INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO DE LA PILA SECUNDARIA DE FLUJO REDOX DEL VANADIO

RESEARCH AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF THE VANADIUM REDOX FLOW SECONDARY BATTERY (VRFB)

Erick C. Grudner Carranza*

RESUMEN

El artículo hace referencia a una aplicación electroquímica de pares redox del vanadio en distintos estados de oxidación, que convierten, almacenan y devuelven energía química en eléctrica y viceversa. Fenomenología que se manifiesta utilizando un dispositivo de dos compartimento unidos por una membrana porosa de intercambió iónico y electrodos de carbono laminar, donde los electrolitos bañan y fluyen continuamente los electrodos. Sobre el dispositivo y sus aplicaciones eléctricas desde 1986 hasta la actualidad se han ido efectuando diversas investigaciones sobre los materiales de electrodos, disposición geométrica de celda de mayor área y espesor mínimo que permita agrupar celdas unitarias (stacks), y de forma similar reunir stacks en circuitos serie o paralelo para generar mayor potencia, ofrecer mejor capacidad energética y vida útil; minimizando las pérdidas derivadas, los sobrepotenciales y optimizando la transferencia de materia energía entre los pares redox en flujo

En consecuencia, describiendo los aspectos más importantes sobre la investigación y desarrollo de las pilas secundarias BFRV; se concluye, que este conocimiento tecnológico puede ser muy útil para almacenar energía desde pares redox de vanadio, aprovechando la energía eólica y fotovoltaica.

PALABRAS CLAVE: Pila secundaria, diseño de stacks, capacidad energética, electrodo poroso de carbón, fenomenología tridimensional transporte de masa y energía, canales serpenteados e interdígitos, prototipos BFRV.

ABSTRACT

The paper refers to an electrochemical application of vanadium redox couples in different oxidation states, which convert, store and return chemical energy to electricity and vice versa. Phenomenology manifested in a two-compartment device joined by a porous ion-exchange membrane and laminar carbon electrodes, where electrolytes continuously wet and flow the electrodes.

On the device and its electrical applications from 1986 to the present have been carrying out various research on the materials of electrodes, geometric arrangement of cell of larger area and minimum thickness that allows to group unit cells (stacks), and similarly to gather these in series circuits or to generate greater power, or better capacity energy and lifespan; minimizing drift losses, overpotentials and optimizing matter and energy transfer between flowing redox couples.

Accordingly, describing the most important aspects about the research and development of VRFB secondary batteries; it is concluded, that this technological knowledge can be very useful to store energy from redox couples of vanadium, harnessing wind and photovoltaic energy.

KEYWORDS: Secondary cell, stack design, energy capacity, porous carbon electrode three-dimensional phenomenology of mass and energy transport, serpentine and interdigit channels, BFRV prototypes.

RESUMO

O artigo se refere a uma aplicação eletroquímica de pares redox de vanádio em diferentes estados de oxidação, que convertem, armazenam e retornam energia química em eletricidade e vice-versa. A fenomenologia se manifesta em um dispositivo de dois compartimentos unidos por uma membrana porosa de troca iônica e eletrodos de carbono laminar, onde eletrólitos molham e fluem continuamente pelos eletrodos.

Sobre o dipositivo e Susilipliciones learning 1986 alta de efeito diversas investigações submariais de lipoposição a de cilada de elda esprea e espsor mínimo quererparpar celdas em unidades (pilhas), e de forma semelhante reunir estas preire e paralelamente gerar granierar mayor pinncia, orer apaccided energética ética útil; minimizando perdas por deriva, sobrepotenciais e otimizando a transferência de matéria e energia entre pares redox fluidos.

Assim, descrevendo os aspectos mais importantes sobre a pesquisa e desenvolvimento de baterias secundárias BFRV; conclui-se que esse conhecimento tecnológico pode ser muito útil para armazenar energia de casais redoxde van, aproveitando a energia eólica e fotovoltaica.

PALAVRAS-CHAVE: Célula secundária, projeto de pilha, capacidade de energia, fenomenologia tridimensional de transporte de massa e energia, eletrodo de carbono poroso, canais serpentinos e interdigitais, protótipos BFRV.

History of the article: Received 11/11/2024. Style review 15/11/2024. Accepted 20/11/2024.

INTRODUCCIÓN

a) Conversión de energía química en electricidad

La reacción química donde además de recombinar las especies iónicas en solución, también produce diferencia en los electrones de valencia de éstas; modelada teórica y experimentalmente desde el campo de la termodinámica. Establece que el contenido energético de la reacción, relacionando: la expresión de la constante de equilibrio (*K*) en función del cociente entre las actividades (*a*) de reactivos y productos $[a_D \ a_C/a_A \ a_B]_{eq}$ para la reacción generalizada $A + B \rightarrow C + D$ que involucra la energía libre de Gibbs (ΔG°), con la expresión de la energía libre de Helmholtz o función de trabajo eléctrico (ΔG). Permite determinar la diferencia de potencial E° de una celda de reacción cuando las actividades (*a*) de productos y reactivos están en condiciones de equilibrio. [1], [2]

 $\Delta G^o = -RT \ln K$

$$\Delta G = nFE$$
$$\Delta G^{o} = \Delta G$$
$$-RT \ln K = nFE$$

$$E^o = -(RT/nF) \cdot ln K$$

 $E^{o} = -(RT/nF) \cdot ln [(a_{D} a_{C})/(a_{A} a_{B})]_{eq} \quad (Voltio) \quad \text{Ec.1}$

Por lo tanto el cambio energético de una reacción química espontánea en vez de disiparse en forma de calor, puede generar trabajo eléctrico, verificando la reacción a través de un circuito estándar potenciométrico en oposición de Poggendorff¹. Ver figura 1.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [1], [2], [3]

Figura 1: Circuito potenciométrico en oposición de Pogendorff para celdas redox

¹ Circuito eléctrico en oposición propuesto por Johann Christian Poggendorff (1841) que mide el potencial (voltaje) proveniente de reacciones químicas producidas en celdas galvánicas (donde los pares redox convierten la energía química en energía eléctrica). Para celdas galvánicas de oxidación reducción (redox), el circuito incorpora las sustancias A y C en solución al interior de un recipiente, y de la misma forma, incorpora las sustancias B y D en solución en el otro recipiente. Concluvendo el contacto entre la soluciones, con un puente salino (continuidad de conductividad), y el contacto entre la solución y el circuito por medio de electrodos inertes. Lo notable de estos circuitos que incluyen celdas redox, es que los pares oxidado-reducido se encuentran como iones en las soluciones y el intercambio de electrones se produce en la superficie de los electrodos inertes.

En consecuencia, la diferencia de potencial entregada por las celdas redox, puede determinarse cuando por el movimiento del cursor regulable sobre el puente de hilo del potenciómetro, la medida en el galvanómetro llegue a cero. Inicialmente se calibra el circuito utilizando un elemento galvánico patrón de potencial conocido Epatrón (pila Weston²) que permite la marcación cero en el galvanómetro para la distancia en el puente de hilo Lpatrón. Luego, invirtiendo la posición del conmutador que cierra el circuito de las celdas redox; y efectuando el movimiento del cursor sobre el puente de hilo, se consigue una nueva distancia Lx que anule el paso de corriente en el galvanómetro. Finalmente relacionando Epatrón, Lpatrón y Lx, es posible determinar la diferencia de potencial que entrega una combinación de dos celdas redox [3]. Ver figura 1.

La combinación de pares oxidado-reducido en celdas redox, que convierten la energía química de reacción en energía eléctrica y sus expectativas de operar en sentido inverso, ha permitido identificar celdas redox que tienen la particularidad de comportarse como (pilas secundarias) o acumuladores, entregando primero la diferencia de potencial característica de los pares redox (descarga), y luego por efecto del suministro de energía eléctrica (potencial de carga), invertir el sentido de las reacciones químicas en estas celdas de pares redox, otorgándoles de esta forma un comportamiento electroquímico reversible carga-descarga cíclico [4]. Característica carga/descarga, de pares oxidado-reducido en celdas redox, que ha promovido el fortalecimiento de una línea de investigación y desarrollo electroquímico a nivel mundial referido con el estudio teórico-práctico de celdas redox, cuando se comportan como acumuladores o pilas³ secundarias. [5]

b) Batería de flujo redox

El potencial eléctrico que proporciona una determinada reacción redox en solución, efectuada por medio de dos compartimentos conectados por un puente salino⁴; puede efectuarse también en un dispositivo que incorpora el agregado de una especie⁵ pasible a oxidación o reducción sobre una celda compartimento donde se encuentra otra

AÑO 22 Vol. 20, Nº26 (2024)

especie de comportamiento similar. En la figura 2, se muestran los componentes principales para efectuar la reacción redox manteniendo en la celda un volumen definido de especie reductora, y el añadido gradual de volumen externo de la especie oxidante. Interacción de especies que generan la reacción química y el potencial que registran los electrodos y envían la señal hacia el detector de voltaie.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [2]

Figura 2: Esquema dispositivo para detectar la diferencia de potencial (voltaje) de pares redox en función de las concentraciones de especies

b.1) Par redox, potencial y concentración de especies

Siguiendo la reacción en solución entre las especies (Fierro II) Fe^{2+} celda de reacción (B) volumen 50 mL de concentración 0,1M; y volumen variable (A) 0,1 M (Cerio IV) Ce4+; que se efectúa en un dispositivo como el mostrado en el esquema de la figura 2.

La reacción global de la celda puede describirse a parir las reacciones de las especies del par redox (Fe²⁺/Ce⁺⁴) que se encuentran en equilibrio con un electrodo de referencia calomelanos⁶ y un electrodo de platino [6]:

$$Pt/Fe^{3+}/Fe^{2+}/[Cl^{1-}/Cl_2Hg_2]/Hg-Pt$$

$$Fe^{2+} + \frac{1}{2}Hg_2Cl_{2(s)} \leftrightarrow Hg_{(l)} + Cl^{1-} + Fe^{3+}$$

$$Ce^{4+} + \frac{1}{2}Hg_{(l)} + Cl^{1-} \leftrightarrow \frac{1}{2}Hg_2Cl_{2(s)} + Ce^{3+}$$

El armado experimental relacionado con el registro y tratamiento matemático de los datos (representación gráfica) entre el potencial detectado (E) y el volumen añadido de especie oxidante (VCe^{4+}), se presenta en el cuadro 1.



 $^{^2}$ El potencial que entrega la pila Weston saturada corresponde a 1,0184V \pm 1E-4 en el intervalo 5 a 50°C.

³ Denominativo generalizado para dispositivos genéricos que en una celda galvánica o combinando dos de éstas puede transformar espontánea e irreversiblemente la energía química en energía eléctrica (pila primaria, sólo descarga). O cuando el par redox posee propiedades reversibles y por suministro de energía eléctrica se restituye su capacidad de reacción (pila secundaria, carga y descarga cíclica).

⁴ Solución de un compuesto iónico inmovilizado en un gel (agar-agar) que no reacciona con los electrodos y que funcionando como un interruptor (swich), permitiendo el movimiento de iones de un compartimento hacia otro para mantener el equilibrio de carga entre las especies oxidado-reducido y su separación física.

⁵ Especie iónica proveniente de los metales de transición, y que se caracteriza por más de un estado de oxidación (valencia).

