



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIERÍA  
INDUSTRIAL VALENCIA

## TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO DE UN SISTEMA A ESCALA DE LABORATORIO (4W) DE BATERÍAS DE FLUJO REDOX DE TODO VANADIO PARA INVESTIGACIÓN

AUTOR: IGNACIO PATIÑO CANTERO

TUTOR: EMMA MARÍA ORTEGA NAVARRO  
JUAN JOSÉ GINER SANZ

COTUTOR:

**Curso Académico: 2019-20**

## **AGRADECIMIENTOS**

“A mi familia  
A mis tutores”

## **RESUMEN**

En este TFG, se ha diseñado un sistema de baterías de flujo redox de todo vanadio de 4 W de potencia, destinado a tareas de investigación en el grupo IEC del departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

En primer lugar, se ha realizado el diseño de la batería de flujo redox de todo vanadio, a partir de la premisa de que la potencia que ha de suministrar debe ser de 4 W. En esta parte, se han dimensionado y seleccionado los diferentes elementos de instalación: celda electroquímica, tanques de electrolitos, cables eléctricos, conducciones, accesorios, bomba e instrumentos necesarios para realizar las pruebas en la batería. Además, se han presentado las conexiones entre los diferentes elementos diseñados, la disposición de estos en el espacio del laboratorio reservado para las pruebas de esta batería y los protocolos experimentales necesarios para operar el sistema.

En segundo lugar, se ha definido la puesta a punto de los métodos analíticos para la determinación de vanadio, que se requieren durante el funcionamiento del sistema, para poder monitorizar el estado de carga de la batería a través de la cuantificación de la concentración de las diferentes especies del vanadio en el electrolito de la batería. Concretamente, se ha utilizado espectrofotometría UV-Visible y de absorción atómica. También se ha descrito el método de síntesis del electrolito utilizado en la batería a partir de su precursor, el  $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Por último, se detalla el presupuesto requerido para la realización del diseño propuesto que junto con los planos de la plataforma experimental de baterías de flujo redox de todo vanadio, define completamente la instalación para su posterior materialización y puesta a punto.

**Palabras Clave:** Almacenamiento de energía, Batería de flujo redox, Diseño, Electroquímica, Vanadio.

## RESUM

En aquest TFG, s'ha dissenyat un sistema de bateries de flux redox de tot vanadi de 4 W de potència, destinat a tasques d'investigació en el grup IEC del departament d'Enginyeria Química i Nuclear de la Universitat Politècnica de València.

En primer lloc, s'ha realitzat el disseny de la bateria de flux redox de tot vanadi, a partir de la premissa que la potència que ha de subministrar ha de ser de 4 W. En aquesta part, s'han dimensionat i seleccionat els diversos elements d'instal·lació: cel·la electroquímica, tancs d'electròlits, cables elèctrics, conduccions, accessoris, bomba i instruments necessaris per a realitzar les proves en la bateria. A més, s'han presentat les connexions entre els diversos elements dissenyats, la disposició d'estos en l'espai del laboratori reservat per a les proves d'esta bateria i els protocols experimentals necessaris per a operar el sistema.

En segon lloc, s'ha definit la posada al punt dels mètodes analítics per a la determinació de vanadi, que es requereixen durant el funcionament del sistema, per a poder monitoritzar l'estat de càrrega de la bateria a través de la quantificació de la concentració de les diferents espècies del vanadi en l'electròlit de la bateria. Concretament, s'ha utilitzat espectrofotometria UV-Visible i d'absorció atòmica. També s'ha descrit el mètode de síntesi de l'electròlit utilitzat en la bateria a partir del seu precursor, el  $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Finalment, es detalla el pressupost requerit per a la realització del disseny proposat que junt amb els plans de la plataforma experimental de bateries de flux redox de tot vanadi, definix completament la instal·lació per a la seua posterior materialització i posada al punt.

**Paraules clau:** Emmagatzemament d'energia, Bateria de flux redox, Disseny, Electroquímica, Vanadi.

## **ABSTRACT**

In this work, a 4 W power redox flow all vanadium battery system has been designed for research tasks in the IEC group of the Department of Chemical and Nuclear Engineering of the Universitat Politècnica de València.

First of all, the design of the redox flow battery of all vanadium has been carried out, based on the premise that the power to be supplied must be 4 W. In this part, the different elements of Installation are sizing and selected: electrochemical cell, electrolyte tanks, electrical cables, pipes, accessories, pump and instruments necessary to carry out the tests on the battery. In addition, the connections between the different designed elements are indicated, their arrangement in the laboratory space reserved for testing this battery and the experimental protocols necessary to operate such a system.

