulombica y energética alcanzaron valores relativamente constantes después de 4 ciclos, y luego se observan curvas de carga-descarga similares. Los voltajes de descarga son inferiores a los voltajes de las celdas alcanzados por los voltamperogramas cíclicos. Esto puede deberse a la gran caída óhmica y a la polarización en la celda de tipo H. La baja conductividad del electrolito, la distancia relativamente grande entre los dos electrodos y la presencia del separador, probablemente provocan una gran caída óhmica. La eficiencia coulombica es del 90.24 % y del 87.88 % en el ciclo 5 y ciclo 8. La pérdida de la eficiencia coulombica fue posiblemente causada por el cruce de las especies activas a través de la membrana de intercambio aniónico y/o reacciones secundarias desconocidas. Es necesario seguir investigando para modificar la membrana y adaptarla al sistema no acuoso [19].

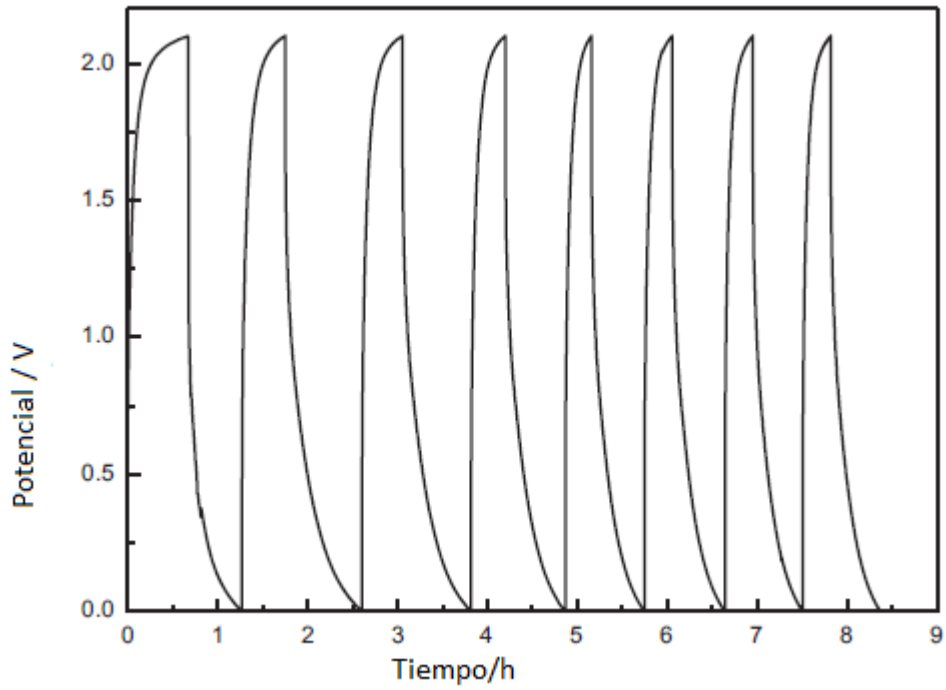


Figura 17 Curvas de carga-descarga de los electrolitos con  $0.01 \text{ mol}^{-1}$  de  $\text{Co}(\text{acacen})$   $0.1 \text{ mol}^{-1}$   $\text{TEAPF}_6$  y  $I_d = 0.5 \text{ mA}$ ,  $I_c = 1 \text{ mA}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [19].

### 2.8.5 Sistema Redox de los complejos de uranio

El uranio tiene cuatro estados de oxidación que van del III al VI en las solución. Los estados de oxidación elevados del uranio en las valencias V y VI se estabilizan mediante la formación del idéntico dioxouranio lineal [20].

Por lo cual, Yamamura propuso una RFB no acuosa utilizando complejos de uranio como material reactivo negativo y positivo en disolventes apróticos polares como se observa en la figura 18 [14].

Para establecer el principio de los compuestos de uranio como materiales activos, la investigación de los complejos de  $\beta$ -diketonato de uranio se llevó a cabo sobre [20]:

- 1-La solubilidad de los materiales activos.
- 2- La reacción del electrodo de los complejos de  $\beta$ -diketonato de U(VI) y U(IV).
- 3- La estimación del potencial de circuito abierto de la batería.

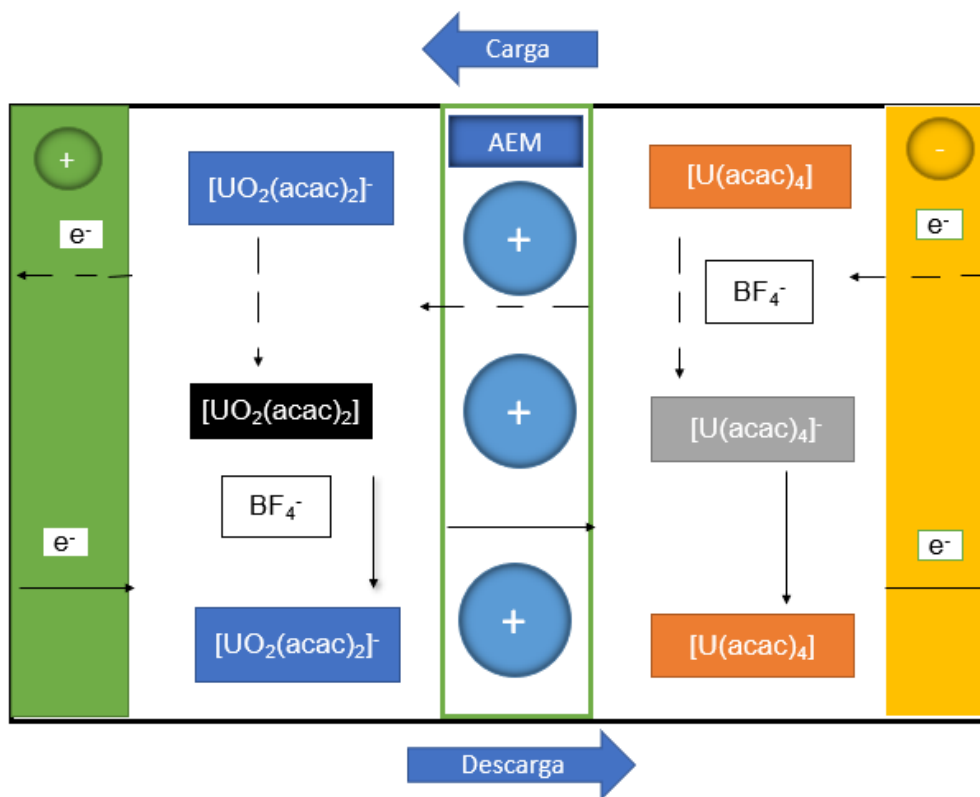
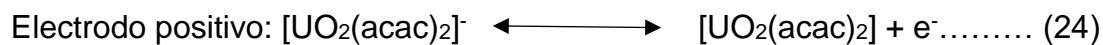
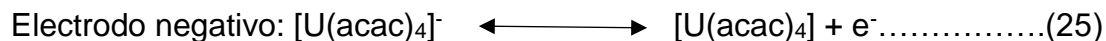


Figura 18 Sistema de flujo redox no acuoso: acetilacetonato de uranio [14].

Se supone que el OCP es de aproximadamente 1.0 V para el ligante acetilacetato (acac) utilizando la solución de  $\beta$ -diketonatos de U(VI)/U(V) como catolito y la solución de  $\beta$ -diketonatos de U(IV)/U(III) como anolito. Las ecuaciones redox son las siguientes [14]:



$$E^0 = -1.45 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$$



$$E^0 = -2.45 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$$

Se informa de que podría obtenerse un OCP mayor si se utilizan ligantes con mayor alcalinidad. Sin embargo, la prueba de carga-descarga no está demostrada para una aplicación práctica en este informe. Por lo tanto, debe evaluarse en una celda de flujo montada con una membrana. Los efectos de los ligantes y los disolventes en las membranas deberían investigarse más a fondo [14].

### 2.8.6 Sistema Redox de Zn- Ce

En la figura 19 se representa el concepto de la pila de zinc-cerio que surgió originalmente del alto potencial positivo estándar del par Ce(IV)/Ce(III), un alto potencial negativo para la disolución/deposición del Zn, la alta solubilidad de los iones metálicos en el ácido metanosulfónico acuoso y la posibilidad de generar el altamente oxidante cerio (IV) con una buena eficiencia de corriente en un ánodo inerte. Además, se ha informado que el par Ce(IV)/Ce(III) tiene una cinética relativamente rápida en una variedad de medios. La idea de emplear ácido metanosulfónico como electrolito para la pila de zinc/ cerio fue divulgada en las patentes estadounidenses, aunque gran parte del desarrollo práctico se llevó a cabo posteriormente en Plurion [21].

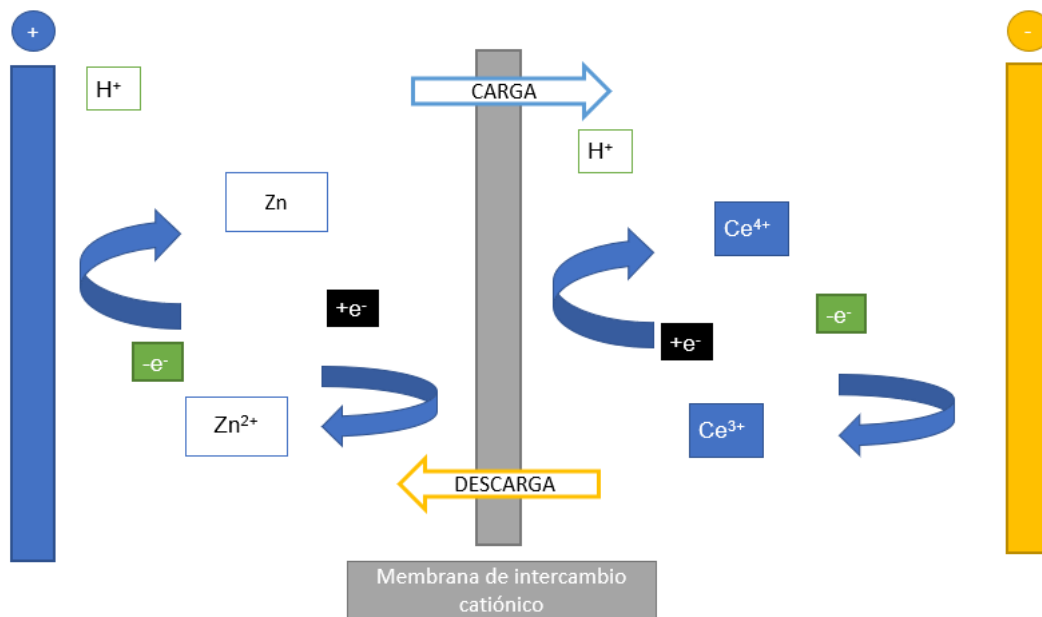
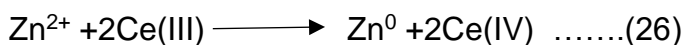


Figura 19 representación de una celda de flujo redox de zinc cerio [12].

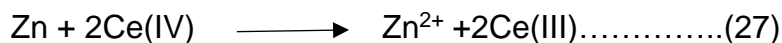
Como se dijo este sistema ha sido desarrollado por Plurion Systems Inc. y el funcionamiento exitoso de esta celda es a densidades de corriente tan altas como 400- 500 mA cm<sup>-2</sup> [12]:

Donde la reacción de carga es:



Mientras que la reacción de descarga es:





En la práctica, la batería suele estar formada por múltiples celdas unitarias comprimidas en una pila bipolar con placas finales macizas. El tamaño de los electrodos y el número de celdas determinan la corriente máxima de la batería y el potencial de la celda, respectivamente. En la práctica, la membrana no es completamente selectiva al transporte de protones y, con el tiempo, se produce la mezcla de los iones de zinc (II) y cerio (III) [21].

El par Zn (II)/Zn es atractivo como electrodo negativo en baterías de flujo redox acuosas, ya que el Zn (II) es muy soluble en muchos electrolitos acuosos; el par tiene un potencial estándar más negativo que casi cualquier otro par posible en medios acuosos; y la reacción tiene una cinética rápida que permite tanto la carga como la descarga con pequeños sobrepotenciales. Por lo tanto, la carga y descarga de un electrodo de zinc es posible en condiciones controladas, pero el rendimiento está siempre limitado por la eficiencia de la corriente para la deposición de zinc durante la carga y la estabilidad del zinc a la corrosión en circuito abierto (es decir, durante el almacenamiento en estado de carga) [21].

El otro reto es depositar el zinc metal como una capa compacta y uniforme, sin huecos. En el caso de los electrodos de gran superficie, el "cambio de forma" es un problema relacionado con la deposición más pronunciada que se produce en las regiones inferiores de la celda durante el ciclo de carga [21].

Por otro lado la voltamperometría del par Ce(IV)/Ce(III) se ha estudiado en una variedad de soluciones acuosas ácidas y se ha encontrado que el par tiene una cinética bastante rápida. Sin embargo, en la mayoría de los medios, la solubilidad de la especie de cerio es insuficiente para el funcionamiento práctico de las baterías de flujo. El interés por el Ce IV en electrolitos de ácido metanosulfónico como agente oxidante en la oxidación electroquímica mediada de compuestos orgánicos ha generado información de fondo útil para la aplicación del par Ce(IV)/ Ce(III) en baterías. Los estudios preliminares de voltametría mostraron que el CeIV/CeIII es un par cuasi-reversible en ácido metanosulfónico sulfónico [21].