Cuadro 1 Detección experimental del potencial (E) que entrega la reacción en medio ácido: $Fe^{2^+} + Ce^{4^+} \leftrightarrow Fe^{3^+} + Ce^{3^+}$



Fuente: Recorte fotografía ilustración instrumental [7], potenciometría redox [8], Gráficas: Elaboración propia

Constante de equilibrio para la reacción de cerimetría [9], [10]:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Se relaciona con un valor muy alto ($K_e \sim 1E17$) que le permite alcanzar rápidamente la condición de equilibrio; por lo tanto, fijando una cantidad de moles en un volumen definido para la especie (Fe^{2+}) al reaccionar con una cantidad de moles de especie (Ce^{4+}) agregados en volúmenes variables (V_xCe^{4+}), promueve que se modifique la condición de equilibrio permanentemente hasta que la cantidad de (Fe^{2+}) prácticamente desaparezca. De acuerdo con la estequiometria de reacción⁷ se tiene el siguiente balance másico referencial:

Especie*	<i>Fe</i> ²⁺	<i>Ce</i> ⁴⁺	<i>Fe</i> ³⁺	<i>Ce</i> ³⁺
Inicialmente	$V_0 M_0 = n_0$	$V_x C e^{+4} M_1 = x$	-	-
Consumo de reacción	-x	- x	+χ	+χ
Estado final	$n_0 - x \rightarrow 0$	$x \rightarrow 0$	x	x

*Para este caso en milimol (mmol), Vo = 50 mL, V1 = variable Ce4+, M0 = M1 = 0,1 Molar

Por lo tanto la relación Fe³⁺/Fe²⁺ es:

$$x/(n_0 - x) = (V_x C e^{+4} M_1)/(V_0 M_0 - V_x C e^{+4} M_1) =$$

El consumo de la cantidad de (Fe^{2^+}) sirve para detectar el potencial (*E*) que entrega la celda redox, expresando sus valores por la ecuación de Nernst⁸ relacionando el volumen fijo de especie reductora (Fe^{2^+}) y el volumen variable especie oxidante (Ce^{4^+}) :

$$E = E^{o} + \{RT/nF \cdot \ln [(V_{x}Ce^{+4}M_{1})/(V_{0}M_{0} - V_{x}Ce^{+4}M_{1})]\}$$

 $\begin{array}{l} Si: E^{\circ}=0,7704 \ V \ \text{potencial estándar de electrodo para} \ Fe^{2+}/Fe^{3+}, \\ R=8,3143 \ J\cdotK^{-1}\cdot mol^{-1} \ \text{Constante universal de los gases}, \\ T=298,15 \ 'K, \ \text{Temperatura absoluta de } 25^{\circ}\text{C} \\ F=96487 \ C \cdot mol^{-1} \ \text{Constante de Faraday} \\ n=1 \ e^{-1} \ \text{Número de electrones involucrados de la reacción redox} \\ M_0, \ M_1 = \ \text{Concentraciones molar igual para las dos especies} \\ V_{0}, \ V_1 = \ \text{Volúmenes soluciones especies} \ Fe^{2+} \ y \ Ce^{4+} \end{array}$

$$E = 0,7704 + \{0,0257 \cdot \ln [(V_x Ce^{+4})/(V_0 - V_x Ce^{+4})]$$
 Ec. 2

La ecuación 2, como el resultado de tratar y remplazar valores en la ecuación 1, permite determinar por teoría y comparación experimental el potencial (*E*) de oxidación de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ por efecto del volumen ($V_x Ce^{+4}$) añadido. En consecuencia, aumentando la cantidad de mili moles de la especie (Ce^{+4}), disminuye la cantidad de especie (Fe^{2+}); y se incrementa la cantidad de la especie (Fe^{2+}). Variación que tiene tres valores muy significativos que pueden expresarse a través de la ecuación 2:

1)
$$V_x Ce^{4+} = \frac{1}{2} V_0 Fe^{2+} = 25 mL$$

Anula el término logarítmico de la ecuación 2, entregando un potencial similar al potencial de electrodo aislado $(E^{c}_{Fe}^{2+}/_{Fe}^{3+} = 0.7704V)$.

2)
$$V_x C e^{+4} = V_0 = 50 \ mL$$

Genera un cociente (Fe^{3^+}/Fe^{2^+}) indeterminado $V_0 - V_x \rightarrow 0$. Sin embargo, prácticamente corresponde al punto de equivalencia⁹ donde el potencial entregado por el par redox se relaciona con el cociente entre una cantidad muy grande (Fe^{3^+}) y otra muy pequeña (Fe^{2^+}) o viceversa una cantidad muy pequeña (Ce^{4^+}) sobre una cantidad muy grande (Ce^{+3}) .

Por lo tanto, si en este punto el potencial del par redox corresponde a la suma de los potenciales de electrodo aislado¹⁰ de las especies reducida y oxidada y además los términos logarítmicos presentan el mismo valor pero con diferente signo.

$$E_{Fe}^{2+}/F_{e}^{3+} = 0.7704 + \{0.0257 \cdot \ln [(Fe^{+3})/(Fe^{2+})]\}$$

$$E_{Ce}^{4+}/C_{e}^{3+} = 1.61 + \{0.0257 \cdot \ln [(Ce^{+4})/(Ce^{+3})]\}$$

$$2E = E_{Fe}^{o}^{2+}/F_{e}^{3+} + E_{Ce}^{o}^{4+}/C_{e}^{3+}$$

El potencial en el punto de equivalencia será:

$$E_{equiv} = (E_{Fe}^{o}^{2+}/F_{e}^{3+} + E_{Ce}^{o}^{4+}/F_{Ce}^{3+})/2$$
$$= (1,6100 + 0,7704)/2 = 1,19021$$

El lugar de equivalencia, corresponde a un punto de inflexión con tangente vertical, por lo tanto debe cumplirse

 $^{^7}$ Un mmol de Ce 4* añadido disminuye en un mmol de Fe 2* y produce un mmol de Fe 3* y otro de Ce $^{\ast3}.$

⁸ Ecuación formulada por el químico físico alemán Walther Nernst en1920, aplicando principios termodinámicos para explicar el comportamiento de las celdas galvánicas (pilas primarias) conversión de energía química en energía eléctrica y la relación existente entre el potencial de electrodo (*E*^o) aislado y su variación con la actividad química (*a*) de los pares oxidado-reducido desde una perspectiva termodinámica más formal, o de manera simplificada, relacionando la concentración molar (M) de las especies que conforman el par redox.

⁹ Otra manera para determinar este punto de equivalencia, corresponde a la inclusión de un indicador redox, que variando el color de la solución para un rango de potencial característico al punto de equivalencia de un par redox, determina cuando las cantidades de especies reducida y oxidada son iguales, o presentan alguna relación cuantitativa.

¹⁰ Potencial medido frente a un electrodo normal de hidrógeno ($E^{\circ} = 0$) en un rango amplio de temperatura. Combinando este electrodo con otro electrodo en contacto con pares redox (M^{+l} , M), genera determinada fuerza electromotriz (E°) de celda que corresponde por convención al **potencial de electrodo**.

que la primera derivada ($\partial E/\partial V = máximo$) y la segunda derivada ($\partial^2 E/\partial V^2 = 0$), por lo tanto graficando el cociente de los incrementos ($\Delta E/\Delta V$) respecto al volumen ($V_x Ce^{+4}$) se puede identificar nítidamente este volumen que corresponde al potencial de la celda en el punto de equivalencia. (Ver segundo gráfico cuadro 1).

3)
$$V_x Ce^{4+} = 2V_0 Fe^{2+} = 100 mL$$

El exceso de $(V_x Ce^{+4})$ anula el término logarítmico de la ecuación 2, para:

$$E_{Ce}^{4+}/C_{Ce}^{3+} = 1,6100 - \{0,0257 \cdot \ln \left[(2V_x Ce^{+4} - V_0)/(V_0) \right] \}$$

Entregando un potencial similar al potencial de electrodo aislado ($E^{o}_{Ce}^{4+}/ce^{3+} = 1,6100V$).

Destacando de estos tres valores, el segundo relacionado con el punto de equivalencia y el potencial de celda que puede entregar la reacción química cuando volúmenes y concentraciones definidas de las especies que conforman un par redox, reaccionan con un volumen equivalente y concentración similar al del otro par redox.

Significando esta condición, el fundamento principal y diferenciador de las baterías de flujo, por lo tanto al efectuar la reacción química en celdas galvánicas entre especies de pares redox de concentración similar y también volúmenes equivalentes; se logra obtener un potencial de celda que puede mantenerse sostenible, por el ingreso controlado de estos volúmenes, además de su interacción con el diafragma y electrodo respectivo.

Una vez alcanzado el potencial característico en función de la circulación contínua de soluciones transportadoras de pares redox (electrolitos) y del tiempo que mantiene la reacción en un sentido (proceso de descarga que convierte la energía química en eléctrica), para luego invertir éste, aprovechando la acción externa de un agente que favorece la reversibilidad (proceso de carga inducido por efecto de la energía eléctrica) [11]. Ver figura 3.



Fuente: Elaboración propia

Figura 3: Principio fundamental de las baterías de flujo, reacción química y potencial eléctrico en celdas que permiten el movimiento de volúmenes de pares redox de concentraciones conocidas Por lo tanto una batería de flujo está constituida por:

- Compartimentos (celdas) donde se produce la interacción entre: los electrolitos transportadores de pares redox, el diafragma poroso (elemento que mantiene la conductividad del circuito) y la naturaleza de los electrodos.
- 2. Mecanismos de alimentación y transporte permanente de electrolitos.
- 3. Aparatos e instrumental electrónico de seguimiento y control tanto para la descarga y carga.

La evidencia experimental acumulada durante los últimos cincuenta y cuatro años¹¹ con referencia a baterías de flujo, establece las características generales de operación, y de acuerdo con la interacción de electrolitos redox en las celdas, la conductividad del diafragma (membrana porosa) y los electrodos; corresponde a [12]:

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE OPERACIÓN BATERÍAS DE FLUJO:

- 1) Capacidad de energía es función del volumen,
- 2) La potencia es función del área de los electrodos,
- Se pueden recargar rápidamente reemplazando los electrolitos portadores de pares redox,

4) Alimentación externa en movimiento, a diferencia de las celdas tradicionales, donde los electrolitos están al interior de las celdas.

TIPO A: EN ETAPA DE PRODUCCIÓN COMERCIAL

- Híbridas: Reacción por lo general en uno de los electrodos, deposición electrolítica de metales (carga). Batería cinc-bromo.
- Redox: Reacción en los electrolitos que transportan los pares reducido-oxidado. Batería vanadato-vanadio.

TIPO B: EN ETAPA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

- Sin membrana: Reacción que se verifica en un solo compartimento y electrodos aislados. Operan en flujo laminar. Batería bromo-hidrógeno
- Par redox orgánico: Experimentación que cambia los pares redox inorgánicos por pares de compuestos orgánicos. Actualmente destacan las quinonas (cetona del benceno) y derivados.
- Hidruro metálico: (Celdas combustible). Electrodos con capacidad para adsorber los protones generados por electrolitos formando hidruros. La energía se almacena en los electrodos (carga); y en la descarga. los protones reacciona con el oxígeno del aire para producir agua. Batería hidrógeno-oxígeno.
- Baterías de flujo de coordinación: Utiliza pares redox que forman complejos de coordinación por lo general órgano metálicos que mejoran las condiciones de reacción. Baterías de hierro-cromo.
- Baterías de flujo semisólidas: a diferencia de las celdas redox donde los componentes activos está disueltos en los electrolitos. En las baterías de flujo en dispersión, el material activo está compuesto por partículas suspendidas en un líquido portador. Baterías de litio-carbono.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [11], [12], [13]

¹¹ La electroquímica experimental como investigación básica desde mucho tiempo atrás viene observando y estudiando el comportamiento de pares redox disueltos en electrolitos acuosos que permiten la conversión de energía química en energía eléctrica o viceversa. Habiendo dejado de lado la investigación y desarrollo de estas celdas por muchos años; Es así, que desde la presentación de la primera patente para una batería de flujo de zinc-bromo otorgada a John Doyle en 1879. Siguiendo con la construcción de una batería cloro-cinc de gran capacidad energética para propulsar el dirigible La France en 1884. A partir de la década de los 70 se reanudó la investigación y desarrollo sobre baterías de flujo, on la finalidad de incorporarlas como alternativas capaces de aportar efectivamente en el almacenamiento de energía eléctrica. Caso batería de flujo del vanadio.