Secondly, the set-up of the analytical methods for the determination of vanadium, which are required during the operation of the system, has been defined to be able to monitor the state of charge of the battery through the quantification of the concentration of the different vanadium species in the battery electrolyte. Specifically, UV-Visible and atomic absorption spectrophotometry has been used. The synthesis method of the electrolyte used in the battery from its precursor,  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , has also been described.

Finally, the budget required for the realization of the proposed design is detailed, which together with the plans of the experimental platform for redox flow batteries of all vanadium, completely defines the installation for its subsequent materialization and tuning.

**Keywords:** Energy storage, Redox Flow battery, Desing, Electrochemical, Vanadium.

# ÍNDICE

## DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto
- Planos

## ÍNDICE DE LA MEMORIA

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Sistemas de almacenamiento de energía .....</i>	<i>1</i>
1.2 <i>Historia de las baterías de flujo redox.....</i>	<i>5</i>
1.3 <i>Baterías de flujo redox .....</i>	<i>8</i>
1.4 <i>Funcionamiento de una batería de flujo de todo Vanadio.....</i>	<i>15</i>
1.5 <i>Elementos de la batería de flujo redox de todo vanadio.....</i>	<i>15</i>
1.5.1 <i>Tanques de almacenamiento externo de electrolito.....</i>	<i>16</i>
1.5.2 <i>Bombas y conducciones .....</i>	<i>16</i>
1.5.3 <i>Batería .....</i>	<i>16</i>
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVO, METODOLOGIA Y ESTRUCTURA .....</b>	<b>20</b>
2.1 <i>Objetivo.....</i>	<i>20</i>
2.2 <i>Metodología.....</i>	<i>20</i>
2.3 <i>Estructura.....</i>	<i>20</i>
<b>CAPÍTULO 3. Especificaciones de diseño .....</b>	<b>22</b>
3.1 <i>Cálculo de los parámetros de partida para realizar el diseño.....</i>	<i>22</i>
3.2 <i>Especificaciones de diseño para la batería de fujo redox de todo Vanadio.....</i>	<i>23</i>
<b>CAPÍTULO 4. Diseño de la plataforma experimental de la batería de flujo redox .....</b>	<b>24</b>

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

---

4.1	<i>Diseño y selección de la batería</i> .....	24
4.1.1	Celda electroquímica .....	24
4.1.2	Diseño y selección de la bomba.....	28
4.1.3	Diseño y selección de los depósitos y conducciones.....	30
4.1.4	Selección del instrumento de medida .....	35
4.1.5	Descripción de las conexiones del sistema.....	36
4.2	<i>Disposición de los componentes de la batería en el laboratorio</i> .....	38
4.3	<i>Síntesis del electrolito</i> .....	39
4.4	<i>Protocolos experimentales para operar con la batería</i> .....	41
4.4.1	Pretratamiento de la membrana .....	42
4.4.2	Pretratamiento de los electrodos.....	42
4.4.3	Instalación de la membrana y los electrodos en la batería.....	42
4.4.4	Carga del electrolito V <sup>3,5+</sup> en los tanques de almacenamiento, purga N <sub>2</sub> e iniciación del bombeo.....	42
4.4.5	Carga de la batería.....	43
4.4.6	Toma de muestras de electrolito para determinar el SoC.....	43
<b>CAPÍTULO 5. Técnicas experimentales para determinar la concentración del vanadio en sus diferentes estados de oxidación.</b> .....		<b>45</b>
5.1	<i>Vanadio total.</i> .....	45
5.1.1	Espectrometría de absorción atómica.....	45
5.1.2	Valoración potenciométrica .....	46
5.2	<i>Caracterización del anolito</i> .....	48
5.2.1	Determinación del V <sup>II</sup> presente en el anolito .....	50
5.2.2	Determinación del V <sup>III</sup> presente en el anolito .....	51
5.3	<i>Caracterización del catolito</i> .....	51
5.3.1	Determinación del V <sup>IV</sup> presente en el catolito.....	55
5.3.2	Determinación del V <sup>V</sup> presente en el catolito .....	55
5.4	<i>Experimentos adicionales</i> .....	55
5.4.1	Caracterización del VOSO <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O.....	55
5.4.2	Estabilidad del V <sup>3+</sup> .....	58
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b> .....		<b>63</b>
<b>Bibliografía</b> .....		<b>64</b>

## ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

<b>CAPÍTULO 1. Presupuesto.....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Presupuesto de elaboración del Trabajo Fnal de Grado .....</i>	<i>1</i>
1.1.1 Cuadro de precios mano de obra .....	2
1.1.2 Cuadro de precios de la maquinaria e instrumentación.....	2
1.1.3 Cuadro de precios del material.....	3
1.1.4 Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación.....	4
1.2 <i>Presupuesto de realización de la instalacion de baterías de flujo redox a escala de laboratorio de todo vanadio .....</i>	<i>4</i>
1.2.1 Cuadro de precios mano de obra .....	4
1.2.2 Cuadro de precios de la maquinaria e instrumentación.....	5
1.2.3 Cuadro de precios del material.....	5
1.2.4 Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación.....	7

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio  
para investigación

---

# MEMORIA

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1 SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA**

A día de hoy, la demanda de electricidad continúa incrementándose debido al crecimiento de la población mundial y a la mejora de la calidad de vida en países emergentes como China e India. Se estima que la demanda eléctrica mundial seguirá creciendo a un ritmo de 1.3% anual hasta 2040 (International Energy Agency, 2019). A este ritmo de crecimiento tan elevado, las reservas de petróleo se agotarán en los próximos 50 años.