Esto lleva a un voltaje de la celda del sistema Zn/Ce en comparación con otros sistemas redox durante la carga es de aproximadamente 2.5 V y cae por debajo de 2 V en el ciclo de descarga. En 2004 se patentó un sistema de Zn/Ce con una celda que contenía ánodos de plástico de carbono y cátodos de malla de titanio platinizado de 100 cm<sup>2</sup> de superficie geométrica separados por una membrana de Nafion® (de tipo no especificado) [12].

El hueco ánodo-membrana era de 0.4 cm mientras que el cátodo-membrana era de 0.2 cm con 0.3 mol dm<sup>-3</sup> Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 1.3 mol dm<sup>-3</sup> de ZnO en ácido metanosulfónico

al 70 % en peso como anolito y con un caudal de 1.3-1.4 L min<sup>-1</sup> [8]. El catolito consistía en 0.36 mol dm<sup>-3</sup> de Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0.9 mol dm<sup>-3</sup> de ZnO en 995 g de ácido metanosulfónico a un flujo de 1.4-1.5 L min<sup>-1</sup>, la celda funcionaba a 60 °C [12].

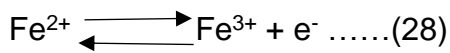
La ventana de potencial amplia operativa se consigue utilizando ácido metanosulfónico en lugar de agua pura como disolvente, lo que minimiza la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, además de ayudar a la galvanización [22].

Otra ventaja del ácido metanosulfónico sobre otros ácidos son el bajo costo, el hecho de que el metanosulfonato no es reactivo con los reactivos y los productos, la estabilidad a las oxidaciones anódicas y de cerio (III), la alta solubilidad del cerio (III) y del cerio (IV), la alta eficiencia de la corriente (> 90 %), las oxidaciones orgánicas rápidas y la alta selectividad con muchos reactivos [23].

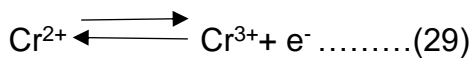
La reacción redox del Ce (III)/Ce (IV) es cinéticamente lenta y el Ce (III) tiene una difusividad algo baja. La alta fuerza del ácido facilita la solubilidad del Ce (IV); sin embargo, la solubilidad del Ce (III) disminuye a mayores concentraciones de ácido [22].

### 2.8.7 Sistema Redox Fe-Cr

El desarrollo moderno de lo que podríamos llamar una RFB comenzó con el desarrollo de un sistema de hierro/cromo (Fe/Cr) en la década de 1970 en la NASA, que demostró un sistema de 1 kW/13 kWh para una aplicación de matriz fotovoltaica. El sistema Fe/Cr se basa como se puede observar en la figura 20, en una solución acuosa de un par redox férrico/ferroso en el electrodo positivo ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ); el electrolito negativo es una mezcla de iones crómicos y cromo ( $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ ); la mayoría de los sistemas utilizan ácido clorhídrico como electrolito soporte. Las reacciones de transferencia de carbono en cada electrodo son:



$$E^0=0.77\text{V vs SHE}$$



$$E^0=0.41\text{V vs SHE}$$

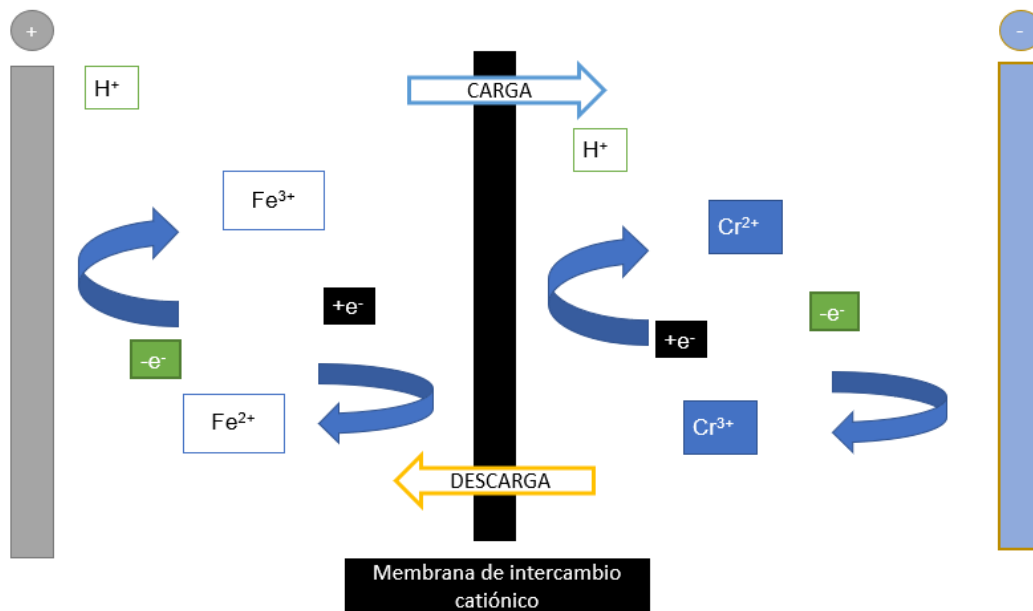


Figura 20 representación de una celda de flujo redox de hierro cromo [12].

En esta celda de flujo redox, el caudal de cada reactivo es siempre superior al requisito de flujo estequiométrico, lo que da como resultado la utilización total del reactivo en un solo paso por la celda [12].

En cada celda, una membrana de intercambio iónico o catiónico separa las dos soluciones reactivas que fluyen. En una situación ideal, la membrana impide la difusión cruzada de los iones de hierro y cromo, permitiendo el paso libre de los iones de cloruro e hidrógeno para completar el circuito eléctrico a través de la celda [12].

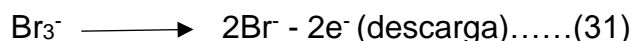
El sistema puede funcionar con un IEM/separador y electrodos de fieltro de carbono de bajo costo. Ambas reacciones de transferencia de carga sólo requieren una transferencia de un solo electrón, lo que se espera que simplifique la transferencia de carga y dé lugar a sobrepotenciales superficiales razonables sin electrocatalizadores específicos. De hecho, el par redox de hierro es altamente reversible en electrodos de carbono o grafito, pero el par redox de cromo tiene una cinética significativamente más lenta y requiere electrocatalizadores. Este sistema tiene un potencial de circuito abierto relativamente bajo (entre 0.90 y 1.20 V), y los diseñadores deben soportar el paso del hierro a la corriente de cromo y viceversa. Algunas empresas japonesas construyeron baterías similares mediante la concesión de licencias de las patentes de la NASA, pero no han demostrado una mejora en la baja tensión de salida y la eficiencia [22].

### 2.8.8 Sistema Redox de bromo-polisulfuro

En estas baterías, los electrolitos durante el ciclo de descarga son: bromuro de sodio en el lado positivo, y polisulfuro de sodio en el lado negativo. Estas especies químicas son abundantes, su costo es razonable y son muy solubles en medios acuosos. Durante el ciclo de carga mostrado en la figura los iones bromuro se oxidan a bromo y se acomplejan como iones de tribromuro. Las reacciones de la semicelda son las siguientes: en el electrodo positivo, los iones bromuro se transforman en iones tribromuro [12]:

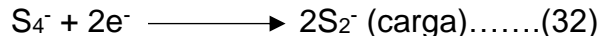


$$E^0 = 1.09 \text{ V vs SHE}$$



$$E^0 = 1.09 \text{ V vs SHE}$$

En el electrodo negativo el azufre presente como anión polisulfuro soluble, se reduce a ion sulfuro en el ciclo de carga; las reacciones se simplifican a [12]:



$$E^0 = -0.265 \text{ V vs SHE}$$

Las soluciones electrolíticas están separadas por una membrana selectiva de cationes para evitar que los aniones de azufre reaccionen directamente con el bromo y el equilibrio eléctrico se consigue mediante el transporte de iones de sodio a través de la membrana [12].

En la descarga, el ion sulfuro es el agente reductor y el ion tribromuro la especie oxidante. El potencial de la celda en circuito abierto es de alrededor de 1.5 V y varía en función de la concentración de las especies electroquímicamente activas.

Los retos de este sistema son: (a) la naturaleza de los diferentes electrolitos provoca la contaminación cruzada de ambas soluciones electrolíticas durante un periodo de tiempo, (b) la dificultad de mantener el equilibrio electrolítico, es decir, una composición fija, (c) la posibilidad de deposición de especies de azufre en la membrana y (d) la necesidad de evitar la formación de  $\text{H}_2\text{S}$  (g) y  $\text{Br}_2$  (g).

## 2.9 Baterías híbridas de flujo Redox

Hay otras configuraciones de baterías que comparten una herencia de desarrollo y algunos problemas comunes con lo que clasificaríamos como RFB en el sentido de que el material activo puede introducirse a la celda electroquímica, o se retiran de ella, sin desmontar la estructura de la celda, pero que no almacenan todo el material activo en forma líquido o gaseoso. Como tales, podríamos considerarlas celdas de semiflujo con reacciones electroquímicas que son más complicadas que el simple cambio entre los estados de oxidación de una sola especie entre ellas se encuentra las siguientes [22].

### 2.9.1 Sistema Zinc- Bromo

En la figura 21 se representa una celda de flujo redox de zinc/bromo la cual ha presentado mucho interés como fuente de energía recargable por su buena densidad energética, el alto voltaje de la celda, el alto grado de reversibilidad y la abundancia de reactivos de bajo costo [12].

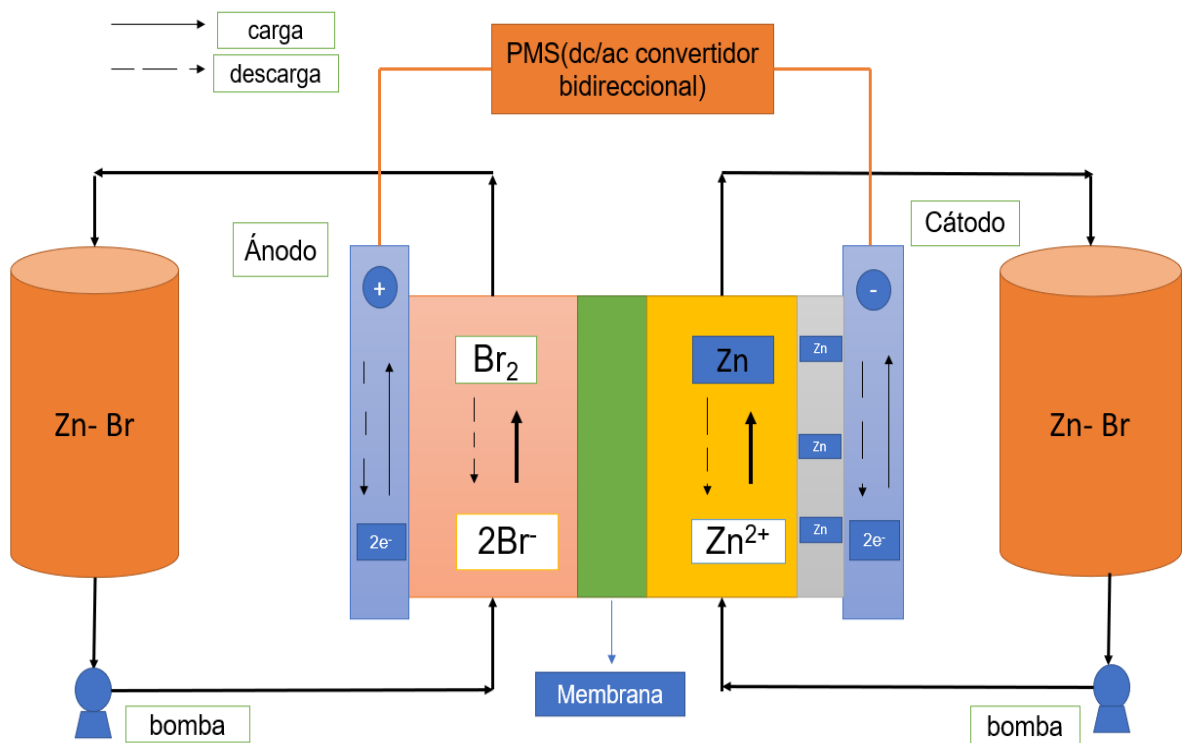
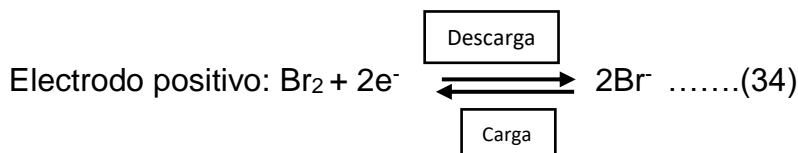


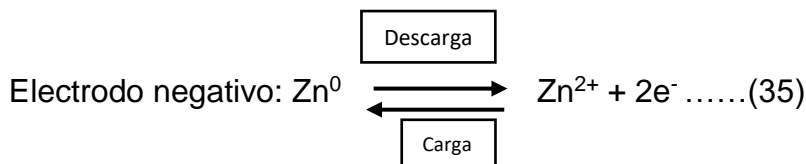
Figura 21 Esquema de un sistema híbrido Zn-Br. Se muestra un convertidor electroquímico de una sola celda [2].

Se han propuesto varias celdas de flujo redox basadas en el zinc como la de zinc-bromo la cual ha llegado a un nivel industrial. Es la más investigada y comercializada con éxito, Ensync Energy systems, EEUU fabricó un sistema de 2 MW/2 MWh para el servicio de nivelación de carga en 2004 [2].