En consecuencia, las baterías de flujo frente a sus limitaciones que gradualmente¹² se están tratando de aminorar, presentan algunas ventajas que influyen en sus posibilidades de aplicación:

LIMITACIONES

- Densidad de energía baja (Wh·kg⁻¹),
- Para incrementar la densidad de energía se requiere un aumento significativo en el tamaño tanto de las celdas y electrodos.
- Baja potencia de energía entregada por los electrodos (W·m⁻²).

VENTAJAS

- Fácil determinación estado de carga,
- No contienen electrolitos inflamables,
- Los electrolitos pueden almacenarse y transportarse hasta las celdas de reacción,
- Permiten almacenar energía a gran escala.

APLICACIONES

- Equilibrio de carga conexión red eléctrica,
- Almacenamiento desde fuentes de energía eólica, y/o solar,
- Conversión de: CC a CA, CA a CC,
- Batería alternativa para vehículos eléctricos,
- Almacenamiento de energía independiente al suministro
- de redes eléctricas locales.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [13], [14]

b.1) Batería de flujo redox especial

Por lo general la unidad básica de las baterías de flujo se constituye a partir de dos pares redox provenientes en especial de metales de transición diferentes en solución (electrolito) que interactúan con los electrodos de manera particular para convertir la energía química en eléctrica y viceversa, Ej.: Batería de flujo híbrida: Zn (electrolito A)-Ce (electrolito B).

Al respecto, el vanadio¹³ es un elemento químico de transición que al presentar cuatro estados de oxidación diferentes (número de valencia 5, 4, 3, 2) permite que se pueda aplicar esta capacidad de manifestación como par redox en baterías de flujo que sólo utiliza vanadio como elemento activo¹⁴. [15]

Tópico brevemente descrito en el presente artículo de vinculación tecnológica, considerando los aspectos más destacados de investigación y desarrollo de la batería de flujo redox de vanadio BFRV y su funcionalidad como un acumulador de energía, competitivo e innovador entre otros sistemas similares de almacenamiento energético a gran escala.

DESARROLLO

c) Especies iónicas de vanadio en solución

El ión vanadilo $[V^{\ell+}(O^2)]^{2+}$ (oxovanadio IV – IUPAC) identifica al estado de oxidación más estable del vanadio

en solución (V^{4+}). Sin embargo, este ión vanadilo puede por dismutación o desproporción oxidarse hasta un estado de valencia mayor ión pervanadilo¹⁵ [$V^{5+}(O^2-)_2$]¹⁺, y a la vez reducirse hacia estados de menor valencia V^{3+} , V^{2+} .



Teóricamente, relacionando los potenciales de electrodo aislado (*E°*) con la variación de energía libre (ΔG) = - nFE° para las reacciones del ión vanadilo¹⁶ VO^{2+} y el ión V^{3+} se tiene que:

$VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^{1+} + 2H^{1+} + 1e^{-}$	E° = - 1(V)	(4G) +
$VO^{2^+} + 2H^{I^+} + 1e^- \rightarrow V^{3^+} + H_2O$	E° = 0,36 (V)	(4G) _
V^{3+} + $1e^- \rightarrow V^{2+}$	E° = - 0,26 (V)	(4 G)

Fuente: Elaboración propia sobre información de [16], [17]

Por lo tanto, la variación de energía libre (ΔG) negativa que caracteriza la espontaneidad de reacción, sólo se presenta en la segunda reacción y no así en las otras dos reacciones.

Limitación termodinámica y cinética experimentalmente levantada, en 1980 cuando en la Universidad de Nueva Gales del Sur el grupo de investigación dirigido por María Skyllas-Kazacos, aplicando un procedimiento electrolítico en una celda que unía dos compartimentos separados por una membrana porosa, logró obtener in situ las especies iónicas: pervanadilo [dioxovanadio V] VO_2^{I+} y V^{2+} , par redox, promotor del funcionamiento de la batería de flujo de vanadio¹⁷ que se conoce actualmente. [18]

b.2) Celda electrolítica Skyllas-Kozacos [19]

El procedimiento electrolítico propuesto originalmente y que se mantiene en la actualidad; se inicia electrolizando pentóxido de vanadio (V_2O_5) , vanadatos $(VO_3^{I^-})$ o a partir de sales que incluyen en su composición la presencia del ión vanadilo (VO^{2^+}) de fácil disolución en medio fuertemente ácido proporcionado principalmente por ácido sulfúrico (H_2SO_4) , o por mezclas de ácidos mixtos.

La celda de electrólisis, se conforma reuniendo dos compartimentos íntimamente en contacto a través de una membrana porosa, que separa la misma solución en el sector catódico y el anódico.

Para el proceso electrolítico, éste se puede efectuar aplicando potenciometrías a voltaje o corriente controlada; utilizando dos electrodos inertes de grafito y un electrodo de referencia.

El compuesto que marca mejor las diferencias de color en los compartimentos anódico y catódico durante la electrólisis¹⁸, es el sulfato de vanadilo ($VOSO_4$) en ácido

¹² Ej.: En las actuales baterías de flujo bromo-cinc, la densidad de energía (Wh·kg⁻¹) almacenada por unidad de masa de pares redox, se ha incrementado en 56 por ciento. En el caso de la potencia de energía entregada por los electrodos, aun no se tienen resultados de otras baterías que superen la potencia de electrodo que entrega la batería de flujo bromo-hidrógeno ~ 7500 W·m⁻².

¹³ Peso atómico 50,9415, número atónico 23. Su abundancia geoquímica lo identifica formando combinaciones en varios minerales, carbones y petróleos. Los principales yacimientos se encuentra en los Estados Unidos de Norteamérica, Rusia y Sudáfrica.

¹⁴ En vez de dos elementos diferentes, o utilizando un compuesto que puede generar dos elementos en los electrodos (Batería Br-Zn; electrolito bromuro de cinc ZnBr₂).

¹⁵ (Dioxovanadio V–IUPAC).nomenclatura Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

¹⁶ El ion vanadilo manifiesta en solución un característico color azul.

¹⁷ Batería de flujo patentada en 1986 por la Universidad de Nueva Gales del Sur-Australia.

 $^{^{18}}$ Para usos comerciales se considera utilizar pentóxido de vanadio (V_2O_5) en solución ácida, y vanadato de amonio (NH_4VO_3).

sulfúrico (H_2SO_4); solución que adquiere el color azul e identifica la presencia del ión vanadilo (VO^{2^+}). Color que al transcurrir la electrólisis, en el compartimento anódico cambia a color amarillo; y a la vez en el compartimento catódico la solución azul del ión vanadilo pasando por el color verde, adquiere finalmente una coloración violeta.

La figura 4, describe los componentes de la celda electrolítica tipo Skyllas-Kazacos [19]. Al mismo tiempo muestra una sucesión fotográfica de este proceso electrolítico ejecutado en La República del Ecuador, Universidad de Cuenca, Facultad de Ciencias Químicas 2023. [20]



Celda electroquíca tipo Skyllas-Kozacos



Especie iónica predominante VO2+



Especies iónicas cátodo V^{3+} , V^{2+}

Electrólisis transición de colores



Fuente: Elaboración propia sobre información de [18], [19], [20]

Figura 4: Electrolizador estático de volumen definido para la provisión "in situ" de especies iónicas $VO_2^{l^+}$ y V^{2^+} Lo extraordinario de este proceso electrolítico está en las reacciones que en vez de producirse en los electrodos-(característica del proceso frecuente) – se producen en las soluciones de ambos compartimentos:

$$\begin{aligned} \dot{A}nodo (+) & VO^{2+} + H_2O \rightarrow VO_2^{1+} + 2H^{1+} + 1e^- \\ C \dot{a}todo (-) & VO^{2+} + 2H^{1+} + 1e^- \rightarrow V^{3+} + H_2O \\ & V^{3+} + 1e^- \rightarrow V^{2+} \end{aligned}$$

El consumo de **electrones** en el compartimento **catódico**, origina una descompensación de éstos en el compartimento **anódico** que se estabiliza, **aportando electrones** desde las especies involucradas

Convirtiendo la energía eléctrica suministrada a través del circuito potenciométrico, en energía química que se acumula en las especies iónicas: pervanadilo (VO_2^{I+}) y (V^{+2}) , proceso electrolítico regido por la ley de Ohm, los circuitos eléctricos y por la primera de Faraday¹⁹, además del diseño electroquímico industrial.

En consecuencia, para una conversión efectiva del reactivo (VO_2^{1+}) en los productos: pervanadilo (VO_2^{1+}) y (V^{+2}) . A la celda electroquímica se le debe aplicar un voltaje que logre vencer inicialmente la fuerza contra electromotriz química²⁰ (*E*), la resistencia interna²¹ (*IR*), además de los sobre potenciales²² de reacción, difusión y migración (ε). [21]

$U = E + iR + \varepsilon$

Por lo tanto la energía eléctrica aportada a la celda electroquímica, para que sea efectivamente acumulada en los productos de reacción y posteriormente éstos, puedan devolver en su totalidad la energía entregada en su comportamiento como pila secundaria, se relacionan con la potencia (P) a través de la expresión:

$$P = Ui,$$

$$P = (E + iR + \varepsilon)i \quad (W)$$

Además si el rendimiento energético (η_e) corresponde a:

$$\eta_e = E/U,$$

$$\eta_e = E/[E + (iR + \varepsilon)]$$

Incrementos en la potencia, sólo se pueden conseguir reduciendo el potencial aplicado en sus tres factores y aumentando la intensidad de corriente. Situación que también influye sobre el rendimiento energético. [21]

$$\boldsymbol{P} = [\boldsymbol{E} + (iR + \varepsilon) \rightarrow 0]i \quad , \qquad \boldsymbol{\eta}_{\boldsymbol{e}} = \boldsymbol{E} / [\boldsymbol{E} + (iR + \varepsilon) \rightarrow 0]$$

¹⁹ La masa de una sustancia transformada electroquímicamente es igual al producto del equivalente electroquímico (*G*), la intensidad (*I*) y el tiempo (*t*):

$$m = GIt$$

G = peso molecular o atómico (g) / (valencia · 1 Faraday)

²⁰ Representa la capacidad de las especies para oxidarse (perder electrones) o para reducirse (ganancia de electrones) originando el movimiento de electrones entre los electrodos y el circuito externo.

²¹ Capacidad para transportar la corriente eléctrica a través de las soluciones en celdas electroquímicas. Asocia en su expresión de voltaje, la resistencia del electrolito e intensidad de corriente que circula por el circuito (*RI*).

²² Exceso de potencial sobre el valor nominal de la fuerza electromotriz de una celda, que tiene un origen determinado: de **reacción** influye en la concentración molar de las especies interacción entre iones; de **difusión** interacción electrodo-solución, de **migración** relacionada con la conductividad del electrolito y la geometría de celda.

Para la batería redox de vanadio²³ la investigación y desarrollo en el proceso de celda electroquímica, considera que el aumento en el potencial aplicado (U) está relacionado con ineficiencias presentes en los tres factores indicados; estableciendo que su origen se debe principalmente a:

Factor	Origen				
Fuerza contraelectromotriz (<i>E</i>)	(Concentración molar de V ⁴⁺) Naturaleza energética de reactivos y cinética de conversión a productos.				
Resistencia interna (IR)	(Principalmente concentración H ₂ SO ₄) Conductividad iónica del medio líquido, área de los electrodos y distancia entre éstos.				
Sobre potenciales (ε)	(Sobre potencial de reacción). Material utilizado como electrodos (carbón) (Sobre potenciales migración y difusión) Membrana porosa material orgánico intercambiador catiónico.				
Buscando reducir la presencia de estas ineficiencias principales, se tiene u					

Buscando reducir la presencia de estas inenciencias principales, se tiene un diseño de celdas estándar de vanadio que recurriendo al medio fuertemente ácido, concentración específica de ión vanadilo menor a 2M, geometría de los electrodos (fieltro de carbón laminado rectangular) más la membrana porosa (intercambiador catiónico) manteniéndose a la menor distancia (evitando el peligro de corto circuito).

En consecuencia, el potencial aplicado por celda está en el rango 1,36 a 2,00 (V) para intensidad de corriente regulable (A), valor que implica efectuar la conversión con una determinada potencia (P) para ser devuelta casi en su totalidad cuando funciona como celda galvánica.

Fuente: Elaboración propia

c.2.1) Celdas electroquímicas, asociación [22],[23],[24]

Aplicando la ley de Pouillet ²⁴ para el transporte de carga por un conductor que relaciona la cantidad de corriente (Q) que circula a través de un conductor eléctrico con el producto de la intensidad de corriente (*i*) por el tiempo (*t*) transcurrido para este transporte:

$$Q = i \cdot t \quad \text{Ec. 4}$$

$$[(A \cdot s) \rightarrow C \text{ (Coulomb)}]$$

Además sustituyendo en la expresión de potencia (*P*) en relación con la ley de Ohm:

$$P = U \cdot i,$$

 $Q = (P \cdot U^{l}) \cdot t \qquad \rightarrow [(\mathbb{C})]$

Al mismo tiempo si por la primera ley de Faraday, la masa de una sustancia transformada electroquímicamente es igual al producto del equivalente electroquímico (*G*), la intensidad (*i*) y el tiempo (*t*): $m = G \cdot Q$. Igualando a la ecuación 4 se tiene:

 $m/G = G/G) \cdot [P \cdot U^{-1}] \cdot t$ $mol = eq = (P \cdot U^{-1}) (A) \cdot t (h) / 26,8 \text{ A} \cdot h \qquad \text{Ec. 5}$ $G = \text{peso molecular o atómico (g) / (valencia \cdot 1 \text{ Faraday})}$

²³ El conocimiento adquirido sobre esta batería y su potencialidad de acumulación energética es el resultado de 41 años de investigación, desarrollo, pruebas y evaluación en centros de investigación de: Australia, Europa, América del Norte, Asia y Sudamérica. Agregando en la Ec. 5 la concentración molar:

$$M = mol \cdot V^{-1}$$

El volumen de solución ha electrolizar será:

$$V = (P \cdot t) / (U \cdot 26, 8 \cdot M) \quad [L] \qquad \text{Ec. 6}$$

V = volumen (L), P potencia (W), t tiempo (h), U = potencial aplicado (V), 96487,3C/3600s = 26,8 (A·h⁻¹), M = concentración molar (mol·L⁻¹).

Disponiendo varias celdas en un circuito en serie por la ley de Pouillet generalizada, se establece que el potencial aplicado (U) es equivalente a la sumatoria de potenciales individuales de las celdas (U_i), por lo tanto si:

$$U = \sum U_i \rightarrow U = n \cdot U_i$$

La Ec. 6 puede escribirse así:

$$V = (P \cdot t) / (U_i \cdot n \cdot 26, 8 \cdot M) \quad [L] \text{ Ec. 7}$$

Ecuación multivariable que al fijar éstas, permite el diseño de una batería de celdas unitarias en serie que puede transferir la potencia correspondiente para producir el par redox: pervanadilo (VO_2^{1+}) y V^{2+} en cantidad determinada por la intensidad de corriente (*i*), el tiempo de electrólisis (*t*) y la concentración molar de ión vanadilo (VO^{2^+}) .

En la figura 5, se muestra el diseño para producir una cantidad par redox: per vanadilo (VO_2^{I+}) y V^{2+} a partir de este proceso electrolítico en 50 celdas rectangulares²⁵ 10x15x1 cm conectadas en serie y por donde atraviesa una intensidad de corriente de 10 A durante 8 horas.

Potence	$n = P/U_i \cdot i$		
1000 (W)	V = 2 (V)	i = 10 (A)	nº de celdas = 50,00
$Q = i \cdot t$	10	8h	80A∙h ^{.1}
1F = 26,8A·h ^{.1}	80/26,8 2,985 F	1F = 1 mol	2,985 mol

Concentración ión vanadilo M = 0,5 (mol·L-1)

V = mol/M	2,985 mol Par redox	V = 5,97015 L
Volumen solu	ción vanadilo 0,5 M: por celda u	nitaria 120 mL





Fuente: Elaboración propia

Figura 5: Celda unitaria ánodo y cátodo de 120 mL para la provisión electrolítica "in situ" de especies iónicas VO_2^{1+} y V^{2+} . Diseño teórico: 50 celdas en serie (2,985 mol ~ 6L)

²⁵ (25 ánodos y 25 cátodos), conectados en circuito serie.

²⁴ Jacques Pouillet físico de origen francés (1790-1868), conocido por relacionar en una expresión matemática simple, medidas experimentales del transporte de corriente en circuitos eléctricos.

En consecuencia, el paso de una corriente de 10 A durante 8 horas produciría al interior de las 50 celdas (25 anódicas y 25 catódicas) productos de reacción igual a 2,985 mol VO_2^{1+} y V^{2+} , en 3 L de solución anódica y 3 L de solución catódica, que se recolectan para su posterior uso como pila secundaria, devolviendo la energía almacenada en las especies del par redox, a energía eléctrica. El diseño de la batería de celdas, consideró el suministro de 1kW (10A·100V) de potencia, para un área de electrodos de 100 cm² (66 porciento área lateral de celda coincidente con el área de la membrana poroso del intercambiador catiónico), y 100 mA·m⁻² para la densidad de corriente. Además el burbujeo de nitrógeno para evitar la oxidación por el aire del par redox.



Seguimiento potencial celda cátodo y producción molar de ión V2+

Fuente: Elaboración propia

Figura 6: Circuito en oposición para ánodo y cátodo celda unitaria, seguimiento potencial (E) - producción molar (M), función ecuación de Nernst

El seguimiento en la producción de las especies químicas del par redox, (durante el tiempo de electrólisis - nominal ocho horas -), puede registrarse a través de un circuito en oposición como el descrito en la figura 1, conectado a celdas unitarias de ánodo-cátodo (figura 6); o por análisis químico²⁶, relacionando en ambos casos a través de la ecuación de Nernst el potencial (*E*) y la cantidad molar de especies producidas (*M*). Finalmente las soluciones de

catolito y anolito portadoras del par redox pueden ser almacenadas en recipientes cerrados y atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación de las especies por el aire.

Para el caso hipotético propuesto en el diseño de 50 celdas conectadas en serie, la acumulación lograda correspondería a 1 kW de potencia y 8 kW·h de energía²⁷.

b.2.2) Batería de celdas que devuelve energía eléctrica

La energía acumulada por el par redox en las celdas de la batería (25 ánodos y 25 cátodos) corresponde a 8kW·h. Así, la celda unitaria acumula en sus dos compartimentos 0,32 kW·h, aproximadamente 0,06 mol de especies ión pervanadilo VO_2^{l+} y V^{2+} en 0,12 L respectivamente de solución anódica y catódica.

Por lo tanto, si esta celda unitaria se conecta a un circuito externo, en el ánodo se produce la oxidación de la especie V^{2+} y en el cátodo se produce la reducción del ión per vanadilo VO_2^{1+} :

Ánodo
$$V^{2+} \rightarrow V^{3+} + 1e'$$
 $E^{o}v^{3+}/v^{2+} = 0,26 V$
Cátodo

 $VO_2^{l+} + 2H^{l+} + le' \rightarrow VO^{2+} + H_2O = E^o VO^{2+} / VO_2^{l+} = 1,0 V$

El potencial nominal de la pila formada de acuerdo con la ecuación de Nernst es de 1,26 V. $^{\rm 28}$

Por otra parte el potencial formal (E°_{SoC}), medido experimentalmente para un estado de carga (SoC State of the Charge)²⁹ del 50 por ciento, sobre diferentes composiciones de electrolitos, establece que el potencial formal varíe entre 1,3 a 1,4 V según sean las concentraciones totales de vanadio y ácido. [26]

Al respecto de este potencial de celda unitaria y del potencial que puede devolver el conjunto de celdas en determinado tiempo (descarga), se ha ido configurando diseños modulares adecuados con el movimiento de las soluciones (transporte de fluidos), al contacto instantáneo para la reacción total a través de la membrana de intercambio, además de mejoras en la potencia y capacidad energética aumentando el tamaño, número de celdas y cantidad de electrolito transportado entre las celdas. [27], [28]

28

Ε

$$E V^{3+}/V^{2+} = E^{o}V^{3+}/V^{2+} - RT/nF \ln [V^{3+}/V^{2+}]$$

$$VO^{2+}/VO_2^{l+} = E^o VO^{2+}/VO_2^{l+} - RT/nF \ln [VO^{l+}/VO_2^{2+}]$$

Sumando las ecuaciones y considerando que las especies mayoritarias al inicio corresponden a $VO_2^{l^+}$ y V^{2^+} además de no presentarse significativamente las especies VO^{l^+} y V^{2^+} anulan las expresiones logarítmicas:

$$\begin{split} EV^{3+}/V^{2+} &+ EVO^{2+}/VO2^{2+} = E^{o}V^{3+}/V^{2+} + E^{o}VO^{2+}/VO2^{2+} \\ E^{o}V^{3+}/V^{2+} &+ E^{o}VO^{2+}/VO2^{2+} = 0,26V + 1,00V = 1,26V \end{split}$$

²⁹ SoC = Estado de carga, cuantifica la capacidad energética restante disponible en la pila en un momento dado y en relación con su envejecimiento. Se expresa en porcentaje que puede variar de 0 (sin carga efectiva) a 100 (carga efectiva plena).

 $^{^{26}}$ Las especies de vanadio (+2, +3, +4, +5) y sus cantidades en solución pudieron detectarse y medirse por sus colores característicos y por medidas de absorbancia a las longitudes de onda esperadas (V⁴⁺ 761 nm, V⁵⁺ 335 nm, V³⁺ 595 nm y V²⁺ 846 nm). [25]

 $^{^{27}}$ P = 1kW; Energía: P. t = 1Kw·8h = 8kW·h, energía total suficiente para calentar ~86 L de agua, desde 10 a 90 °C.

c.2.2.1) Diseño modular explicativo

Es así, que aislando teóricamente una celda unitaria y la agrupación de diseño (stack 5) para el compartimento anódico en complemento con el compartimento catódico, se pueden establecer los valores electroquímicos y eléctricos mostrados en el cuadro 2:

Cuadro 2 Valores electroquímicos y eléctricos



Fuente: Elaboración propia

La figura 7 muestra un conjunto de cinco celdas (stack) para el transporte de las soluciones en serie (mayor voltaje) y en paralelo (mayor intensidad) que permiten el funcionamiento generalizado de la pila, entregando potencia, diferencia de potencial (voltaje) y capacidad energética (A·h) en función del tiempo de descarga.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [28], [29]

4

Figura 7: Stack (agrupación pilas) en serie y paralelo

Considerando que el stack (conjunto acumulador) de diseño reúne cinco celdas unitarias, de acuerdo con el modelo de carga (sección b.2.1) las dimensiones y volumen de cada celda tanto para el compartimento anódico y catódico corresponden: largo = 15 (cm), espesor = 1(cm), alto = 10 (cm), V = 120 mL; en consecuencia, el stack reuniendo cinco compartimentos anódicos y catódicos tiene 10 cm de espesor, reduciendo éste y aumentando las otras dimensiones (área) se puede mantener el volumen de electrolito (120 mL por celda).



Por lo tanto el diseño de stack³⁰ establece un voltaje nominal de 6,3 V, 40 A·h de energía disponible, para la reacción reductiva de 24,80 g ión pervanadilo $[VO_2]^{1+}$, en equivalencia con la oxidación de 38,06 g de ión simple V^{2+} . Conformando una disposición laminar donde tanto los electrodos, las membranas de intercambio, el volumen de electrolitos y accesorios de cierre hermético mantienen espesores milimétricos.