Redflow Ltd. (Australia) y Primus Inc. (EE.UU.) están produciendo RFB de Zn-Br para el servicio de nivelación de carga con energías almacenadas de hasta 600 kWh desde el año 2000. En la década de 1980, las baterías de zinc bromo se experimentaron para los vehículos eléctricos. En los años 90, se probaron vehículos eléctricos con baterías de Zn-Br de 35 kWh en la Universidad de California, por Toyota Motors (Japón) en el modelo EV-3036 (7 kWh, 106 V), y por Fiat (Italia) en un coche urbano Panda (18 kWh, 72 V, 250 A h). Esta batería es comúnmente conocida como el ejemplo más representativo de las baterías de flujo híbridas. Las soluciones acuosas de bromuro de zinc se utilizan como electrolito almacenado en ambos depósitos y se bombean a la pila. El bromo está siempre disuelto, mientras que el zinc es sólido en una pila cargada y se disuelve a  $Zn^{2+}$  es una pila descargada. Este zinc sólido se deposita sobre el electrodo negativo de carbono, confiriendo así el carácter híbrido a la pila. En este proceso, las dendritas pueden crecer y, tras un ciclo prolongado, pueden causar el bloqueo del canal y el fallo de la celda. Las semirreacciones electroquímicas son [2]:



$$E_0 = 1.09 \text{ V vs SHE}$$



$$E_0 = -0.76 \text{ V vs SHE}$$

Para evitar la reducción del  $Br_2$  en el electrodo de zinc durante la carga, el espacio entre los electrodos positivo y negativo suele estar dividido por un separador poroso. Se hace circular una segunda fase líquida con el electrolito para capturar el bromo y evitar que llegue al electrodo de zinc [12].

La fase orgánica contiene agentes complejantes, como las sales de amonio cuaternario, con las que el bromo se asocia para formar una emulsión. Esta emulsión es insoluble en agua, tiene una densidad diferente a la del agua y viaja con el electrolito hasta el tanque de almacenamiento donde se separa por gravedad [12].

La celda presenta un alto voltaje estándar de 1.85 V y una elevada energía específica teórica de  $440 \text{ Wh kg}^{-1}$ , pero ambas cifras son inferiores en el caso de los sistemas reales, por ejemplo, los sistemas comerciales presentan una energía específica de  $60\text{--}85 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Además, estos sistemas presentan en general densidades de corriente bastante bajas, típicamente unas decenas de  $\text{mA cm}^{-2}$ . Las celdas de Zn-BR no tienen limitaciones de vida útil porque los electrolitos no sufren los efectos del envejecimiento: se proponen vidas útiles de 11 a 14 años a nivel comercial. Los sistemas piloto de ZBB son capaces de realizar cargas/descargas de hasta 10 horas con un rendimiento comparable al de los VRB comerciales y pueden funcionar con densidades de corriente de hasta  $80 \text{ mA cm}^{-2}$ , con eficiencias energéticas en torno al 80 %. Los problemas de la pila de Zn/Br<sub>2</sub> son, entre otros, la corrosión del material, las elevadas tasas de autodescarga, la insatisfactoria eficiencia energética [8].

Debido a que deben descargarse completamente cada día para evitar que el crecimiento de las dendritas provoque un cortocircuito en el separador y también deben “cortocircuitarse” periódicamente en las terminales mientras funciona la bomba del electrolito, para eliminar completamente el zinc de las placas de la batería [2].

Otra desventaja de este sistema es que el par Zn/Zn<sup>2+</sup> reacciona más rápido que el par bromo/bromuro, provocando la polarización y eventualmente el fallo de la batería. Para superar esto, normalmente se utiliza un electrodo de carbono de alta superficie en el lado del cátodo; sin embargo, la superficie activa del carbono acaba disminuyendo y se produce la oxidación del recubrimiento de carbono [12].

Aunque el zinc y el bromo son materiales de bajo costo los sistemas Zinc-bromo no son más baratos que un VRB equivalente, debido a los costosos agentes secuestrantes/complejantes necesarios para evitar las emisiones tóxicas de vapor de bromo [2].



## 2.9.2 Sistema plomo ácido

En la figura 22 se representa una batería de plomo-ácido. En donde las reacciones de transferencia de carga, tal y como están escritas en las ecuaciones 36 y 37, son las mismas que en una configuración tradicional de batería sellada de plomo-ácido. Las baterías de plomo-ácido no lanzan el mismo ion entre el electrodo negativo y el positivo; es decir, el  $Pb^{2+}$  se introduce y se elimina de la solución en el electrodo negativo a medida que el plomo se disuelve y se recubre [22]:

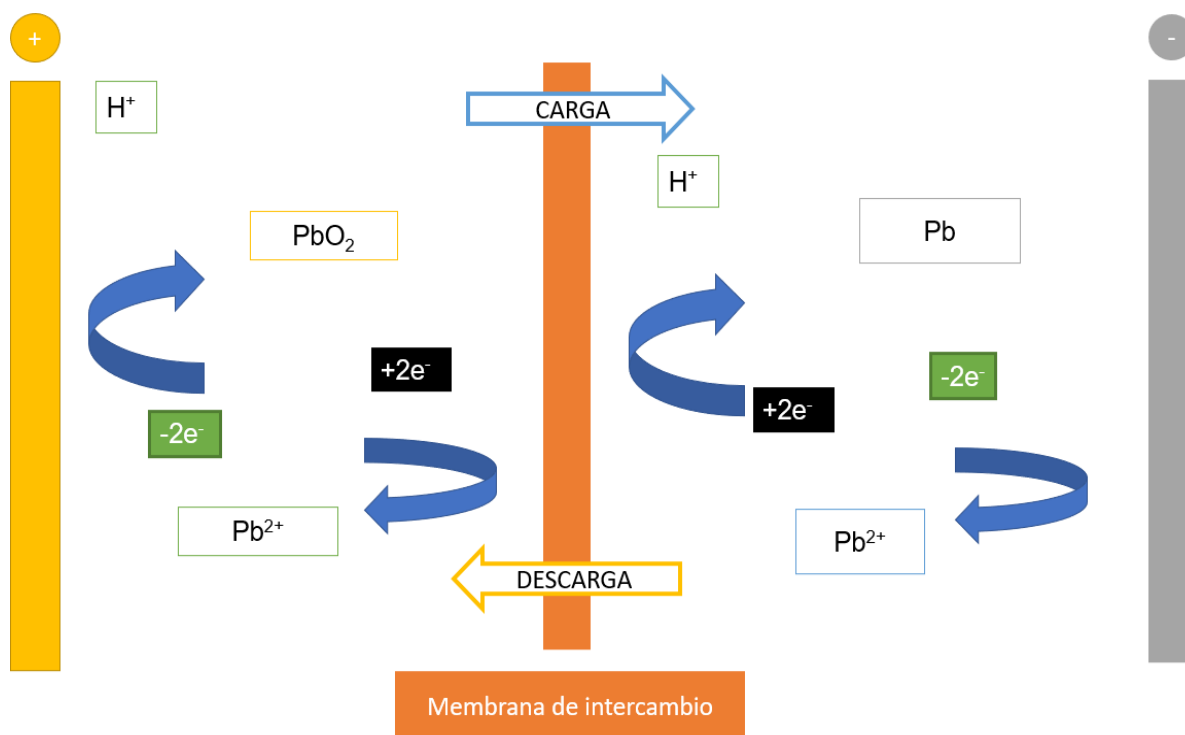


Figura 22 El concepto de batería soluble de plomo-ácido [8].



$$E^0 = -0.13 \text{ V vs RHE}$$

Pero en el electrodo positivo, los iones de plomo se combinan con el agua para producir dióxido de plomo y protones:



$E^0 = 1.49 \text{ V vs RHE}$

Como los iones de plomo se producen en la etapa de oxidación en el electrodo negativo y se producen en la etapa de reducción en el electrodo positivo en la descarga, no hay riesgo de cruce que disminuya la eficiencia global del sistema [6].

Mientras se mantengan las formas sólidas de plomo y dióxido de plomo en los electrodos negativo y positivo, la circulación del electrolito puede mantener el potencial de circuito abierto de la batería y permitir un mayor rendimiento específico de la celda que con las celdas de plomo-ácido selladas o inundadas, asumiendo un peso y volumen mínimos en el tanque de almacenamiento externo [22].

Al igual que con otras configuraciones de flujo semisólido, existen riesgos asociados al mantenimiento de la morfología de la fase sólida, ya que el material puede desprenderse o crecer a través del separador y provocar problemas de cortocircuito [22].

## 2.10 Selección de electrolitos

Los sistemas de electrolitos pueden seleccionarse en función de las siguientes propiedades, que generalmente son deseables para las baterías de flujo redox:

- Una cinética rápida en la interfaz electrodo-electrolito.
- Un potencial de circuito abierto relativamente grande.
- Un costo razonable.
- Alta solubilidad en el electrolito del proceso [16].

### Ventajas

En comparación con otras tecnologías de almacenamiento electroquímico, en las RFB, la conversión de energía está separada del almacenamiento de energía, lo que permite un dimensionamiento independiente de la potencia y la energía. Esta característica permite una capacidad prácticamente ilimitada, simplemente utilizando depósitos de almacenamiento más grandes. Las RFB tienen más ventajas que los dispositivos electroquímicos cuando se requieren tiempos de almacenamiento superiores a 4-6 horas. Las reacciones de la RFB son completamente reversibles, lo que permite que la misma celda funcione como convertidor de electricidad en energía química y viceversa. Las RFB funcionan cambiando la valencia de los metales, sin consumirlos, lo que permite una larga vida útil. La temperatura de la celda puede controlarse fácilmente regulando el flujo de electrolito, lo que permite que las celdas funcionen en condiciones óptimas, por ejemplo, con el máximo rendimiento. El SOC (estado de carga) se puede controlar fácilmente a través de la tensión de la celda, mientras que las descargas muy profundas son viables y no afectan a la morfología de la celda. No se produce autodescarga porque los dos electrolitos se almacenan en tanques diferentes, y las celdas pueden dejarse completamente descargadas durante largos periodos de tiempo sin efectos negativos [1].

Las RFB tienen una capacidad de respuesta rápida que les permite abarcar desde la calidad de la energía hasta los servicios de gestión energética. Además, es posible el reabastecimiento rápido mediante el intercambio de soluciones, en caso de necesidad, y además requieren poco mantenimiento [1].

## Desventajas

La densidad de potencia y de energía de las RFB es baja en comparación con otras tecnologías, lo que las hace inadecuadas para las aplicaciones móviles en la actualidad. En consecuencia, las áreas activas de las celdas y las membranas son bastante grandes, lo que aumentan las dimensiones de la batería y provocan altos gradientes transversales de las soluciones que fluyen hacia los sitios de actividad electroquímica dentro de los electrodos. En consecuencia, esto reduce la densidad de corriente media y la corriente nominal con respecto a los valores teóricos máximos, alcanzables con una densidad de corriente máxima uniforme. Dado que los electrolitos son conductores, son propensos a las corrientes de derivación, es decir, a las corrientes eléctricas a lo largo de los canales de distribución y flujo, que producen pérdidas adicionales y afectan a la eficiencia eléctrica. Se requiere un control minucioso de la temperatura del electrolito para evitar la precipitación de la solución por debajo de 15 °C y por encima de 35 °C. Para ello es necesario controlar el calor/la temperatura mediante sistemas específicamente diseñados [1].

## Capítulo 3. Clasificación de las baterías de flujo Redox con vanadio

### 3.1 Sistema de baterías Redox de vanadio/vanadio (VRB)

Las baterías de flujo redox presentan muchas ventajas técnicas respecto a otros sistemas de almacenamiento de energía, así como una excelente combinación de eficiencia energética, costo de capital y costos del ciclo de vida en comparación con otras tecnologías [24].

Por lo cual, en las últimas décadas se han estudiado y desarrollado RFB basadas en diferentes propiedades químicas. Entre ellas, la más exitosa es la RFB totalmente de vanadio, que ha alcanzado un auge comercial a partir de la década de 1980. El sitio web de Vanitec enumera 26 empresas como productores de esta tecnología y se han instalado varias plantas en todo el mundo. Entre las más grandes se encuentra la subestación de Minami Hayakita en Japón, de 15 MW y 60 MWh, construida por Sumitomo Electric Ind. para Hokkaido Electric Power Inc. en 2015, y la estación de almacenamiento de energía en Fraunhofer ICT en Pfinztal (Alemania), con una potencia de 2 MW y 20 MWh y puesta en marcha en 2019, mientras que UniEnergy Technologies, de Estados Unidos, ha instalado varios sistemas de 2 MW y 8 MWh [2].

El mayor proyecto hasta ahora es la estación de almacenamiento de 200 MW y 800 MWh diseñada por Rongke Power de China. Cuando esté terminada será, con mucho, la mayor planta de almacenamiento de energía electroquímica más grande del mundo [2].

El VRB tiene características únicas y altamente competitivas en comparación con las soluciones de baterías alternativas.

- Emplea la misma solución electrolítica en ambas celdas, eliminando así la contaminación cruzada y los problemas de mantenimiento del electrolito a los que se enfrentan todas las demás baterías de flujo redox.
- Posibilidad de ampliar la capacidad de almacenamiento de la batería con un bajo costo de capital, simplemente aumentando el volumen del electrolito y el tamaño del depósito.
- La vida indefinida de los electrolitos de vanadio reduce los costos de sustitución y minimiza los residuos.
- Posibilidad de una alta eficiencia energética (hasta el 80 %).
- Sistemas sencillos de control y supervisión.

- Ciclos de vida largos.
- Problemas de seguridad mínimos.
- Puede descargarse por completo sin dañar la batería.

Sin embargo, como ocurre con todos los sistemas electroquímicos, durante el funcionamiento pueden producirse una serie de reacciones secundarias durante el funcionamiento que pueden causar la pérdida de capacidad en ciclos de carga y descarga prolongados. Entre ellas se encuentran los siguientes procesos:

1- La oxidación de los iones V (II) en la semicelda negativa provoca un desequilibrio entre las especies electroactivas positivas y negativas y la consiguiente pérdida de capacidad.

2- Reacciones secundarias de gasificación durante la carga, en particular la evolución del hidrógeno en el electrodo negativo, lo que provoca un desequilibrio entre las especies electroactivas positivas y negativas y la consiguiente pérdida de capacidad.

3-Transferencia diferencial de iones de vanadio de una semicelda a la otra causando una acumulación en una semicelda y una dilución correspondiente en la otra.

4-Transferencia volumétrica del electrolito de una semicelda a la otra debido a la caída de presión diferencial a través de la membrana [24].

Mientras que cualquier pérdida de capacidad causada por los procesos (3) y (4) puede corregirse fácilmente mediante una simple remezcla periódica de electrolitos para el equilibrio de las composiciones de los electrolitos y los niveles de líquido en cada depósito, las pérdidas de capacidad por los procesos (1) y (2) sólo pueden corregirse mediante el reequilibrio químico o electroquímico de los estados de oxidación de los dos electrolitos de las medias celdas [24].

### 3.1.1 Funcionamiento

En la figura 23 se representa un celda de flujo redox de vanadio- vanadio que funciona como un RFB estándar con las soluciones electrolíticas positiva y negativa almacenadas en dos tanques desde los que circulan a las celdas electroquímicas por medio de dos bombas. Gracias a la capacidad del vanadio de existir en solución en cuatro estados de oxidación diferentes, los iones de vanadio se utilizan en ambos compartimentos, a saber, vanadio IV-V ( $\text{VO}_2^+$  tetravalente-pentavalente y  $\text{VO}^{2+}$ ) en el electrolito positivo y vanadio II-III (bivalente-trivalente  $\text{V}^{2+}$  y  $\text{V}^{3+}$ ) en el electrolito negativo. Las semirreacciones electroquímicas producidas por estas soluciones en las celdas son [2]:



$E^0 = +1.00 \text{ V vs. SHE}$



$E^0 = 0.26 \text{ V vs. SHE}$

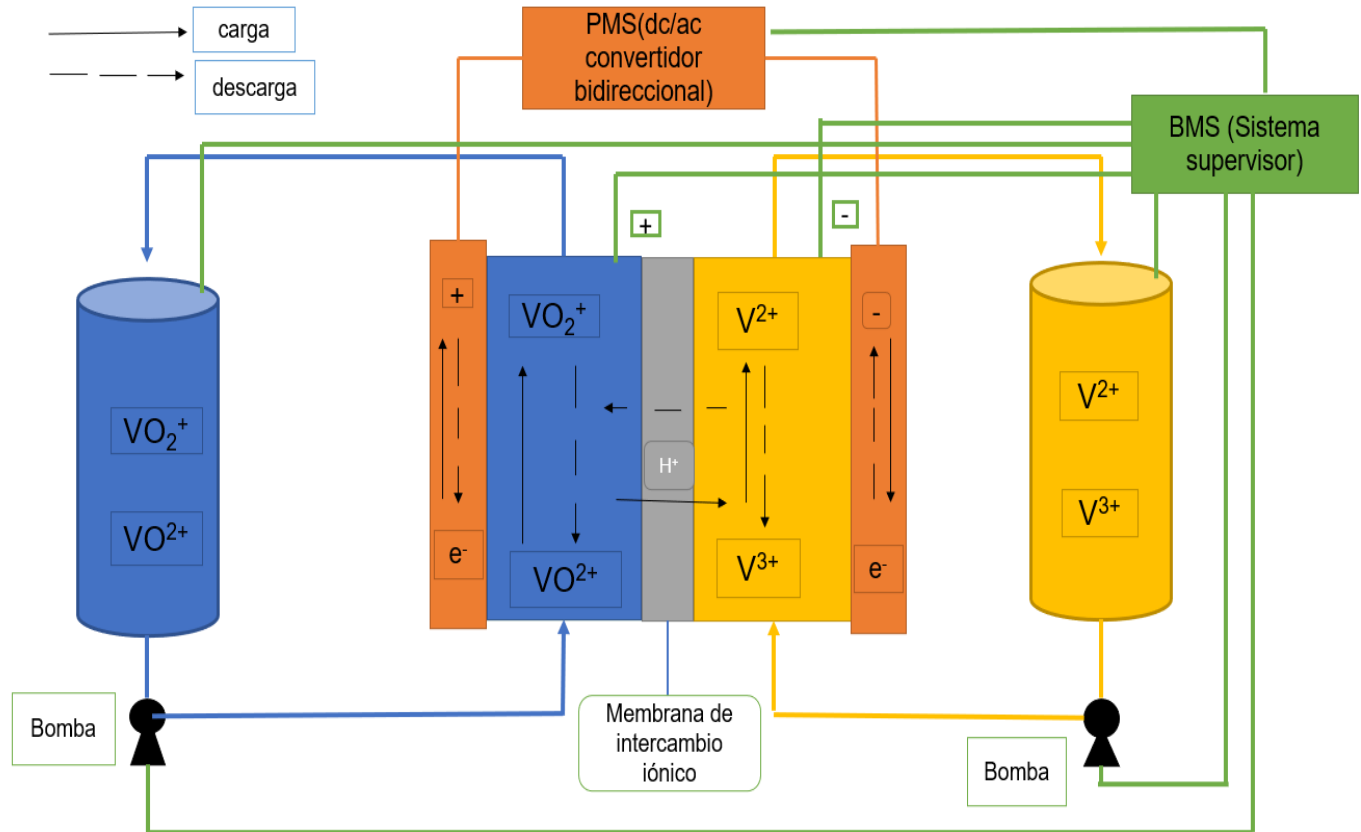


Figura 23: Esquema de un sistema VRFB de clase kW. Se muestra un convertidor electroquímico de una sola celda [2].

### 3.1.2 Influencia de los electrolitos en el rendimiento de la VRB

Desde la perspectiva del diseño del sistema de electrolitos VRB, la densidad de energía de los VRB está significativamente influenciada por sus actividades electroquímicas y las concentraciones de iones de vanadio. El tamaño del tanque del electrolito y el de la pila se reducen al aumentar la concentración de vanadio y la actividad electroquímica de los electrolitos de vanadio. La solubilidad del vanadio en el electrolito positivo, que suele ser inferior a la del electrolito negativo, limita principalmente la densidad energética. El ion V (V) se sabe que es estable incluso a altas concentraciones de hasta 3 M en 6 M sulfato/bisulfato por debajo de 30 °C. Sin embargo, por encima de 50 °C, los iones V (V) precipitan fácilmente en forma de  $V_2O_5$  a 1.8 M. La primera versión comercial del VRB, llamada Generación 1, presentaba una densidad energética de 20-35 W h kg<sup>-1</sup> debido a la baja solubilidad del vanadio. Para solucionar este límite, se ha sugerido sustituir el par redox positivo por un par de mayor densidad energética. Los candidatos incluyen RFB de vanadio y bromo basada en Br<sup>-</sup>/Br<sup>3-</sup>, RFB de magnesio y vanadio basada en Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> y la



RFB de vanadio-cerio basada en  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . A pesar de su mayor densidad energética, sufren de contaminación cruzada. Otro enfoque para aumentar la densidad de energía del VRB es mejorar la estabilidad de los iones de vanadio altamente concentrados modificando el electrolito [25].

El otro factor importante que afecta a la densidad energética es la tensión de la celda. La combinación de dos pares redox de iones de vanadio proporciona un voltaje de equilibrio de la celda de 1.25 V. Es mayor que el de la RFB de Fe-Cr (1.18 V), una versión más sencilla de la tecnología RFB, lo que hace que la VRFB sea más densa energéticamente que la RFB de Fe-Cr [25].

El voltaje de la celda de equilibrio puede aumentarse adoptando un par redox con un potencial redox más alto para el electrodo positivo y/o un par redox negativo con un potencial redox más bajo para el electrodo negativo, tal y como se ha demostrado en la batería de Zn-Br. Tiene una tensión de circuito abierto (1.85 V) y una densidad de energía mayor que VRB. Sin embargo, sufre la reacción de evolución del hidrógeno en el electrodo negativo durante la carga que consume al electrolito y disminuye la eficiencia coulombica. Se atribuye al bajo potencial redox del par redox  $\text{Zn}/\text{Zn}^+$  (-0.76 V frente a SHE). Aunque la evolución del hidrógeno que se produce en el caso de la VRB, disminuye la eficiencia coulombica, no es tan significativa como en el caso de la RFB de Zn-Br. La ventaja más singular del VRB es la inmunidad a la contaminación cruzada. La difusión de los materiales activos positivos y negativos a través del separador provoca una mezcla de los dos materiales activos y crea un desequilibrio de capacidad entre el electrolito positivo y el negativo, lo que provoca no sólo una pérdida de eficiencia sino también una pérdida irreversible de capacidad. Este cruce de especies activas no puede evitarse en las plataformas tecnológicas actuales. En este sentido, el uso del mismo elemento de vanadio para las soluciones electrolíticas positivas y negativas es muy beneficioso; el cruce de vanadio provoca una pérdida de eficiencia, sin embargo, la pérdida de capacidad se puede mitigar mediante técnicas de reequilibrio adecuadas [25].

### 3.1.3 Solubilidades y estabildades de la VRB

La concentración de vanadio del electrolito del VRB, que es un factor decisivo para la densidad de energía del VRB, está limitada por la solubilidad del ion vanadio y la estabilidad de la temperatura. Además, la estabilidad de la temperatura influye significativamente en el costo del VRB, ya que la de gestión del calor para controlar la temperatura de funcionamiento en un rango estrecho aumenta el costo. En este sentido, la investigación sobre electrolitos de vanadio se ha centrado en aumentar la concentración de vanadio y la estabilidad de la temperatura [25].

La solubilidad de los iones de vanadio y la estabilidad de la temperatura varían en función del estado de oxidación de los iones de vanadio. A una concentración de vanadio de 2 M, los iones V (II), V (III) y V (IV) precipitan en una solución de ácido sulfúrico de 5 M por debajo de 10 °C. A la misma concentración, los iones V (V) son bastante estables a baja temperatura, pero son inestables por encima de los 40 °C. Estas características de solubilidad limitan la temperatura de operación en un rango de 10-40 °C [25].

Por otro lado, la concentración de ácido sulfúrico influye mucho en la solubilidad del vanadio. A medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico, la solubilidad disminuye para los iones V (II), V (III) y V (IV) debido al efecto del ion común; con concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la concentración total de sulfato aumenta, lo que desplaza el equilibrio hacia una menor disociación del sulfato de vanadio. Rahman midió la solubilidad del ion V (IV) con la variación de la concentración de concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la temperatura, y sugirió un modelo de predicción de la solubilidad utilizando el modelo funcional de Debye-Huckel. Él informó que la tasa de disminución de la solubilidad del V (IV) con la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es mayor para el régimen de baja concentración de ácido que para el régimen de alta concentración de ácido debido a una mayor disociación de iones bisulfato (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) a iones sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Además, a mayor temperatura, la solubilidad aumenta con la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porque la segunda constante de disociación del ácido sulfúrico disminuye. Sin embargo, para los iones V (V), su estabilidad aumenta con el incremento de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esto se debe a la presencia de más iones H<sup>+</sup>, que favorecen la reacción de retroceso en la siguiente reacción:



La principal limitación para la concentración del electrolito de vanadio es la precipitación térmica de los iones V (V) a una temperatura elevada. La inestabilidad del V (V) a alta temperatura se debe a la fácil descomposición de la estructura hidratada del VO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup> en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tal como se describe en las siguientes ecuaciones.



Un estudio con la teoría del funcional de la densidad DFT (Density functional theory) muestra que el proceso anterior es endotérmico y acelerado con el aumento de la temperatura. Se investigaron con más detalle los efectos de las concentraciones de vanadio y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se informó de que V (V) a una concentración 3, 5 M a 6 M de

sulfato total/ bisulfato era estable a 30 °C. Pero a 40 °C o más, se produce la precipitación de V (V), por lo que la concentración total de V (V) disminuyó. Para resolver este problema, se necesita una alta concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a estas altas concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, las densidades de potencia se reducen significativamente debido al aumento de la viscosidad [25].

Este aumento de la viscosidad es una de las cuestiones importantes en el diseño del electrolito hacia una mayor concentración de vanadio. Aunque una alta concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mejora la solubilidad y la estabilidad térmica de los iones V (V), las difusividades de los iones de vanadio se reducen debido al aumento de la viscosidad, lo que provoca una gran polarización del electrodo. Además, la pérdida de potencia por el bombeo del electrolito es mayor con un electrolito más viscoso, lo que provoca una reducción de la eficiencia energética total del sistema. En este sentido, la industria demanda con insistencia un electrolito de vanadio altamente concentrado y de baja viscosidad [25].

#### 3.1.4 Conducción iónica

Desde la perspectiva del rendimiento de la batería de los electrolitos VRB las conductividades iónicas de los electrolitos de vanadio, que suelen ser de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, deben ser altas para conseguir polarización óhmica baja y una capacidad de velocidad elevada. La conductividad depende de las concentraciones de iones H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y vanadio y del estado de carga. Se comprobó que la conductividad iónica del electrolito V (V) disminuye con la concentración de iones de vanadio en un rango de 2-5 M a concentraciones constantes de sulfato/bisulfato de 5, 6 y 7 M debido a una menor concentración de protones. Con una concentración de iones de vanadio de 2 M, las conductividades de los electrolitos V (II), V (III), V (IV) y V (V) se incrementaron ligeramente al aumentar la concentración total de sulfato de 4 M a 5 M debido a una mayor concentración de protones.