Volviendo sobre la figura 7, en ambos casos, el transporte de las soluciones en volúmenes definidos y con un tiempo de residencia, hace que en el compartimento catódico se consuman electrones e hidrogeniones; y desde el compartimento anódico migren hidrogeniones por la membrana de intercambio y movimiento de electrones por el circuito externo que producen energía eléctrica por determinado tiempo. Ver figura 8a.



Figura 8a: Generación de energía eléctrica transporte de carga (electrones circuito externo) transporte de masa (hidrogeniones) a través de la membrana de intercambio



Figura 8b: Generación de energía eléctrica transporte de carga (electrones circuito externo) transporte de masa (hidrogeniones) a través de la membrana de intercambio

Fuente: Elaboración propia

La Figura 8b, establece el estado de carga SoC del stack bajo las condiciones indicadas anteriormente. Al medir continuamente la diferencia de potencial entre las dos soluciones de celda, en función del SoC de celda (estado de carga ~ 50 %), así el voltaje de la celda durante descarga línea verde), deberá estar muy cercana a la descarga teórica en un rango aceptable de SoC 30 a 80 por ciento (línea color naranja). Sin embargo este comportamiento dependerá también de las pérdidas de resistencia eléctrica y del transporte de los electrolitos. Además también influyen la polarización de las celdas (dependiente de los materiales electródicos utilizados), la sobrecarga que puede producir el hidrógeno gaseoso en el cátodo generando inestabilidad entre las dos soluciones electrolíticas y pérdida en la capacidad energética del stack.

c.2.2.2) Transporte de fluidos electrolíticos inter celda

Considerando un comportamiento similar al indicado en la sección b.1, en este diseño redox de BFRV, para una entrega energética sostenible debe producirse el contacto íntimo entre las dos soluciones (membrana de intercambio) y a la vez el movimiento de volúmenes definidos de soluciones electrolíticas por el espesor de las celdas y el área correspondiente, para iniciar la reacción redox y la producción de energía eléctrica en función del tiempo (mantenimiento del voltaje de servicio). Al respecto la reacción se caracteriza termodinámicamente por ser espontánea ($\Delta G^{\circ} < 0$) y cinéticamente rápida (k > 10E18), condiciones que aseguran su realización. Donde se presentaron las mayores dificultades para los diseños comerciales de la BFRV fue en el transporte de los fluidos por espesores muy pequeños sin pérdidas de energía importantes. [30]

Con relación al stack de diseño que reduce el espesor de 10 cm a 1cm (celda unitaria 0,1 cm x 10) y aumenta el área (30 x 50 cm). Con la finalidad de permitir que el volumen de celda (120 mL) sea distribuido uniformemente por toda esta gran área, el transporte de electrolitos se efectúa a través de canales internos similares a los mostrados en la figura 9.





Figura 9: Canales de transporte celda unitaria, y contacto de soluciones par redox VO_2^{+1}/V^{2+}

"E. g": Aplicando la ecuación de Nernst en función a los moles de electrolito (stack de diseño) para conseguir un potencial de servicio E = 1,26 V en una celda unitaria, se puede, iniciar la reacción con 0,12 L de catolito (VO_2^{1+}) 0,5 M (0,06 mol) y en la otra celda provocar la circulación de 0,06 L 0,5 M (0,03 mol) de anolito (V^{2+}) que si se transforman en 0,03 mol de (V^{3+}) , este último valor permite, que el remanente del volumen de catolito pueda interactuar con volúmenes menores de anolito manteniendo el potencial de servicio:

 $E_{celda} = 1,26 + 0,05916 \log [mol (V^{3+})/mol (VO_2^{1+})] \quad (V)$ $E_{celda} = 1,26 + \{0,05916 \log [0,03)/(0,06-0,03)] = 0\} (V)$

³⁰ Este diseño de stack caracteriza el funcionamiento al igual que se hace por ejemplo para un acumulador de plomo (12V, 800 A.h), o una batería de litio-ión modelo 18650 de (3.7 V 3800 mA·h).

0,5M	moles ca	tolito	moles anolito		
	Inicial (0,12 L)	0,06	0,03 ((0,06 L)	
	Remanente (a)	0,03	0,	015	
	Remanente (b)	0,015	0,0	075	
E =	Remanente (c)	Remanente (c) 0,0075		0375	
1,26 V	Descarga	Nuevo ciclo de alimentación	Descarga	Nuevo ciclo de alimentación	

Un seguimiento más exhaustivo del potencial de servicio involucra a todas las concentraciones de los componentes de reacción:

$$VO_2^{I^+} + V^{2^+} + 2H^{I^+} \rightarrow VO^{2^+} + V^{3^+} + H_2O$$

$$[cV^{2+} \cdot cVO_2^{1+}] / [cV^{3+} \cdot cVO^{2+}]$$

 $E_{celda} = 1,26 + 0,05916 \log [c(V^{3+}) \cdot cVO^{2+}/c(VO_2^{1+}) \cdot cV^{2+}]$

Especie*	VO_{2}^{I+}	V^{2+}	<i>V0</i> ²⁺	V^{3+}
Inicial	$V_0 M_0 = n_0$	$V_I M_I = n_I$	-	-
Reacción	-x	-x	+x	+ <i>x</i>
Estado final	$n_0 - x$	$n_1 - x$	x	x

* Relación molar

 $E_{celda} = 1,26 + 0,05916 \log [(V^{3+}) \cdot VO^{2+}/(VO_2^{1+}) \cdot V^{2+}]$

 $E_{celda} = 1,26 + 0,05916 \log [x \cdot x/(n_0 - x) \cdot (n_1 - x)]$

 $V^{2+} = V^{3+} = x$; $n_0 = n_1 = n$

 $E_{celda} = 1,26 + \{0,05916 \log [x^2/(n-x)^2] = 0\}$

c.3) Investigación y desarrollo componentes BFRV

Para diseños comerciales de BFRV, las investigaciones y desarrollo de prototipos han ido modificando los componentes, así como también el área, volumen y espesor de las celdas para diferentes velocidades de flujo.

Modificaciones que buscan asegurar principalmente el voltaje de servicio de los stacks, y a través de agruparlos en circuitos eléctricos promover cada vez mayor potencia; manteniendo en lo posible la vida útil de la BFRV³¹. "E.g." fotografía 2.





Agrupación de stacks seguridad voltaje de servicio

Agrupación de varios stacks mayor potencia 1kW, 1kWh

Fuente: [31], [32]

Figura 10: Agrupación de stacks

En la tabla 1 se indican las principales modificaciones efectuadas en los componentes de la BFRV durante los últimos 25 años en centros de investigación de Estados Unidos de Norteamérica, China, Reino Unido, Alemania principalmente. [33]

Tabla 1 Modificaciones en materiales, accesorios y equipos auxiliares BFRV

Componente	De	A
Electrolitos	Sales de vanadio en medio ácido H₂SO₄	Sales de vanadio (V ₅ O ₂) en medio de ácidos mixtos, inclusión de estabilizantes de pH, reacciones secundarias y precipitación sales de vanadio
Electrodos	Barras de grafito, placas y varillas	Fieltro: Conglomerado de fibras de carbón (97,5 a 99,5 por ciento) sobre poliacrilonitrilo PAN, o viscosa (rayón) no tejido, finamente dividido y laminado en diferentes espesores 3-5-6-8-10-12,7 mm, uso bipolar
Membrana porosa	Material polimérico orgánico	Nafion® (C ₇ HF ₁₃ O ₅ S.C ₂ F ₄) Láminas de alta estabilidad química, politetrafluoroetileno (PTFE), polimerizadas por grupos oxo (éter) y terminales de grupos sulfónicos hidrofílicos promotores del transporte iónico (hidrogeniones)
Celdas Unitarias	Vidrio resistente	Laminados de acero acanalado



Fuente: Elaboración propia sobre información de [33], [34], [35]

³¹ Principalmente proteger los componentes de la BFRV frente a la corrosión ácida.

d) Aplicación stack de diseño

d.1) Alumbrado público LED a través de BFRV³²

Requerimientos para alimentar 100 Lámparas L-LED de 100 W durante 10 horas día con Stacks(5), 6,3V, 8A·h circuito en serie y paralelo:

Potencia (P) = 1E4 W, Voltaje L-LED = 220 V (U), Intensidad de corriente (i) = P/U = 45,45 A, Porcentaje adicional reserva capacidad 0,1i = 4,54 A, **Capacidad A·h** = 500 A \cdot 10 h = 500 A·h Número de stack en serie (V/Ecelda) = 220/6,3 = 35 Adicional celdas caída de voltaje (13 % de 6,3 a 5,5) = 5 Stack(5) función voltaje (circuito serie) = 35 + 5 = 40 Stack(5) función capacidad (circuito paralelo) 500 A·h / 8 A·h = 63-40 = 23 Total stacks (5) = 63 Fluido catolítico stack (5) c VO₂1+ = 0,5 M Equivalente electroquímico VO21+ = 24,78 g·Ah-1 Masa útil VO₂¹⁺= 63x (24,78 g·Ah⁻¹) = 1560,90 g 18,81 mol Volumen catolito y anolito de circulación = 37,61 L (10 h) Flujo promedio = 62,69 mL·L-1 Dimensiones carcasa (63 stacks) = espesor 12,6 cm x 50 cm largo x 20 cm alto = 18900 cm³ (0,02 m³) Tiempo electrólisis par redox = 500A·hx1A = 500 h = 63 días (8h)

Fuente: Elaboración propia sobre información de [36]

Resumiendo a partir de este modelado básico de circuitos eléctricos, el aumento de potencia, sube el número de stacks (5) que aseguran mantener la capacidad del sistema durante las horas de funcionamiento así como también el flujo mínimo y el volumen de carcasa.

Р	sv	SC	L	Q	Е	Vol. C
6,300E+03	40	0	23,9	39,8	8	0,012
9,00E+03	40	17	34,0	56,71	11,4	0,017
1,00E+04	40	23	37,6	62,7	12,6	0,019
1,00E+05	40	586	373,7	622,9	125,2	0,188

Referencias:

P potencia (w), SV nº Stacks 5 función voltaje, SC nº stack 5 función capacidad, L Voulmen de catolito y anolito concentración 0,5M, Q Flujo mínimo (mL· mim -1), E espesor stacks (cm), Vol. C Volumen carcasa

Acumulación energía electrólisis stacks 1A, 100V, 8h

Potencia (w)	6,3E3	9E3	1E4	1E5
Electrólisis 8 horas (días)	39,38	56,25	62,5	625

Respecto al flujo mínimo incremental para grandes capacidades y tamaños de carcasa, el transporte de fluidos requiere de modelados que determinen con mayor

32 Resultados en relación a modelado circuitos eléctricos:

w	V	t(h)	i (A)	i adic	i trab	Ah	stack (g)	C:Stack (g)	mol stack	L	Espesor	Vol.t Stacks (cm3)
1,00E+04	220	10	45,5	4,55	50,00	500,00	24,78	991,04	18,81	37,61	12,60	18900,00
6,30E+03					stack f(v)	40,00	991,04	569,85				m3
						62,50		1560,90				0,02
xB/100W						62,00					V2+	
100					stack (cap)	63,00	23			67	51	
H±O			Equ	ivalentes g	gramo		M	0,50		4,0	3,045	15,22
36,75			VO ²	0,625	4,020						VO2+1	0,060
			VO2+	0,619	4,955					67	83	0,060
			V2	0,951	7,612					4	4,955	24,78
					-	(A)	Electrólisis	63 stacks	-	Circulaci	ón catolito V	02+1/V02+
						1,00	h (i = 1A)	500		10h	3,761194	L/h
							teas (8h)	63			0,062687	L/min
											62,68657	mL/min
V+2/V3+			(g)	mol								
anolito	1	0,6L	15,224	0,299	0,50							
		37.61	954.33	18,712	0.50							

certidumbre la presión de los fluidos causante de un mayor contacto entre los electrolitos-electrodos -membrana y tiempo de retención por los canales de las celdas, manteniendo el voltaje y la capacidad en horas de funcionamiento) al aumentar el número de stacks.