Con un aumento del SOC las conductividades iónicas del electrolito positivo y negativo aumentan debido a sus mayores concentraciones de protones; en el electrolito positivo, se generan dos protones con la oxidación de un solo ion V (IV), y en el electrolito negativo, se entrega un protón desde el electrolito positivo a través de la membrana del electrolito polimérico para el equilibrio de la carga [25].

#### 3.1.5 Reacción del electrodo

Las propiedades electroquímicas de los electrolitos de vanadio se han analizado mediante diversas técnicas de medición electroquímica. Según las mediciones de voltamperometría cíclica para electrolitos de V (V) 2 M, la diferencia de potencial

entre el pico de oxidación del V (IV) y el pico de reducción del V (V) disminuía con el aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lo que indica una mayor reversibilidad. Sin embargo, la corriente límite medida por voltamperometría de barrido lineal con un electrodo de disco giratorio disminuyó monótonicamente con el aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tanto para los electrolitos 2 M V (IV) como V (V), lo que se correlaciona bien con el aumento de la viscosidad con la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El efecto de la concentración de vanadio también se analizó mediante voltamperometría cíclica: a una concentración total de sulfato de 6 M, los picos redox del par V (IV)/V (V) se intensificaron más con la concentración de vanadio hasta 3.5 M; sin embargo, por encima de 3.5 M, los picos se redujeron, lo que se explica por el fuerte aumento de la viscosidad a partir de la concentración de vanadio de 3.5 M [25].

Se han realizado pocas investigaciones cuantitativas de la cinética de reacción para las parejas redox VRB. Para la pareja redox  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$ , Zhong y colaboradores informaron de un coeficiente de transferencia de carga de 0.71 y una constante de velocidad de  $2.47 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$  con un electrodo compuesto de carbono en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gattrell y colaboradores reportaron una alta asimetría en la polarización de la reacción redox  $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2^+$  con un electrodo de grafito como se muestra en la figura 24.

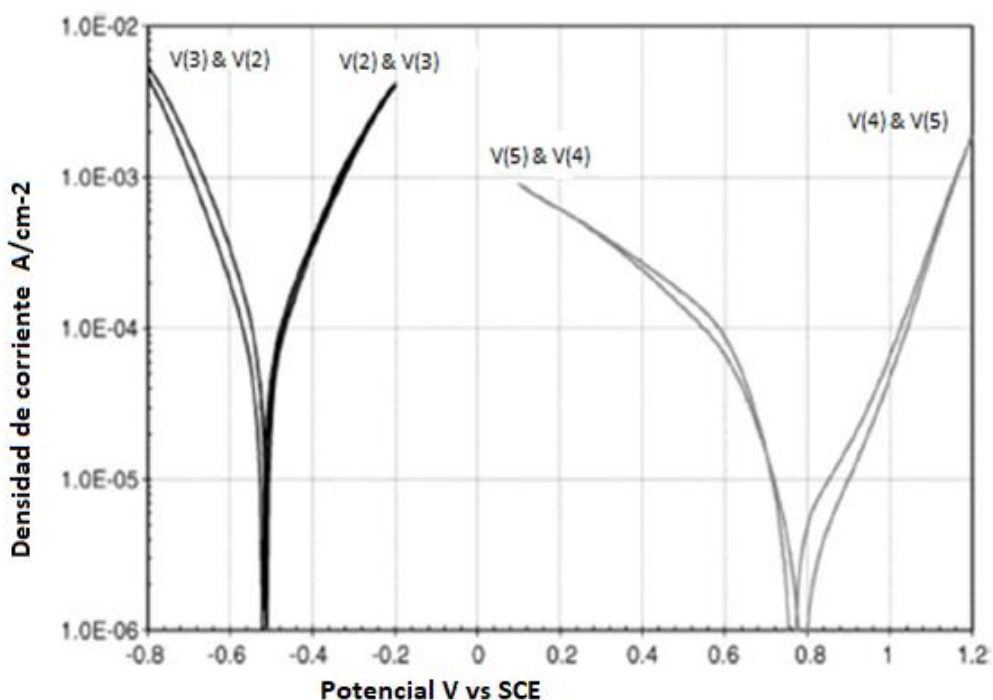


Figura 24. Curvas de polarización que muestran las dos reacciones utilizadas en un VRB (electrodo de grafito, 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , 4000 rpm, 20 C. Curva izquierda 16 mM V(II) y 36 mM V(III). Curva de la derecha 31 mM V(IV) y 19 mM V(V)) [25].

Estos resultados sugieren que el  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  tiene una limitación cinética y es problemático. Estas características electroquímicas de la reacción redox  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  se explicaron como que esta reacción redox no era una simple reacción de transferencia de un solo electrón, sino que es una reacción de varios pasos en la que la transferencia de oxígeno puede preceder o seguir a un paso de transferencia de electrones. En este caso, las curvas de polarización difieren de la forma ideal de Butler-Volmer. La reacción redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  es relativamente más rápida que la reacción  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$  según Gattrell y colaboradores. Como se muestra en la figura 24 la corriente de intercambio para la reacción redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  parece ser mucho mayor que la de la reacción redox  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ . Además, la alta simetría de la reacción redox  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$  sugiere su simple reacción de transferencia de un electrón [25].

### 3.2 Sistema de baterías Redox vanadio / bromo

Dado que hay límites en cuanto a la cantidad de vanadio que puede almacenarse en solución en el sistema VRB, algunos de los mismos investigadores que fueron pioneros en el trabajo sobre la celda VRB observaron que la solubilidad del vanadio podría potenciarse en presencia de iones haluro. En este caso en la figura 25 se representa, durante la carga, los iones bromuro de la semicelda positiva se oxidan a lo que se supone que es el ion polihaluro  $\text{Br}_2\text{Cl}^-$ ; el potencial formal de este par es aproximadamente 1.3 V más positivo que el par  $\text{V (II)}/\text{V (III)}$  [22].

Los investigadores pudieron demostrar solubilidades significativamente más altas en este sistema, se demostraron soluciones de bromuro de vanadio con casi el doble de solubilidad en una base molar en relación con las soluciones de sulfato de vanadio [22].

La mayor solubilidad del bromuro de vanadio da lugar a mayores densidades de energía (35-70 Wh/L) en comparación con los sistemas VRB (25-35 Wh/L). Sin embargo, la preocupación potencial de los sistemas redox de vanadio/bromo son las emisiones tóxicas de vapor de bromo durante el funcionamiento, por lo que también se utilizan agentes complejantes de bromo, como el bromuro de tetrabutilamonio, el polietilenglicol, el bromuro de N-metil-N-etil morfolinio y el bromuro de N-metil-N-etil pirrolidinio para disminuir o eliminar las emisiones de vapor de bromo durante el funcionamiento.

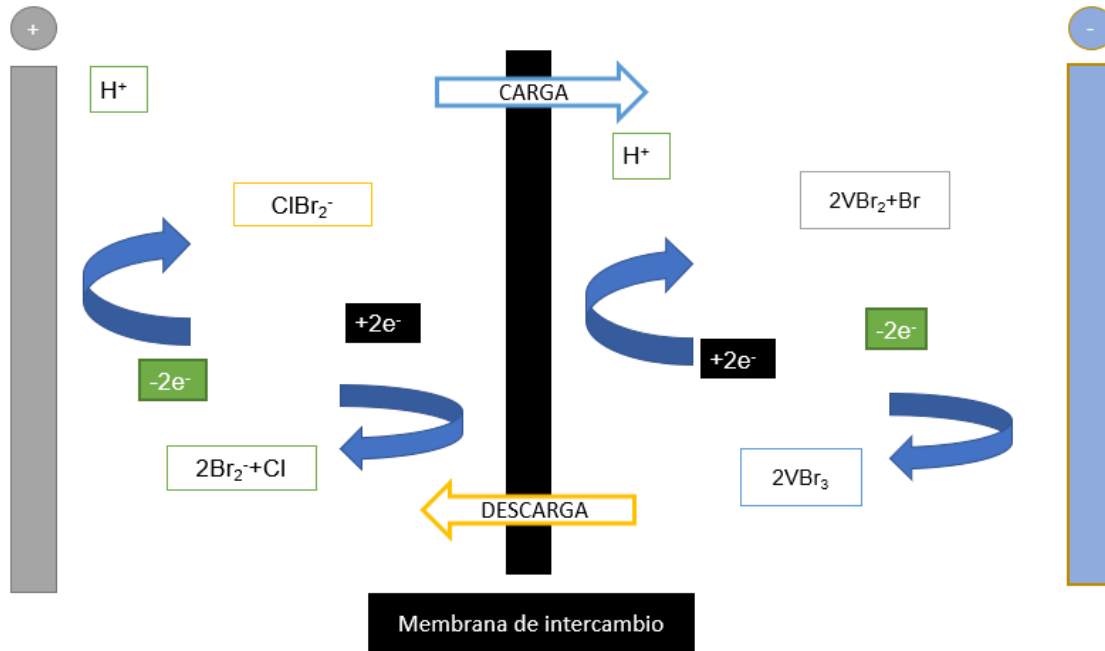
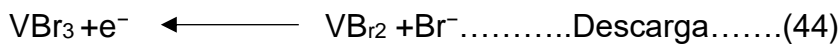
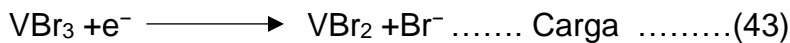
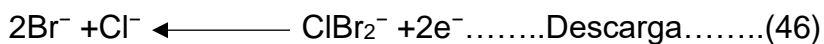
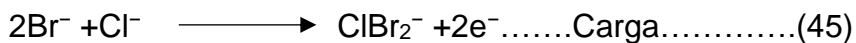


Figura 25 Representación de una celda de flujo redox de vanadio bromo [12].

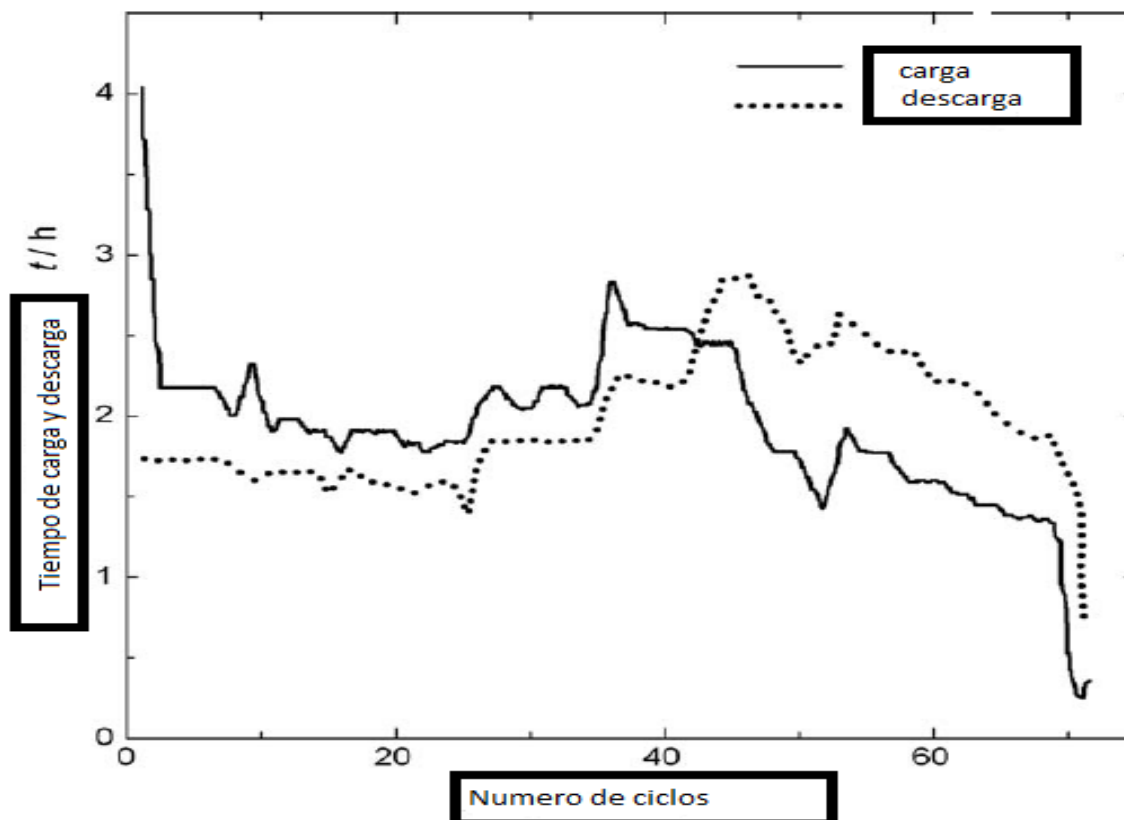
La celda de flujo redox de vanadio-bromo mostrada en la figura anterior emplea el par redox  $VBr_2/VBr_3$  en el electrodo negativo:



Y el par redox  $Cl^-/BrCl_2^-$  en el electrodo positivo



Y en la figura 26 se representan los tiempos de carga y descarga en una celda de flujo redox V-Br.



La figura 26 muestra el tiempo de carga y descarga en función del número de ciclos de una típica celda de flujo redox de bromuro de vanadio a una corriente de 1 A. La celda contenía un separador de membrana de intercambio iónico Nafion® 112 en un electrolito formado por una solución de bromuro de V (IV) de  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  en HBr o HBr/HCl de  $3\text{-}4 \text{ mol dm}^{-3}$  a cada lado de la membrana [12].