Al respecto, un modelado que incluye fenómenos de difusión³³ además de otros parámetros y variables es el aplicado en [37] para el suministro de energía eléctrica a una localidad rural de España que establece lo siguiente:

e) Modelado electroquímico aplicado en [37]

Ecuaciones diferenciales utilizadas para el seguimiento de las concentraciones par redox de vanadio



Referencias:

Vcel volumen de celda (m³), *cc*_i concentración variable ión salida de la celda (mol·m⁻³), *F* 96485 (C·mol⁻¹), *z* número de electrones transferidos (1), *i* Intensidad de corriente (A), *Qcel* flujo de electrolito que atraviesa la celda (m³·s⁻¹), *ct* concentración en el tanque (mol·m⁻³), *Am* área de membrana (0,02m²), *dm* espesor de membrana (1,4E-4m), *D_i* coeficientes de difusión del ión i (m²·s⁻¹) *D*₂ 4,4380E-12, *D*₃ 1E-12, *D*₄ 2,8E-12, *D*₅ 1,75E-12, *n* número de celdas conectadas en serie por stack (40), *c*₂ (2,0 E3 mol·m⁻³ V²⁺), *c*₃ (V³⁺), *c*₄ (VO²⁺), *c*₅ (VO₂⁺⁺),

Datos adicionales: Número de celdas = 40, Área de electrodo = 600 cm², densidad de corriente = $0,12 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ SoC 0,95 a 0,45. Vol cel = 1,25. Concentración reactivo limitante V²⁺ = 2M, tiempo de almacenamiento 2160 h (3 meses).

Para encontrar un punto de equilibrio, las ecuaciones diferenciales se deben igualar a cero, significando que no hay cambios a lo largo del tiempo (estado estacionario). Resolviendo las expresiones algebraicas para la variación de concentraciones del para redox se obtuvieron los siguientes resultados:

Utilidad: emplazamiento mayor para suministro de energía localidad rural refugio de Lizara, aprovechamiento energía eólica y fotovoltaica almacenada en BFRV. Valle de Aragüés-Jasa, España.

- Potencia promedio 3,6 kW (~7,8 MW) 1,3 E3mL·mim⁻¹
- Capacidad almacenamiento de energía 7,776E3 kWh
- Volumen tanque de almacenamiento 165790 L electrolitos V²⁺ y VO₂¹⁺

Q= 1,3 E3mL mim⁻¹ flujo mínimo, en función del estado de carga e intensidad, en un intervalo acotado de funcionamiento del SoC, que ofrece importantes beneficios energéticos.

 Requerimiento pentóxido de vanadio (V₂O₅) compuesto de partida 46,6 t, densidad de energía 6kg·kWh⁻¹

El resumen de esta aplicación demuestra la importancia cada vez mayor en la fenomenológica del transporte de

³³ Proceso físico reversible producido especialmente por una gradiente de concentración, efectuándose el movimiento de sustancias (en este caso iones) de una zona de alta concentración hacia otra de menor concentración hasta obtener una condición uniforme. La difusión frente a flujo volumétrico o flujo a granel se debe además a una gradiente de presión en el fluido.

carga y masa que se produce desde el interior de las celdas para producir energía eléctrica (modelado y práctica). Además del dimensionamiento necesario para operar grandes instalaciones que almacenen energía de fuentes alternativas en compuestos electroquímicamente reactivos (pares redox de vanadio). [38]

f.) Procesos acoplados de transporte y reacción en BFRV [39]

Considera principalmente:

- Modificaciones en la estructura del electrodo (porosidad y diámetro de la fibra) para controlar la permeabilidad.
- Flujos de electrolito con transferencia de carga y masa que reduce la presión de bombeo por los canales de las celdas.

Para este propósito se desarrolló un modelo numérico tridimensional para simular el transporte de especies y de carga considerando el flujo de fluido anisotrópico³⁴ donde el coeficiente de permeabilidad puede variar con la posición espacial, las reacciones electroquímicas. Además de diseñar numéricamente nuevas estructuras para optimizar los electrodos de las BFRV.

El objetivo es aumentar la porosidad tanto como sea posible para que los reactivos puedan distribuirse de manera más uniforme. Al aumentar la porosidad y el diámetro de la fibra como condiciones de control de la permeabilidad, la superficie de la fibra se puede modificar para obtener un área superficial específica más grande.

f.1) Tratamiento conceptual del modelo

1) Medio ácido: Se toma en cuenta la primera disociación del ácido y no así la segunda disociación del *H*₂SO₄, el electrolito comprende 1 M de iones de vanadio y 4 M de HSO₄¹⁻.

2) Entrega de energía: La concentración de especies inicial está determinada por el SoC (Grado de descarga del electrolito).

3) Conservación de masa y momento del electrolito en el canal y electrodo poroso: Se pueden expresar por las ecuaciones de Navier-Stokes y Brinkman respectivamente.

4) Área superficial específica de electrodo: Relaciona el diámetro de la fibra y la porosidad de electrodo.

5) Permeabilidad de electrodo poroso: Se expresa por: $k = dr^2 \varepsilon^3$ / 16 k_{ck} $(1 - \varepsilon)^2 k_{ck}$ es la constante adimensional de Carman-Kozeny.

6) Transporte de especies diluidas en el electrodo poroso: Considera elementos difusivos, migratorios y convectivos ecuación de Nernst-Plank.

 7) Transporte de carga en los electrodos negativo y positivo.
 8) Reacciones electroquímicas superficie del electrodo: Ecuación de Butler-Volmer.

9) Sobre potenciales: Sobrepotencial de concentración electrodos positivo y negativo, fuerza contraelectromotriz.

10) Potencial Nernst de equilibrio: La concentración de iones de vanadio en la superficie de las fibras de carbono del electrodo se puede calcular equilibrando la tasa de generación de reactivos y la tasa de transferencia desde el volumen a la interfaz.

Fuente: Elaboración propia sobre información traducida de [39]

f.2) Operación y resultados³⁵

A la salida del canal, la presión se establece en cero (gradiente de referencia y concentración igual a cero).

Se adoptó potencial cero en el contacto del electrodo poroso y el colector de corriente.

Se aplicaron varias corrientes en la interfaz entre el electrodo y la membrana de manera uniforme bajo diferentes condiciones de trabajo. Estableciendo que estas condiciones se adecúan más a diseños de baterías pequeñas, reduciendo su precisión para baterías suficientemente grandes. Todos los demás límites fueron impermeables a la transferencia de masa, electrones y especies.

Los parámetros de geometría, propiedades del material y condiciones de operación se enumeran en la llamada a pie de página 35.

Las ecuaciones propuestas en el tratamiento conceptual se resolvieron con base en el método de elementos finitos dentro de COMSOL MULTIPHYSICS.

El flujo de fluido en canales y electrodos se describió mediante la opción de flujo de medios libres y porosos. El transporte de masa acoplado con reacciones electroquímicas se describió mediante las opciones de Segunda distribución de corriente y transporte de especies diluidas.

Para validar el modelo, tanto la curva de polarización como las curvas de carga-descarga de los resultados de la simulación se comparan con las de los experimentos en diferentes condiciones de operación. Como el caudal se puede controlar fácilmente en las pruebas de baterías, las simulaciones se realizan a caudales determinados.

El rendimiento puede mejorar con el aumento del área superficial específica. Sin embargo, con un mayor aumento del área superficial específica, el voltaje se mantiene casi constante alrededor de 1,37 V.

El canal de flujo interdigitado permite disminuir la pérdida de presión, de 45724 a 623 Pa. Mientras que el canal de flujo serpentino influye directamente en la mejora del rendimiento de la batería al aumentar la velocidad media del electrodo de 2,1815E-6 a 3,4266E-4 m \cdot s⁻¹. [39]

3

5		
	Electrodo Símbolo, parámetro (unidades)	Valor
a	Área superficial (m ⁻¹)	Varios
d_f	Fibra de electrodo carbón (µm)	varios
k_{ck}	Constante de Carman-Koseny	4,28
σ_s	Conductividad electrodo (Sm ⁻¹)	200
$k_{\theta(-)}$	Constante de reacción celda negativa (m·s-1)	6,8E-7
$\alpha_{a(-)}$	Coeficiente transferencia de carga anódico celda (-)	0,5
$\alpha_{c(-)}$	Coeficiente transferencia de carga catódica celda (-)	0,5
$k_{o(+)}$	Constante de reacción celda positiva (m·s ⁻¹)	1,7E-7
$\alpha_{c(+)}$	Coeficiente anódico transferencia de carga celda (+)	0,5
$\alpha_{c(+)}$	Coeficiente catódico transferencia de carga celda (+)	0,5
Eº (-)	Potencial standard negative (V)	-0,225
E° (+)	Potencial standard positive (V)	1,004
	Electrolito	
ρ	Densidad electrolito (kg·m ⁻³)	1,45E3
μ	Viscosidad electrolito (Pa·s)	4,93E-3
D_H	Coeficiente de difusion hidrogenión (m ² ·s ⁻¹)	9,31E-9
D_{H2SO4}	Coeficiente difusión HSO ₄ -1 (m ² ·s-1)	1,33E-9
D_{V}^{2+}	Coeficiente difusión V ²⁺ (m ² ·s ⁻¹)	2,40E-10
D_{V}^{3+}	Coeficiente difusión V ³⁺ (m ² ·s ⁻¹)	2,40E-10
D_{VO}^{2+}	(V ⁴⁺) Coeficiente difusión VO ²⁺ (m ² ·s ⁻¹)	3,9E-10
D_{VO2}^{I+}	(V ⁵⁺) Coeficiente difusión VO ₂ ¹⁺ (m ² ·s ⁻¹)	3,9E-10
С-, _{но}	Con. inicial de H1+ celda negativa (mol· m-3)	2500
C-, _{HS04}	¹⁻ Con. inicial de HSO ₄ ¹⁻ celda negativa (mol· m ⁻³)	4000
$C_{V2^{+}}$	Concentración inicial V ²⁺ (mol· m ⁻³)	500
$C_{V3^{+}}$	Concentración inicial V ³⁺ (mol· m ⁻³)	500
Т	Temperatura de trabajo (K)	298,15
EO	Porosidad del electrodo sin comprimir	0,94
3	Porosidad del electrodo comprimido	varios
h	Profundidad de canal (mm)	1,5
w	Ancho de canal	1

³⁴ cualidad de un medio, generalmente cristalino, en el que alguna propiedad física depende de la dirección de un agente.

En resumen, este trabajo que sirve como ejemplo de otras investigaciones teórico-prácticas desarrollados a nivel mundial,³⁶ representa los desafíos actuales de diseño, escalamiento y materiales que tiene la BFRV para proporcionar en un dispositivo (reactor) sostenible incremento de potencia, rendimiento energético (voltaje seguro de descarga y carga rápida), además de una vida útil más larga. Al respecto en la tabla 3 se indican ejemplos sobre desarrollos tecnológicos de prototipos y productos comercializables de BFRV.

Tabla 3 Muestra de desarrollos tecnológicos de prototipos y productos comercializables de BFRV

Centro Superior de Inv	estigaciones C	ientíficas (CSIC)	España [40]
Potencia	10 kW	Energía	20 kWh

Vida útil: Implementación de técnicas para la predicción del estado de carga y desgaste corrosivo que permitan la gestión eficiente de los flujos de energía y la prolongación de funcionamiento del dispositivo

Innovación:

- Prototipo para implementar una BFRV de 50 kW.
- Conformación base cuatro stacks
- Sistema de gestión batería y energía

Instituto Dalian de Física Química (DICP) de China (2024) [41]



- Membranas compuestas porosas soldadas altamente selectivas (desarrollo propio)
- Placas bipolares soldadas altamente conductoras
- Utiliza un recorrido de flujo corto en estructura de pila ultra fina y canales de flujo de baja resistencia al flujo con alta uniformidad de distribución

Diseños comercializables				
en Alibaba 2022 [42]				
Implementación aún				
considerando su gran volumen				
Potencia 10 kW				
Energía 30 kWh				
http://espanisch.alaibaba.com				



Diseños comercializables VoltStorage 2023 [43] autoconsumo en sistemas fotovoltaicos comerciales e industriales

Potencia	10 kW	Energía	50 kWh

Vida útil

Garantía de 20 años sobre el electrolito, tasa de degradación menor al 0,3 porciento/año

Innovación:

- Batería acoplada a CA con una tensión de sistema de 48 V
- Bombas y electrónica de potencia consumen 40 W (modo de espera)
- Alternativa: conexión en cascada diez unidades, alcanzando 500 kWh
- Capacidad de descarga 9 kW
- A plena potencia, el sistema se vacía en seis horas
- Potencia de carga ligeramente superior a la potencia de descarga

Fuente: Elaboración propia sobre información de: [40], [41], [42], [43]

³⁶ China, Europa (España, Alemania), Estados Unidos de Norteamérica.

g.) Comparativo características BFRV frente a la batería litio-ión

Los desarrollos tecnológicos para situar la BFRV frente a otros desarrollos tecnológicos de baterías recargables pueden resumirse considerando seis características distintivas entre la BFRV y la ampliamente conocida de litio-ión, ver tabla 4:

Tabla 4 Comparativo seis características distintivas BFRV y litio-ión

Característica	BFRV	Litio ión
Precio componentes	Menor	Mayor
Almacenamiento de energía	Mayor	Menor
Entrega de energía	Más rápida	Más lenta
Densidad de energía	Menor por área	Mayor por área
Volumen	Mayor	Menor
Ciclos de carga y descarga	Más ciclos	Menos ciclos

Fuente: Elaboración propia sobre información de [44]

En función a estas seis características consideradas de importancia fundamental para una posterior diferenciación de tecnologías, todo parece indicar que las BFRV tienen posibilidades de sobresalir especialmente cuando se trata de almacenar energía a partir principalmente de fuentes no alternativas (fotovoltaica, eólica) y suministrar energía eléctrica a través de estos sistemas electroquímicos de conversión.

h.) Paradigma de mejoramiento e integración BFRV

Se está buscando un paradigma de mejoramiento e integración que considere la pérdida de corrientes de derivación³⁷, el bombeo de electrolitos, la electroquímica propia de las BFRV y el control electrónico operativo [45], considerando los siguientes aspectos:

- Pérdidas incorporadas para dimensionar el sistema de potencia y energía deseadas,
- Tamaño óptimo determinando parámetros operativos que producen el costo total más bajo del sistema compartido corrientes de derivación, el bombeo de electrolitos, electroquímica propia de las BFRV y el control operativo,
- Avances en la tecnología que pueden reducir el costo del kWh sumunistrado, orientando así, la investigación interna de las BFRV,
- Mejoramiento del material y forma de los electrodos tomando en cuenta la caída de presión y la optimización de pérdidas por derivación. Conociendo en general que el 75 por ciento de la caída de presión se produce a través de los electrodos de fieltro,
- Análisis de la pérdida de corrientes de derivación en función con la disminución del aumento de la resistencia del electrolito en los colectores y canales de flujo, conociendo que la pérdida de corrientes de derivación aumenta con el número de stacks de la BFRV,
- Cambios en la distribución de los canales de flujo de los electrolitos del par redox. Bajo la limitante que a menor número de canales se reducen las corrientes de derivación y la caída de presión; en contra posición, a mayor cantidad de canales de flujo mejora la distribución de éste.

³⁷ Corrientes que se desprenden de la corriente principal, son tomadas en cuenta para efectuar cálculos adecuados necesarios para el funcionamiento óptimo de los sistemas eléctricos, y sirven para comprender mejor el comportamiento dinámico de los componentes a lo largo del tiempo y en frecuencia.

i.) Acuo complejos de vanadio y reactividad

A diferencia del estado de agregación de materia sólida donde la estructura interna está organizada siguiendo determinados patrones de orden y disposición, en el estado de agregación de la materia líquida el ordenamiento molecular es menor. Sin embargo, se tienen agrupaciones moleculares originadas por la interacción de niveles energéticos atómicos, propios de los elementos. En el caso del vanadio, la formación de acuo complejos en medio ácido y su representación de estructura atómica aufbau³⁸ pueden explicar la reactividad de los pares redox del vanadio y su aporte como receptor y generador de energía eléctrica. Así, para la reducción del par (VO₂¹⁺/VO²⁺ pervanadilo/vanadilo) y la oxidación del par (V²⁺/V³⁺) las estructuras aufbau corresponden a:



Fuente: Elaboración propia sobre [46]

En un medio donde se tiene exceso de aniones (O^{2^-}) como es el que producido en la electrólisis (carga) del par redox de vanadio. Para Z V⁵⁺=18: 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁴(O⁻²), 3d(O⁻²)(H₂0)₃ en esta estructura un orbital p acepta un anión O⁻², y en el orbital d se sitúan tres moléculas de agua y dos aniones O⁻². Por acción del medio fuertemente ácido un anión O⁻² del orbital d, puede aceptar hidrogeniones (2H¹⁺) formando una molécula de agua que es asimilada. Cubiertos todo los orbitales 3p y 3d en una disposición geométrica idealizada hexagonal, solo es posible aceptar electrones en el orbital externo 4p. (Ver figura ilustrativa A) En consecuencia la actividad energética del orbital 4p, determinaría cierta inestabilidad para ganar o perder electrones que se manifiesta por el efecto reversible de un agente perturbador en el cambio de color de la solución de ión pervanadilo tri acuo (amarillo) a color azul ión vanadilo tetra acuo³⁹.

En el caso de los iones acuo complejos $[V(H_2O)_6]^{2^+}$ y $[V(H_2O)_6]^{3^+}$, la actividad energética del orbital 4p; generaría cierta inestabilidad para ganar o perder electrones que se manifiesta por el efecto reversible de un agente perturbador en el cambio de color de la solución color violeta a color verde. Las representaciones aufbau corresponden a mostradas en la figura ilustrativa B:



Fuente: Elaboración propia sobre [46]

CONCLUSIONES

La descripción presentada en este artículo permite establecer al respecto el siguiente corolario tecnológico:

Electroquímica:

- Reacción de un par redox a través de la formación de acuo complejos de vanadio muy susceptible a la oxidación y la reducción (intercambio de electrones).
- Dismutación de un vanadato, ión vanadilo o pentóxido de vanadio que en solución y medio fuertemente ácido (electrolito) al producirse en un dispositivo especial (pila electroquímica secundaria) con separación en dos compartimentos unidos por una membrana de intercambio, tiene la capacidad inicialmente de convertir la energía eléctrica en química (carga) y posteriormente devolver la energía en viceversa (descarga).
- El medio fuertemente ácido entre los compartimentos de la pila es muy importante para el transporte a través de la fina membrana de intercambio de hidrogeniones y la formación de agua en los compartimentos que contienen los electrolitos.
- La característica más sobresaliente de estas pilas secundarias está en la posibilidad de producir el contacto de los electrolitos de compartimento por la membrana de intercambio, en un estado de movimiento (flujo) de electrolitos que bañan continuamente los electrodos de carbono poroso. Generando así, el movimiento de electrones proporcionado por las reacciones de oxidación reducción de los pares redox, (ver figura 8a). Complementa esta característica, la reacción de estos pares totalmente reversible (carga y descarga).

Aplicación eléctrica:

Una celda unitaria conformada por dos compartimentos de electrolitos (anolito y catolito) en movimiento bañando los electrodos e intercambiando hidrogeniones por la membrana porosa, posee dos comportamientos: el primero cuando convierte la energía eléctrica en energía química (electrólisis de carga), posibilitando la formación del par redox VO2¹⁺/V²⁺ que posteriormente devuelve la actividad química de este par redox en energía eléctrica (descarga) que se caracteriza por su potencial estándar de 1,26 V y capacidad energética (A-h) directamente relacionada con la concentración de los electrolitos contenidos en los compartimentos que están en movimiento.

³⁸ Modelo creado por el físico danés Niels Bohr para explicar el orden en el que se organizan los electrones en la estructura atómica y molecular.

³⁹ Por regla general cuanto más se acerca el color de una solución de compuesto o elemento químico hacia el extremo violeta del espectro electromagnético, señala mayor inestabilidad y reactividad del compuesto o elemento.

- El diseño de la celda unitaria para entregar determinada capacidad energética y voltaje, permite agrupar de forma similar a las agrupaciones de pilas secas, conjuntos que en circuitos en serie y/o en paralelo que pueden aumentar el voltaje y la capacidad energética. Así, la agrupación formada por un número definido de celdas unitarias, conforma un stack (apilamiento de celdas BFRV) siguiendo una forma geométrica por lo general rectangular de mínimo espesor y gran área.
- Para aumentar la potencia y capacidad energética de la BFRV, se pueden conectar un número mayor de stacks. Conformaciones capaces de permitir la carga y descarga utilizando los electrolitos de vanadio (pares redox) para las conversiones reversibles.

Investigación y desarrollo de prototipos orientados hacia una: mayor potencia, capacidad energética ampliada, mayor durabilidad):

- A partir del primer diseño y experimentación de una BFRV propuesto en 1986 hasta la actualidad, se ha incrementado a nivel mundial la investigación y desarrollo de prototipos BFRV, efectuando variantes en los componentes de las celdas, además de experimentar con diseños alternativos de escalamiento en:
 - El medio ácido de los electrolitos (mezcla de ácidos H₂SO₄, HCl) además de formulaciones estabilizadoras par evitar la precipitación de sales poco solubles de vanadio. Extensión que hace posible utilizar en vez de vanadatos el pentóxido de vanadio (V₂O₅).
 - Producción de electrodos porosos en finas láminas que pueden ser aislados y comportarse como dos polos (una cara positiva y la otra negativa bipolaridad).
 - Celdas con canales de diámetros milimétricos para el transporte de los electrolitos, siguiendo direcciones serpenteadas, o interdigitales (entre dos canales).
 - Sistemas de control electrónico para el bombeo de ingreso y salida de los electrolitos así como también para mantener el tiempo de residencia que permita efectuar el contacto adecuado y generar las reacciones de los pares redox correspondientes en carga y descarga.
 - Diseño y conformación de stacks que minimicen las corrientes de pérdida eléctricas y de transporte de fluidos, aumentando simultáneamente la potencia, la capacidad energética y vida útil de la BFRV.

Desafíos del modelado fenomenológico y control de variables operacionales:

- Sobre variables de control electroquímico (concentración acuo complejos de vanadio y potencial), siguiendo con la inclusión de variables eléctricas (SoC estado de carga y descarga, incremento de stacks para mantener el voltaje y la capacidad energética, minimizando las corrientes derivadas). Siguiendo esta orientación, en la actualidad se han incorporado criterios físico-matemáticos para el transporte de transporte de fluidos, la reducción de resistencia interna, sobrepotenciales y las condiciones físicas especialmente de los electrodos.
- En consecuencia el dispositivo utilizado (celda unitaria) para materializar los resultados de una BFRV debe buscar las mejores condiciones de contacto a través de la membrana porosa y el bañado de los electrodos por los electrolitos transportados (concentración efectiva de los pares redox). Replicado los resultados en los stacks y el escalamiento del diseño final de prototipo BFRV. (Ver figura).