### 3.3 Sistema de baterías Redox de complejos de vanadio

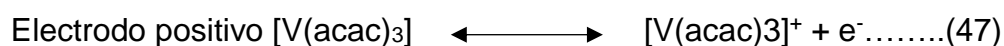
Se ha investigado la electroquímica de una batería de flujo redox de un solo componente que emplea acetilacetonato de vanadio (III) en acetonitrilo y tetrafluoroborato de tetraetilamonio. La cinética del electrodo de las reacciones anódicas y catódicas se estudió mediante voltametría cíclica. Los pares V (II)/V (III) y V (III)/V (IV) fueron cuasi-reversibles y juntos produjeron un potencial de celda de 2.2 V. El coeficiente de difusión del acetilacetonato de vanadio se estimó en el rango de  $1.8\text{-}2.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente [26].

Las características de carga-descarga de este sistema se evaluaron en una celda de vidrio tipo H, y se lograron eficiencias coulombicas cercanas al 50 %.

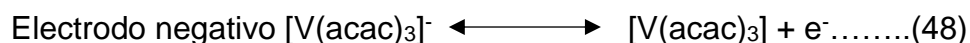
El sistema de flujo redox  $V(acac)_3$  que emplea acetonitrilo y  $TEABF_4$  fue desarrollado para ser una celda de tipo H ensamblada con electrodos de grafito y un AEM. Hay tres estados de oxidación para la reacción redox en este sistema, y el electrolito que contiene  $V(acac)_3$  existe inicialmente en ambos compartimentos (el anolito y el catolito) [14].

Durante la descarga, el  $V(acac)_3$  se oxida a  $[V(acac)_3]^+$  en el electrodo positivo (ánodo) y se reduce a  $[V(acac)_3]^-$  en el electrodo negativo (cátodo); así, la disminución de la eficiencia coulombica causada por la contaminación cruzada de los electrolitos se mejora utilizando el mismo electrolito en ambos compartimentos [14].

Las reacciones redox en los electrodos negativo y positivo son las siguientes:



$$E^0 = 0.46 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$$



Se observan eficiencias coulombicas de alrededor del 50 % en un estado de oxidación del 50 % para el electrolito. Dado que dos parejas redox revierte al mismo estado de oxidación en el modo de descarga, se obtiene un potencial de celda más alto y un cruce más bajo en el sistema redox  $V(acac)_3$  no acuoso [14].

La química de la batería de flujo redox de acetilacetonato de vanadio no acuosa ofrece un potencial formal más alto que la RFB de vanadio acuosa y utiliza menos especies redox activas, minimizando la necesidad de regeneración del electrolito [27].

Esto se explica si se produce el cruce de cualquiera de los complejos cargados, las especies cargadas negativa y positivamente se combinarán en la fase de solución, provocando la autodescarga por la formación del intermedio neutro [27].



## Capítulo 4 Aplicaciones tecnológicas de las RFB

Las aplicaciones de las baterías RFB incluyen no sólo la nivelación de la carga, que era el objetivo inicial del desarrollo, sino también la compensación instantánea de la caída de tensión y el suministro de energía de emergencia en los sitios de los consumidores; la estabilización de la fluctuación de la salida para las fuentes de energía naturales, como la generación de energía eólica y solar, que recientemente se está volviendo cada vez más común; y la regulación de la frecuencia en el sistema de energía para el suministro de energía eléctrica de alta calidad [8].

La tabla 3 muestra los sistemas de prueba y los sistemas de uso práctico para los que Sumitomo Electric ha suministrado productos, junto con sus fines de aplicación. Ejemplos de aplicación de la batería de RFB [8].

Tabla 3 ejemplos de aplicaciones de baterías de flujo redox [8].

Cliente o propietario	Aplicación	Capacidad de producción	Año de entrega
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo	450 kW × 2H	1996
Edificio de oficinas	Investigación y desarrollo (nivelación de la carga)	100 kW × 8H	2000
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo	200 kW × 8H	2000
NEDO	Producción de energía eólica estabilización de la fluctuación verificación (unidad única)	170 kW × 6H	2000
Constructor	Investigación y desarrollo (combinación con energía solar)	30 kW × 8H	2001
Fábrica	Tensión instantánea compensación de caída, control de corte de picos	3 MW × 1.5sec (1.5MW × 1H)	2001
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo	250kW × 2H	2001
Universidad	Nivelación de la carga	500 kW × 10H	2001

Laboratorio	Investigación y desarrollo	42 kW × 2H	2001
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo	100 kW × 1H	2003
Edificio de oficinas	Nivelación de la carga	120 kW × 8H	2003
Universidad	Tensión instantánea compensación de flecha, nivelación de carga	55 kW × 5H	2003
Empresa ferroviaria	Investigación y desarrollo (nivelación de carga, compensación de caída de tensión)	30 kW × 3H	2003
Edificio de oficinas	Investigación y desarrollo	100 kW × 2H	2003
Centro de datos	Tensión instantánea compensación de la caída de tensión, suministro de energía de emergencia	300 kW × 4H	2003
Laboratorio	Nivelación de la carga	170 kW × 8H	2004
Edificio de oficinas	Nivelación de carga, alimentación de emergencia para la lucha contra el fuego equipo de extinción de incendios	100 kW × 8H	2004
Universidad	Nivelación de carga, alimentación de emergencia para la lucha contra el fuego equipo de extinción de incendios	125 kW × 8H	2004
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo	152 kW × 2.6H	2005
Museo	Nivelación de carga, alimentación de emergencia	120 kW × 8H	2005

	para la lucha contra el fuego equipo de extinción de incendios		
Empresa de energía eléctrica	Investigación y desarrollo (combinación con energía solar)	100 kW x 4H	2005
NEDO	Producción de energía eólica estabilización de la fluctuación verificación (parque eólico)	4 MW x 1.5H	2005

Tras la tabla, se explican las distintas aplicaciones.

#### 4.1 Sistema de nivelación de la carga

Ya pocos dudan de que las energías renovables son la apuesta para lograr una reducción de emisiones y de la dependencia de los combustibles fósiles. Pero estas se enfrentan a retos como la intermitencia que hace que algunas fuentes sucias mantengan su presencia encareciendo además el precio de la electricidad. Frente a esto las baterías se han convertido en una alternativa, y dentro de estas hay tecnologías como las baterías de flujo que se posicionan como una forma económica y eficiente de dar respaldo a las renovables [28].

Y es que a pesar del fuerte despliegue de las baterías de litio, estas se enfrentan a problemas como su todavía elevado costo y muchas veces las dificultades para encontrar los materiales que las forman. Algo que hace muy interesante la búsqueda de alternativas como las baterías batería de flujo de vanadio. Como recordamos, estas baterías cuentan con un electrolito líquido que circula entre los dos tanques, que tienen una membrana de separación. Cuando las partículas pasan a través de esta membrana, se genera electricidad de forma similar a la de una pila de combustible. La capacidad de cada instalación se ajustar simplemente cambiando el tamaño de los tanques, mientras que su potencia puede ser cambiada ajustando el tamaño de la membrana [28].

Al principio, cuando se inició el desarrollo de las baterías de RFB el propósito era desarrollar baterías de almacenamiento de energía de gran capacidad para su instalación en subestaciones eléctricas, para nivelar la carga y mejorar el factor de carga; sin embargo, el primer ejemplo de su uso práctico fue un sistema instalado

en un consumidor. Los consumidores pueden reducir el consumo de energía eléctrica y utilizar energía nocturna de bajo costo almacenando energía durante noche cuando la demanda es baja y utilizando la energía de la batería en las horas pico del día para satisfacer la demanda máxima de energía, reduciendo así el costo de la carga eléctrica y, en algunos casos, reduciendo el costo de la carga, reduciendo el tamaño de las instalaciones de recepción de energía. Desde el punto de vista de los proveedores de energía, las baterías de RFB permiten tener suministros de energía más eficientes, ya que nivelan la carga de energía eléctrica, beneficiando tanto al consumidor como al proveedor [8].

Además este tipo de baterías pueden almacenar energía durante largos periodos de tiempo sin perder carga, y no sufren degradación frente a temperaturas extremas. Pero sin duda su punto más diferenciador es que su costo puede ser potencialmente mucho menor que las baterías de litio. Mientras que en las baterías de flujo redox anteriores se usaba bromo y vanadio disueltos en ácido, los investigadores están probando con materiales más accesibles y seguros. Con una solución menos corrosiva, también se permite reducir el costo de los tanques [28].

La figura 27 y figura 28 muestran un caso de aplicación de baterías de RFB en una universidad. La figura 27 muestra los cubículos de baterías que albergan 12 pilas instaladas en el primer piso del almacén. La figura 28 muestra los depósitos de electrolito y las bombas instaladas en el sótano. Cada depósito de electrolito, fabricado en caucho, tiene de goma, tiene unos 4 m de altura y una capacidad neta de 31 m<sup>3</sup>, y cada uno está instalado en un marco de hierro. El sistema consta de tres bancos, uno de los cuales incluyen cuatro pilas de CA 168 kW × 10 horas de capacidad, y tiene una potencia de CA 500 kW y una capacidad de 5.000 kWh [28].



Figura 27: Sistema de 500 kW para la nivelación de cargas (cubículos de baterías) [8].

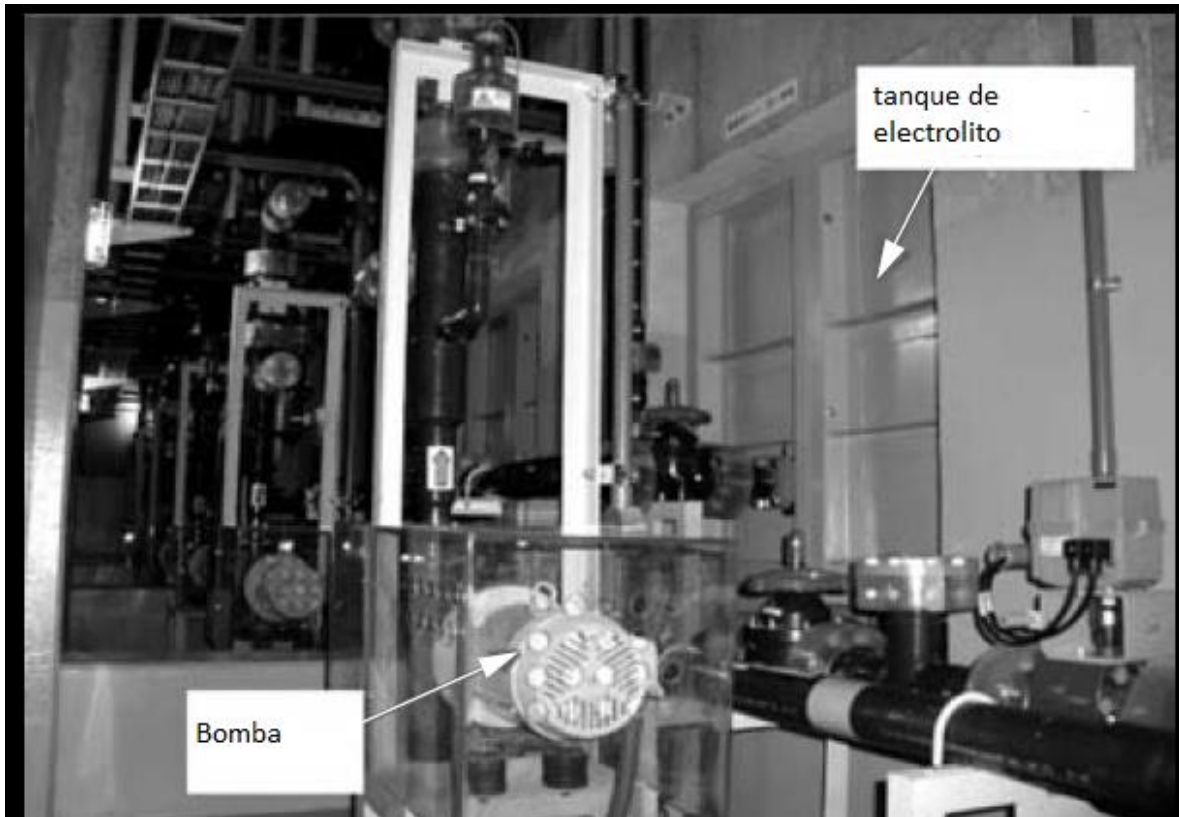


Figura 28: Sistema de 500 kW para la nivelación de la carga (depósito de electrolitos) [8].

Para lograr un alto rendimiento de la batería, la futura investigación debe dirigirse a abordar las siguientes cuestiones de transporte:

- 1- Aumentar la velocidad local del electrolito, pero mantener un bajo trabajo de bombeo para el transporte de especies activas en el electrodo maximiza el rendimiento de la celda. Esto puede lograrse identificando un diseño óptimo del campo de flujo, así como diseñando la estructura porosa del electrodo [21].
- 2- La vía de transporte de carga en el electrodo debe acortarse al máximo, pero manteniendo al mismo tiempo una superficie elevada. Esto se puede conseguir diseñando la estructura del electrodo para que tenga una superficie elevada con una baja tortuosidad [21].
- 3- La cuestión clave con respecto al transporte de carga y masa a través de la membrana es reducir simultáneamente la resistencia al transporte de carga, pero restringir el transporte de masa de las especies activas y del agua. Esto

puede lograrse desarrollando una membrana de alto rendimiento que tenga una capa selectiva fina y una alta selectividad [21].