Estructura celda unitaria BFRV



Reacción de descarga electrolitos del par redox $[VO_2(O)(H_2O)_4]^{1+}/[V(H_2O)_6]^{2+}$

Corte fenomenología canales y sección de electrodo membrana y porción de electrolitos

$$\begin{split} & \text{Oxidación} \qquad [V^{2*}\,(H_2O)_6]^{2*} \to [V^{3*}\,(H_2O)_6]^{3*} + \bar{e} \\ & \text{Reducción} \qquad [V^{5*}O_2(O)(H_2O)_3]^{1*} + 2H^{1*} + \bar{e} \to [V^{4*}O(O)(H_2O)_4] \end{split}$$

Reacción total que produce el potencial Nernst en la descarga

$$\begin{split} [V^{2*}(H_2O)_6]^{2*} + [V^{5*}O_2(O)(H_2O)_3]^{1*} + 2H^{1*} {\rightarrow} [V^{4*}O(O)(H_2O)_4]^{2*} + [V^{3*}(H_2O)_6]^{3*} \\ & \quad E(V) \end{split}$$

Transferencia de carga y masa en los compartimentos

Fuente: Elaboración propia sobre [46]

Aplicaciones emergentes BFRV:

Todos los prototipos y productos comerciales existentes en la actualidad al controlar la fenomenología y sus variables tanto para la entrada como para la salida según el proceso de carga o descarga, han establecido que una de las aplicaciones más importantes está en utilizar las celdas y stacks BFRV para almacenar energía desde una fuente alternativa, distinguiendo entre éstas la eólica y/o fotovoltaica, especialmente para la carga (proceso electrolítico en movimiento de producción del par redox ión pervanadilo e ión vanadio II, acuo complejos muy reactivos para que a través de la descarga se devuelva energía eléctrica).

Aplicaciones alternativas que compiten en características positivas tanto con otras baterías de flujo redox híbridas (ejemplo: Zn/Br_2), o con la batería de litio-ión Li¹⁺/Li⁰.

Sin embargo, resueltas las variables de operación, también deben considerarse como limitantes de estos dispositivos: el costo, la capacidad de almacenamiento desde las fuentes alternativas, su mantenimiento y vida útil.



Fuente: Esquema elaboración propia, fotografía [47]

Referencias bibliográficas:

- Johnson, D. A., 1971, Aspectos termodinámicos de la química inorgánica, Capítulo 4 Equilibrios en solución y potenciales de electrodo, Ed. Alhambra Exedra, Madrid – España,
- [2] Posadas, D., 1980, Introducción a la Electroquímica, Monografía nº 22 serie química, Capítulos: 1 Pilas galvánicas, 2 Velocidad de las reacciones electroquímicas, Ed. Departamento de asuntos científicos y tecnológicos OEA, Washington D.C.- USA,
- [3] Damaskín, B.B., Petri, O.A., 1981, Fundamentos de la electroquímica teórica, Capítulo seis, Termodinámica y cinética electroquímicas, pp: 151–153, Ed., Mir, Moscú– URSS,
- Wehner, H., 1987, Elementos galvánicos secundarios, ep 10, Ed. Siemens Aktiengesellscraft - Marcombo S.A., Barcelona -España,
- [5] Ney, J., Louis, G., 1969, Lecciones de electricidad, Capítulos: XX generadores eléctricos, XXV acumuladores, Ed. Marcombo S.A., Zaragoza – España,
- [6] Díaz. P.M., Montaner, A.R., 1989, Química Física II, Capítulo 33 equilibrios electroquímicos, Ed. Alhambra – Universidad, Madrid – España,
- [7] <u>https://potenciometria.blogspot.com/2012/03/titulacionespotenciometricas.html</u>
- [8] Ewing, W. G., 1978, Métodos instrumentales de análisis químico, Capítulo 14 Potenciometría, Ed. Mc Graw Hill, México,
- Harvey, D., Titulaciones redox <u>https://espanol.libretexts.org/Química/Química_Analítica_2.1_(Harvey)/09%3ª Métodos Titrimétricos/9.04%3A-Titulaciones redox.</u> Consulta: 09/10/2024,
- [10] Titrations: Fe²⁺, Ce⁴⁺ <u>https://video.search.yahoo.com/search/video?p=valoraciones+pote</u> <u>nciométricas+redox+Fe+-+Ce#id=3&</u>, Consulta: 09/10/2024,
- [11] Principios de la batería de flujo <u>academia-lab.com/enciclopedia/</u> <u>bateria-de-flujo</u>, Consulta: 15/10/2024,
- [12] Baterías de flujo redox www.thermal-engineering.org/es/baterias-deflujoBaterías de Flujo-electrolitos -líquidos- y-almacenamiento de energia/, Consulta: 15/10/2024,

- [13] Flow Batteries pp: 86–95, PDF IRENA International renewable energy agency, <u>www.irena.org</u>, 2017, Electricity storage and renewable: costs and markets to 2030,
- [14] <u>https://academia-lab.com/enciclopedia/ bateria-de-flujo,</u> Consulta: 15/10/2024,
- [15] Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., et-al, 2019, Baterías de flujo redox de vanadio. Una revisión completa, Journal of energy storage vo. 25 10/2019, 100844, <u>https://www.sciencedirect.com/science/articleVanadium redox flow</u> <u>batteries: A comprehensive review</u>, Consulta: 17/10/2024,
- [16] Bertrand, G.L., Stapleton, G. W., Wulff, C. A., Hepler, L.G., 1966, Thermochemistry of aqueous pervanadyl and vanadyl ions. Inorg. Chem. 5 (7): 1283–1284. doi:10.1021/ic50041a048
- [17] Sienko, M., Plane, M., 1986, Química principios y aplicaciones Tabla potenciales de normales de electrodo,
- [18] www.entmme2019.entmme.org · trabalhos · 052BATERIAS DE VANÁDIO PARA ESTOCAGEM DE ENERGIA LIMPA - ENTMME
- [19] Habekost, A., 2018, Vanadium redox flow batteries with different electrodes and membranes, world journal of chemical education 6(1), 8-13, DOI: 10.12691/wjce-6-1-2, Consulta: 17/10/2024,
- [20] López, U. C. I., Poma, T. J. A., 2023, Diseño y construcción de un prototipo a escala de laboratorio de una celda electroquímica de flujo redox de vanadio para almacenamiento de energía solar, Universidad de Cuenca-Ecuador, Fac.de Ciencias Químicas, Ingeniería Química, tesis, PDF, Repository Institutional: https://dspace.ucuenca.edu.ec/
- [21] Idem [5] Ney, J., Louis, G., Capítulos: XXI Receptores eléctricos pp:143–150,
- [22] Ibidem , [5] Ney, J., Louis, G., pp: 151-154, Ley de Pouillet generalizada,
- [23] Mantell, C.I. 2003 reimpresión, Ingeniería electroquímica, Capítulos 2, 4, 5 electrólisis, Ed. Reverté S.A., Sevilla –España,
- [24] Mora, M.C.A., 2016, Desarrollo de un prototipo a escala laboratorio de una batería de flujo redox como sistema de almacenamiento de energía eléctrica para alta densidad de potencia, Capítulos 3, 4, Universidad Nacional de Colombia, Facultad, Escuela de procesos y energía, Medellín-Colombia, tesis PDF,
- [25] Colt, G., Márquez, J., Márquez, O., 2010, Evaluación de una celda redox de vanadio, Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes Mérida-Venezuela, <u>http://ve.scielo.org</u>,
- [26] Popa, O.J., Ibáñez, C.A., et-al, 2022, Introducción a las baterías de flujo redox de vanadio (VBFR) y su monitorización, Laboratorio de investigación en fluidodinámica y tecnologías de la combustión (LIFTEC), CSIC, Revista Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A, vol. 10, ISSN 2341-4790.PDF, España –Zaragoza,
- [27] Azevedo, DLD. NM., 2022, Modeling and design optimization of all-vanadium redox flow batteries, Faculdade de engenharia da Universidade do Porto em Engenharia química e biológica, Capítulos 2,3,4,5 y 6, Tesis doctoral, PDF,
- [28] Ghirlanda, G. 2018, Development of a Vanadium Redox Flow Battery for Energy Storage, Universidade de Lisboa. Instituto Superior Técnico, p. 15, tesis, PDF,
- [29] Ontiveros, J.L., Mercado, E.P.,2014, Modeling of vanadium redox flow battery for power system dynamic studies, International journal of hydrogen energy 19, (2014) 8720-8727, Available on line at <u>www.sciencedirect.com</u>
- [30] Blanc, C., 2009, Modeling of vanadium redox flow battery electricity storage system,2009, tesis 4277, Capítulo 4Fluid Mechanics Applied to the Vanadium Redox Flow Batteries, Ècole polytechnique fèderale de Lausanne, PDF, Suiza, https://www.researchgate.net/publication/37465373
- [31] <u>www.es.china-vet.com</u> Vanadium flow redox batteries,Consulta:20/10/2024,

- [32] Soowhan, K., Thomsen, E., et-al, 1 kW/1 kWh advanced vanadium redox flow battery utilizing mixed acid electrolytes, 2013, Journal of Power Sources 237 (2013) 300–309 journal homepage: <u>www.elsevier.com/locate/jpowsour</u>
- [33] Leung, P., Li, X., et-al, 2012, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their, applications in energy storage, RSC Advances, publication at: <u>https://www.researchgate.net/publication/255764186</u>
- [34] Santana, A., Pacheco, M., et-al, 2022, Vanadium redox flow battery: design and prototype, publication at: <u>https://www.researchgate.net/publication/366377877</u>
- [35] Pérez, D. E., 2018, Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, Capítulos 4,5 y 6. Universidad politécnica de Valencia, Escuela técnica superior ingenieros industriales valencia, tesis, PDF,
- [36] Ibidem, [5] Ney, J., Louis, G., Cálculo batería, s pp: 178-180,
- [37] Moreno, Y.M., 2020, Modelado, dimensionamiento y aplicación de una batería de flujo redox de vanadio, Capítulos 3 y 4, tesis, PDF, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona – España.
- [38] Coeuret, F., Fahidy, T.Z., 2007, Cambio de escala para una celda electroquímica de dos discos enfrentados con flujo radial laminar divergente, Revista mexicana de ingeniería química, vol. 6, núm. 2, 2007, pp. 211-217, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Distrito Federal, México, PDF, Disponible en: <u>http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62060210</u>,
- [39] Qijiao He , Jie Yu , Zixiao Guo , Jing Sun , Siyuan Zhao , Tianshou Zhao , Meng Ni, 2021, Modeling of vanadium redox flow battery and electrode optimization with different flow fields, e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy 1 (2021) 100001,: journal homepage: www.elsevier.com/locate/prime,
- [40] <u>http://www.pv-magazine.es/2022/03/30/nuevo-prototipo-debateria-de-vanadio-para-el-almacenamiento-de-energiaelectrica-a-gran-escala/,Consulta: 22/10/2024,</u>
- [41] <u>https://www.pv-magazine-latam.com/2024/01/25/investigaroreschinos-desarrollan-una-pila-de-flujo-de-vanadio-de-altadensidad-energética,Consulta: 22/10/2024,</u>
- [42] <u>http://espanisch.alaibaba.com</u>, Consulta: 23/10/2024,
- [43] <u>http://www.energy-storage.news</u> Worlds only home vanadium battery storage provider "Volstorage GmbH", Consulta: 23/10/2024,
- [44] Borbón, N. A., 2018, Análisis de ventajas e inconvenientes de las baterías de flujo redox frente a las baterías de litio-ión en aplicaciones de generación distribución y comercialización de energía eléctrica, Universidad de Oviedo, Escuela politécnica de ingeniería de Gijón, tesis, PDF, TFM18010097, España,
- [45] Viswanathan, A. V., Crawford, L. T., Stephenson, et-al, 2012, Estimation of capital and levelized cost for redox flow batteries, Energy storage program manager, office of electricity delivery and energy reliability, PDF, <u>https://www.researchgate.net</u>
- [46] Idem [16], Bertrand, G.L., Stapleton, G. W., Wulff, C. A., Hepler, L.G., Acuo complejos vanadio.
- [47] <u>www.stryten.com</u>, Consulta: 23/10/2024.

(*): Químico Industrial, Consultor Productividad, Calidad e Innovación Tecnológica, Diplomado Investigación Operativa, Editor Revista Tecnológica, Facultad de Tecnología–UMSA.