#### 4.2 Aplicación de las baterías RFB en el caso de sistema de compensación de caída de tensión instantánea

En las plantas de semiconductores y otras fábricas, una caída de tensión instantánea puede dañar los productos en proceso. Si se tiene en cuenta la pérdida de oportunidades de negocio resultante de un restablecimiento de las instalaciones, la pérdida podría ser enorme. Cuando se utiliza en tal aplicación, se requiere un sistema de baterías de RFB para responder rápidamente a las caídas de tensión instantáneas y suministrar energía eléctrica a cargas importantes durante los momentos de tales caídas. Debido a que un sistema de baterías de RFB tiene una alta salida inmediata y su capacidad de depósito puede diseñarse de forma flexible según la capacidad requerida, es posible un diseño de acuerdo con los requisitos. La función de nivelación de carga y la función de corte de pico cuando sea necesario [28].

Tabla 4 Especificaciones del sistema de compensación de caída de tensión instantánea [8].

Capacidad de producción	Durante el funcionamiento de los turnos punta	1,500 kW × 1 h
	Durante la operación de compensación de caída de tensión instantánea	3,000 kW × 1.5 s
Configuración de celda	(100 celdas × 4 pilas en serie × 3 bancos en paralelo) × 3 sistemas	
Electrolito	Solución acuosa de ácido sulfúrico incluyendo vanadio a 1.7 mol/L	

### 4.3 Aplicación de las baterías RFB en combinación con la generación de energía eólica

Se espera que las baterías de almacenamiento de energía sean una buena solución cuando las energías renovables, como la solar y la eólica, se introduzcan en grandes cantidades en el sistema eléctrico, y actualmente se están llevando a cabo varios proyectos de verificación en marcha. Las expectativas son cada vez mayores para la introducción de baterías de almacenamiento de energía en un futuro próximo [28].

En cuanto a las baterías RFB, NEDO realizó pruebas de verificación instalando baterías de almacenamiento de energía en instalaciones eólicas para comprobar si sus fluctuaciones de producción podían ser suavizadas como se esperaba. En general, la energía eólica las fluctuaciones de la producción eólica varían periódicamente, desde milisegundos a horas. Las baterías RFB pueden diseñarse para reducir o aumentar la capacidad de la batería ajustando la cantidad de electrolito, satisfaciendo así las necesidades de mayor o menor capacidad [28].

En particular, para la fluctuación de frecuencias cortas, se espera que las baterías RFB mejoren la eficiencia económica a través del diseño, aprovechando sus características de salida de alta velocidad [28].

#### Expectativas de aplicación al control secundario en el sistema eléctrico

Se espera que los sistemas de baterías a gran escala se utilicen para control secundario en el sistema eléctrico. Actualmente, la regulación de la frecuencia se realiza ajustando esas salidas mientras se mantiene la producción de energía térmica, el almacenamiento de energía hidroeléctrica por bombeo y la generación de energía hidráulica en buen equilibrio, basándose en las señales de control de la frecuencia de la carga del centro de control de potencia. Cuando se sustituye el funcionamiento del LFC en este tipo de generación de corriente por uno que utiliza un sistema de baterías RFB, se espera que la capacidad de la batería requerida para la misma capacidad del LFC sea pequeña, porque la batería puede variar la salida de carga/descarga de forma instantánea (a alta velocidad de respuesta), y porque la batería tiene la característica de suministrar una tasa alta de salida si es de corta duración. En tal caso, se puede esperar un beneficio económico. Por ejemplo, si una batería RFB puede producir una potencia tres veces superior a la nominal durante un tiempo muy corto, la capacidad LFC de la batería RFB es del 300 % comparada con la capacidad LFC de la generación de energía térmica general del 5 % [28].

Se hace un mención honorífica al desarrollo que se está teniendo en México principalmente en la Facultad de estudios superiores Cuautitlán en conjunto instituto de energía renovables en donde los alumnos junto los académicos han llevado a cabo investigaciones sobre las baterías de flujo redox para la mejora en los diseños comerciales un ejemplo de ello es la identificación de zonas muertas en las baterías otras experimentaciones que se están llevando a cabo es para estudiar la factibilidad en su escalamiento en donde los alumnos de la carrera de ingeniería química han sido fundamentales para estas investigaciones

#### 4.4 Desarrollo a nivel industrial de las celdas de vanadio

Uno de los proyectos más importantes de este tipo se está desarrollando desde hace tres años en la provincia china de Liaoning, donde la compañía local Rongke Power está terminando de instar la mayor batería de flujo del mundo. Una mega instalación que, una vez terminada este año, contará con una potencia de salida de 200 MW, y una capacidad de 800 MWh. Una cifra que podemos comparar con los 240 MWh que Apple le ha encargado recientemente a Tesla para su proyecto California Flats y que se convertirá en el más grande de su clase. Se trata de una iniciativa china que sentará un importante precedente del potencial del uso de baterías de flujo redox en aplicaciones estacionarias gracias a un proyecto que será capaz de atender las necesidades de miles de hogares. Algo que en la práctica permitirá también cubrir de forma rápida, eficiente y económica, los huecos que puedan dejar las energías renovables y que incluso trabaja para lograr aplicaciones a menor escala para dar respaldo a pequeñas y medianas empresas que busquen reducir su consumo energético durante las horas pico [28].

En otra parte del mundo, científicos del Instituto Indio de Tecnología de Madrás (IIT Madrás) han desarrollado una batería de flujo redox de vanadio a escala de kilovatios para almacenar la electricidad generada por proyectos eólicos y solares. Los investigadores dijeron que el sistema, el primero de este tipo que se fabrica en la India, puede utilizarse directamente a escala industrial para su almacenamiento a nivel de red. “La eficacia de los nuevos diseños ha sido verificada experimentalmente”.

El grupo ha dicho que el sistema de almacenamiento tiene una capacidad de potencia nominal de 5 kW y 8 kW de potencia máxima, con 25 kWh de capacidad de almacenamiento. Su densidad de energía oscila entre 30 vatios-hora y 40 vatios-hora por litro, con una eficiencia de ida y vuelta de más del 70 % a potencia nominal y del 60 % a potencia pico [29].



La capacidad de almacenamiento puede aumentarse fácilmente aumentando el volumen del electrolito en los depósitos o añadiendo nuevos depósitos manteniendo el mismo número de pilas, dijo el investigador Ravendra Gunlapalli [29].

Cada pila tiene 16 celdas, cada una de las cuales mide 1500 cm<sup>2</sup>. El electrolito está hecho de óxido de vanadio sulfato hidratado y el electrodo está hecho de fieltro de carbono grafitizado. Los investigadores utilizaron geometría compleja tridimensional y elementos de malla para las simulaciones de dinámica de fluidos computacional para estudiar la distribución del flujo y la caída de presión general en la celda. Esta combinación de experimentos y simulaciones para tamaños de células en el rango de 400 a 1500 cm<sup>2</sup> en varios tipos de campos de flujo no han sido reportados en la literatura y constituyeron las principales contribuciones del presente trabajo. “La mejor comprensión generada a partir de estos estudios exhaustivos condujo a dos ideas innovadoras patentadas probadas a nivel de celda y de pila” [29].

Uno de los líderes en el desarrollo de este tipo de celdas es la empresa Invinity ya que tiene aplicaciones comerciales de sus VFB instaladas en más de 40 sitios en Europa, América del Norte, África, Asia y Australasia. A continuación se muestra un proyecto de 2 MWh en China que ha estado en funcionamiento durante dos años [30].

El enfoque que adoptó Invinity fue tomar los fundamentos de la química y entregarlos como un producto llave en mano. Confiaron en la fabricación de alto volumen para bajar el precio y obtener un buen control de calidad.

Algunos fabricantes de VFB no pudieron ofrecer productos de bajo costo porque no estandarizaron la producción. Invinity ha producido alrededor de 250 módulos desde 2017, y actualmente están construyendo un sitio, parte del Energy Superhub Oxford en el Reino Unido, que tendrá 162 módulos [30].

La atención se centra en aplicaciones comerciales / industriales que compensan los períodos de tarifas máximas, un poco en la generación a escala de red y también en microrredes independientes donde las personas quieren estar fuera de la red todo el tiempo o durante cortes de energía [30].

#### 4.5 Desarrollo a nivel industrial de las celdas de Zn-Br

Jofemar Energy ha optado por la tecnología de flujo redox Zinc Bromo para desarrollar estos dispositivos de almacenamiento electroquímico, que permiten convertir la energía eléctrica y almacenarla como energía química, e invertir el proceso de forma controlada cuando se desee o sea necesario. Este tipo de baterías son diferentes en concepto y funcionamiento a las baterías de diseño convencional. Básicamente funcionan por la reacción de oxidación/reducción que se produce al aplicar o demandar una corriente eléctrica a dos especies químicamente activas

que se oxidan y reducen, respectivamente, formando el sistema redox (reducción-oxidación) en una celda de flujo [31].

Además, se han abordado las ventajas y beneficios de la tecnología de Zn-Br para aplicaciones enfocadas al autoconsumo, las microrredes o la integración de fuentes renovables en la red eléctrica. Para concluir, se mostró un ejemplo de usabilidad dentro del marco del proyecto LIFE Factory Microgrid, puesto en marcha por Jofemar y CENER y que ya se está implantando en la fábrica de Jofemar en Peralta España. Los primeros prototipos con esta innovadora tecnología ya se están instalando en la smartgrid Factory Microgrid. Cofinanciado por el programa LIFE de la Comisión Europea, este proyecto es una de las primeras experiencias a nivel español en cuanto al diseño y puesta en marcha de una microrred industrial con gestión de flota de vehículos eléctricos. Los prototipos, que se fabrican en la sede central de la compañía en Navarra, donde se ha llevado a cabo el diseño, desarrollo y ensayo de todos ellos, incorporan las últimas mejoras obtenidas gracias, entre otros, al empleo de nanotecnología y al desarrollo específico de los principales componentes para el par electroquímico. También serán reciclables y medioambientalmente favorables, además de fácilmente integrables en el entorno [31].

#### 4.6 Principal competencia de las celdas de flujo redox

El principal competidor de las celdas de flujo redox son las celdas de combustible de hidrogeno que consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible - hidrógeno, amoníaco o hidracina- y un cátodo en el que se introduce un oxidante - aire u oxígeno-. Los dos electrodos de una celda de combustible están separados por un electrolito iónico conductor.

El hidrógeno penetra por el ánodo y en presencia de un catalizador se disocia en los iones positivos y electrones. El oxígeno del aire penetra por el cátodo y se disocia en iones negativos, también en presencia del catalizador. Los iones de hidrógeno migran a través del electrolito mientras que los electrones circulan a través del circuito externo (como puede ser el motor eléctrico del coche). De esta forma en el cátodo vuelven a recombinarse y se produce agua y una cantidad importante de energía térmica [32].

Una sola de estas celdas genera alrededor de un voltio en circuito abierto; si se necesita un voltaje mayor y alta potencia se conectan en serie el número necesario para formar un apilamiento que se llama pila de combustible [32]. En esta pila hay que añadir sistemas que permitan disipar el calor, que los gases puedan circular con facilidad y que haya terminales eléctricas para poder utilizar la energía eléctrica que se produzca [32].

## Aplicaciones

Las pilas de combustible comprenden una amplia variedad de aplicaciones:

- **Portátiles**, orientadas a pequeños dispositivos eléctricos, cada vez más abundantes a nuestro alrededor (ordenadores, Smart phones, pequeños electrodomésticos) [33].
- **Estacionarias**, que tras emplear el hidrógeno como sistema de almacenamiento puede ser utilizadas para la generación de electricidad y calor en empresas, hospitales, zonas residenciales, y como generadores de potencia en casos de emergencia cuando falle el suministro principal [33].
- **Aplicaciones al transporte**, se contempla el uso de hidrógeno como combustible en pilas de combustible para vehículos eléctricos de todo tipo (coches, autobuses, barcos), apareciendo cada vez con más frecuencia, prototipos y modelos de prueba propulsados con estas tecnologías. Incluso está prevista la comercialización de este tipo de vehículos para los próximos años [33]

Según la revista *Scientific American*, Australia quiere exportar hidrógeno producido a partir de la abundante energía solar y eólica que es capaz de producir. Chile tiene planes para producir hidrógeno en el norte del país, donde la electricidad solar es abundante y China planea tener un millón de vehículos con celdas de combustible de hidrógeno en sus carreteras para 2030 [34].

Proyectos similares están en marcha en Corea del Sur, Malasia, Noruega y Estados Unidos. Allí, California está trabajando para eliminar gradualmente los autobuses movidos por combustibles fósiles en 2040. La Comisión Europea ha publicado recientemente una estrategia para el hidrógeno con que exige aumentar la capacidad de producción de los 0.1 GW actuales a 500 GW en 2050 [34].

Considerando todas estas estrategias en conjunto, es comprensible la predicción de *Goldman Sachs* de principios de este año, en la que afirmaba que el hidrógeno verde se convertirá en un mercado de más de 10 billones euros para 2050 [34].

## Desventajas

Debido a que el hidrógeno forma enlaces químicos realmente fuertes con prácticamente con todos los elementos de la tabla periódica, no se encuentra en forma pura en la naturaleza. Para obtenerlo, es necesario usar una gran cantidad

de energía para romper esos enlaces y posteriormente encontrar una manera de almacenarlo y transportarlo [34].

#### 4.7 Grafeno

Otro material que se viene estudiando derivado a sus diversas aplicaciones que tiene es el grafeno.

Para poder hablar del grafeno, es necesario saber un poco más sobre el grafito. Este es un material de varias capas, donde cada capa se conforma por redes hexagonales de átomos de carbón, los cuales, están unidos por enlaces covalentes fuertes. El grafito corresponde a una fase termodinámicamente estable del carbón a temperatura ambiente. Una sola capa atómica del grafito es llamada grafeno [35].

El grafeno presenta propiedades mecánicas, en particular, es sustancialmente más fuertes que el acero y es muy maleable. En cuanto a conductividad térmica y eléctrica, ésta es muy alta, lo que lo lleva a poder usarse como un conductor flexible.

El grafeno es un material que puede ser combinado con otros elementos (incluyendo gases y metales) para producir diferentes materiales con varias propiedades superiores. Investigadores de todo el mundo continúan constantemente investigando sobre el grafeno para describir sus diversas propiedades y posibles aplicaciones, las cuales incluyen[36]

- Transistores
- Chips de computadora
- Baterías
- Supercapacitores
- Secuenciación de ADN
- Filtros de agua
- Antenas
- Celdas solares
- Spintronics (una nueva ciencia de computadoras y chips de memoria que están basados en el espín en lugar de la carga)

Una de las tantas empresas que investiga baterías de grafeno es grabat energy que intenta solucionar una problemática en la industria automotriz para los vehículos eléctricos la cual es:

Una baja densidad energética de la tecnología litio-ión, que rara vez es capaz de proporcionar altas autonomías. En cambio, las baterías de polímero de grafeno

desarrolladas por Grabat rompen con este inconveniente al proporcionar autonomías superiores, lo que permite realizar viajes de larga distancia sin necesidad de paradas.

La configuración de este tipo de baterías permite una reducción notable del peso, así como un aumento en la capacidad y densidad energética del sistema, comparado con los actuales basados en celdas Li-ión. Además, gracias a la tecnología de grafeno, se elimina el temido efecto memoria por el cual se produce un deterioro en el rendimiento de las baterías tras varias cargas, aumentando notablemente la vida útil del producto [37].

## Conclusiones

Un tema principal de la tesis es la clasificación de las baterías de flujo redox, y algunas de sus aplicaciones como lo es el almacenamiento de energía generada de manera renovable alrededor del mundo siendo una alternativa para dejar de consumir combustibles fósiles y así combatir el cambio climático.

Las baterías de flujos redox se clasifican en 2; como baterías de flujo redox acuosas y como baterías de flujo redox no acuosas u orgánicas, estas 2 tipos de celdas tienen diferencias en su funcionamiento, principalmente en términos del electrolito, incluyendo el disolvente y los iones de apoyo. En general las RFB acuosas, se han utilizado con frecuencia soluciones de ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico como electrolito acuoso, que sirve para disolver las especies y en contraparte las RFB no acuosas usan en un disolvente orgánico, acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), con tetraetilamonio tetrafluoroborato ( $\text{TEABF}_4$ ) como electrolito soporte.

Trayendo ventajas y desventajas para las RFB acuosas, su mantenimiento es más barato debido al fácil acceso de su electrolito y a la abundancia en el mercado, caso contrario al disolvente orgánico que en la mayoría de las RFB no acuosas necesitan. Pero presentan ventajas comparadas con las RFB acuosas; es decir las RFB no acuosas se construye ensamblando varias celdas unitarias en serie para alcanzar niveles de almacenamiento más grande.

Encontramos que las baterías de flujo redox presentan ciertas ventajas en comparación a las baterías de litio, baterías de hidrógeno entre otras. Estas ventajas son que las reacciones de la RFB son completamente reversibles, lo que permite que la misma celda funcione como convertidor de electricidad en energía química y viceversa. Las RFB funcionan cambiando la valencia de los metales, sin consumirlos, lo que permite una larga vida útil. No se produce autodescarga porque los dos electrolitos se almacenan en tanques diferentes, y las celdas pueden dejarse completamente descargadas durante largos periodos de tiempo sin efectos negativos. Las RFB tienen una capacidad de respuesta rápida que les permite abarcar desde la calidad de la energía hasta los servicios de gestión energética. Además, es posible el reabastecimiento rápido mediante el intercambio de soluciones, en caso de necesidad, y además requieren poco mantenimiento.

Aunque las baterías de flujo redox tienen muchas ventajas también presentan una serie de desventajas que aún no las deja ser “todavía” competitivas a nivel comercial como lo son la densidad de potencia y de energía lo que las hace inadecuadas para las aplicaciones móviles en la actualidad. Por otra parte, las áreas activas de las celdas y las membranas son bastante grandes, lo que aumentan las dimensiones de la batería y se requiere un control minucioso de la temperatura del electrolito para evitar la precipitación de la solución por debajo de  $15\text{ }^\circ\text{C}$  y por encima de  $35$

°C. Para ello es necesario controlar el calor/la temperatura mediante sistemas específicamente bien diseñados.

Dentro de las baterías de flujo Redox existen aquellas que tienen un desarrollo más avanzado y son funcionales como lo es la batería de vanadio- vanadio ya que presenta otras ventajas que otras no y una de estas ventajas es que emplea la misma solución electrolítica en ambas celdas, eliminando así la contaminación cruzada y los problemas de mantenimiento del electrolito a los que se enfrentan todas las demás baterías de flujo redox. Además de que se tiene como posibilidad ampliar la capacidad de almacenamiento de la batería con un bajo costo de capital, simplemente aumentando el volumen del electrolito y el tamaño del depósito, sistemas sencillos de controlar y supervisar. Sin embargo, como ocurre con todos los sistemas electroquímicos, durante el funcionamiento pueden producirse una serie de reacciones secundarias durante el funcionamiento que pueden causar la pérdida de capacidad en ciclos de carga y descarga prolongados.

Este tipo de baterías de flujo redox se están utilizando como solución para el almacenamiento de energía que es obtenida de fuentes renovables y existen diferentes proyectos alrededor del mundo que están apostando por ellas como lo es el desarrollo de celdas de vanadio en la provincia China de Liaoning, donde la compañía local Rongke Power está terminando de instar la mayor batería de flujo del mundo. Una mega instalación que, una vez terminada este año, contará con una potencia de salida de 200 MW, y una capacidad de 800 MWh, en otra parte del mundo el programa LIFE de la Comisión Europea, este proyecto es una de las primeras experiencias a nivel España en cuanto al diseño y puesta en marcha de una microrred industrial con gestión de flota de vehículos eléctricos utilizando baterías de zinc bromo. Los prototipos, que se fabrican en la sede central de la compañía en Navarra, donde se ha llevado a cabo el diseño, desarrollo y ensayo de todos ellos, incorporan las últimas mejoras obtenidas gracias, entre otros, al empleo de nanotecnología y al desarrollo específico de los principales componentes para el par electroquímico eliminando así una de las desventajas antes descritas.

Derivado del análisis de las características de esta tecnología, queda claro porque las baterías de flujo redox son la tecnología que le está ganando terreno a otras de mayor madures, aun teniendo en cuenta todos los retos tecnológicos que le hace falta superar pero posicionándose como una alternativa altamente desarrollable para el futuro próximo.

## Bibliografía

- [1] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox Flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, (2014), 325–335.
- [2] E. Sánchez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovo, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage, *Journal of Power Sources*, 481, (2021), 228804-228826.
- [3] J.J. Mayoral Hidalgo, Tecnologías de almacenamiento de energía con énfasis en electroquímica, tesis de maestría en energías renovables, (2019), Universidad Politécnica de Tulancingo, México.
- [4] G. Grazzini, A. Milazzo, A Thermodynamic Analysis of Multistage Adiabatic CAES, *Proceedings of the IEEE*, 100, 2, (2012), 461-472.
- [5] B. P. Roberts, C. Sandberg, The Role of Energy Storage in Development of Smart Grids, *Proceedings of the IEEE*, 99, 6, (2011), 1139-1144.
- [6] J. Mírez Tarrillo, Sistemas de almacenamiento de energía, XIX simposio peruano de energía solar y ambiente, (2012), Universidad Nacional de ingeniería, Lima Perú.
- [7] J. A. Robles Aguilera, M. Robles Cruz, Baterías de Litio, (2021), recuperado de: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Antologia-QES\\_34939.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Antologia-QES_34939.pdf)
- [8] T. Shigematsu, Redox Flow Battery for Energy Storage, *Sei Technical Review* (2011), 4-13.
- [9] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review, *Journal of Energy Storage*, 25, (2019), 100844-100861.
- [10] Alquimica, Química y Ciencia, (2021), recuperado de: <https://laquimicaylaciencia.blogspot.com/p/glosario-definiciones.html>
- [11] A. Balseviciute, Estudio de la dinámica del transporte en sistemas de electrodiálisis de aniones orgánicos obtenidos a partir de recursos renovables, trabajo de fin de grado en ingeniería química, (2020), escuela técnica superior ingeniería industrial valencia, España.
- [12] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, Review Redox flow cells for energy conversión, *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 716–732.



- [13] X. L. Zhou, T.S. Zhao, L. An, Y.K. Zeng, L. Wei, Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 339, (2017), 1-12.
- [14] S. H. Shin, S.-H. Yun, S.-H. Moon, A review of current developments in non-aqueous redox flow batteries: characterization of their membranes for design perspective, *RSC Adv*, 3, (2013), 9095–9116.
- [15] M. H. Chakrabarti, R.A.W. Dryfe, E.P. L. Roberts, Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2189–219.
- [16] M. H. Chakrabarti, R.A.W. Dryfe, E. P. L. Roberts, Evaluation of electrolytes for redox flow battery applications, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), 2189–2195.
- [17] Q. Liu, A. A. Shinkle, Y. Li, C.W. Monroe, L.T. Thompson, A.E.S. Sleightholme, Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries, *Electrochemistry Communications*, 12, (2010), 1634–1637.
- [18] A. E. S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Q. Liua, Y. Li, C.W. Monroe, L. T. Thompson, Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 5742–5745.
- [19] D. Zhang, H. Lan, Y. Li, The application of a non-aqueous bis(acetylacetonate) ethylenediamine cobalt electrolyte in redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 217, (2012), 199-203.
- [20] T. Yamamura, Y. Shiokawa, H. Yamana, H.Moriyama Electrochemical investigation of uranium b-diketonates for all-uranium redox flow battery, *Electrochimica Acta*, 48, (2002), 43-50.
- [21] D. Zhang, H. Lan, Y. Li, The application of a non-aqueous bis(acetylacetonate) ethylenediamine cobalt electrolyte in redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 217, (2012), 199-203.
- [22] A. Weber, M. Mench, J. Meyers, P. Ross, J. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J Appl Electrochem*, 41, (2011), 1137–1164.
- [23] T. Raju C. Ahmed Basha, Process Parameters and Kinetics for the Electrochemical Generation of Cerium (IV) Methanesulphonate from Cerium (III) Methanesulphonate, *Ind. Eng. Chem. Res*, 47, (2008),8947–8952
- [24] M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control, *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 8822–8827.

- [25] C. Choi, S. Kima, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H. Jung, J. Hoon Yang, Hee-Tak Kim, A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, (2017), 263–274.
- [26] Q. Liu, A. E.S. Sleightholme, A. A. Shinkle, Y. Li, L.T. Thompson, Non-aqueous vanadium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries, *Electrochemistry Communications*, 11, (2009), 2312–2315.
- [27] A.A. Shinkle, A.E.S. Sleightholme, L. D. Griffith, L.T. Thompsona, C.W. Monroe, Degradation mechanisms in the non-aqueous vanadium acetylacetonate redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 206, (2012), 490– 496.
- [28] Forococheselectricos, Las baterías de flujo pueden ser la clave para el futuro de las energías renovables, (2021), recuperado de: <https://forococheselectricos.com/2021/04/las-baterias-de-flujo-pueden-ser-la-clave-para-el-futuro-de-las-energias-renovables.html>
- [29] PV magazine Batería de flujo redox de vanadio para el almacenamiento de energía eólica y solar, (2021), recuperado de: <https://www.pv-magazine-latam.com/2020/09/17/bateria-de-flujo-redox-de-vanadio-para-el-almacenamiento-de-energia-eolica-y-solar/>
- [30] World energy trade, ¿Son las baterías de flujo de vanadio el futuro del almacenamiento de energía a escala de servicios públicos?,(2021) recuperado de:<https://www.worldenergytrade.com/energias-alternativas/electricidad/son-las-baterias-de-flujo-de-vanadio-el-futuro-del-almacenamiento-de-energia-a-escala-de-servicios-publicos>
- [31] Jorfeman Energy Las baterías de flujo Zn-br, una apuesta tecnológica, (2021), recuperado de: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/eventos/baterias-flujo-zn-br-apuesta-tecnologica/20151026121015010117.html>
- [32] Universidad de Zaragoza, Pilas de Combustible: La Energía del Futuro, (2021) recuperado de: <http://www.isqch.unizarcsic.es/ISQCHportal/celdasDeCombustible.do>
- [33] Centro nacional del hidrógeno, pilas de combustible, (2021) recuperado de: <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>
- [34] Híbridos y eléctricos ecotecnología del vehículo, Hidrógeno verde frente a baterías: la guerra entre la eficiencia y la practicidad, (2021), recuperado de: <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/hidrogeno-verde-baterias-guerra-eficiencia-practicidad/20201113143813039963.html>

[35] M.Ramos,Grafeno (Nobel de física del 2010), Física Atómica y Materia Condensada Facultad de Ciencias, 2017-2 Universidad Nacional Autónoma de México.

[36]H.Gordillo, Grafeno, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, 08 de junio de 2018.

[37] Grabat energy, celdas de grafeno (2022) recuperado de:  
<https://www.grabat.com/celdas-de-grafeno/#:~:text=La%20celda%20de%20pol%C3%ADmero%20de,las%20celdas%20Li%2Di%C3%B3n%20convencionales.>