Este incremento en la demanda eléctrica se supe, en su mayor parte, mediante la quema de combustibles fósiles pero, en los últimos años ha crecido la preocupación por el cambio climático y las emisiones de CO<sub>2</sub>. Por estos motivos, se está apostando por las energías renovables como la eólica y la fotovoltaica.

Sin embargo, la producción de corriente eléctrica en estas fuentes es intermitente e imprevisible, pues dependen de la climatología. Por lo tanto, se hace necesario disponer de sistemas de almacenamiento de energía para acumular la energía producida en los periodos de alta producción y poder introducirla en la red eléctrica en los periodos en los que se necesite. Los sistemas de almacenamiento de energía también son necesarios para adecuar la frecuencia, voltaje y el factor de potencia de la electricidad generada en estas plantas (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

Para poder ser utilizados, los sistemas de almacenamiento deben reunir unas características básicas: deben ser escalables, se debe poder construir sistemas a gran escala que proporcionen potencias de alrededor de 100 MW y asegurar un tiempo de descarga que puede abarcar desde algunas horas hasta días. El tiempo de respuesta debe ser rápido, para suplir demandas de energía repentinas y amortiguar los saltos de voltaje que se producen durante la producción de energía eléctrica. También, deben ser respetuosos con el medio ambiente y tener una alta eficiencia para minimizar las pérdidas de energía. Para que resulten económicamente viables, su ciclo de vida debe ser suficientemente largo para poder recuperar la inversión. El precio de los distintos sistemas de almacenamiento está directamente relacionado con la madurez de la tecnología. En efecto, los sistemas que llevan más tiempo implantados en el mercado, han sido perfeccionados lo que implica una mayor eficiencia y, también, un menor coste puesto que habrán más empresas que desarrollen esta tecnología, es decir, aumentará la competitividad (Lourenssen, Williams, Ahmadpour, Clemmer, & Tasnim, 2019).

Hoy en día, se están utilizando varias tecnologías de almacenamiento de energía. Según el tipo, la electricidad puede almacenarse en forma de energía química, mecánica, eléctrica y térmica.

Algunos ejemplos de sistemas de almacenamiento que existen son:

- Bombeo de agua

Esta técnica consiste en bombear agua a una cota más elevada durante los periodos de baja demanda y alta producción de energía. De esta manera la energía eléctrica se transforma en energía mecánica potencial. En los periodos en los que el consumo eléctrico se dispara (horas pico), se turbinan el agua que se había almacenado a una cota superior recuperando parte de la energía empleada en elevar el agua. La cantidad de energía almacenada es directamente proporcional a la diferencia entre la cota superior y la inferior y el volumen total bombeado.

Es la tecnología de almacenamiento más madura y la que más se utiliza a gran escala: representa el 95% de la capacidad mundial de almacenamiento de energía. Este sistema permite almacenar grandes cantidades de energía y mantenerla durante largos periodos de tiempo ya que tiene una vida útil de 50-100 años. Además, el coste de almacenamiento por unidad de energía es significativamente inferior que el resto de tecnologías y posee una gran eficiencia (71 – 85% aproximadamente), teniendo en cuenta las pérdidas por evaporación y las irreversibilidades en el bombeo y turbinado del agua (Lourenssen, Williams, Ahmadpour, Clemmer, & Tasnim, 2019) (Chen, y otros, 2009).

Sin embargo, la necesidad de grandes extensiones de terreno, la exigencia de una diferencia de alturas, la disponibilidad de grandes cantidades de agua y el impacto medioambiental, limita su difusión en algunos países.

- Almacenamiento de energía por compresión de aire:

Esta tecnología aprovecha la alta capacidad de compresión del aire. Este se comprime hasta los 4-8 MPa durante los periodos de alta producción y se almacena en depósitos, normalmente cavernas subterráneas.

La compresión se efectúa con enfriamientos intermedios, con el fin de reducir la energía consumida y aumentar la eficiencia en la compresión. Cuando se quiere recuperar la energía, el aire almacenado se calienta y se expande en una turbina de alta presión. El aire que abandona la turbina se mezcla con combustible y se produce una combustión. Los gases calientes resultantes se expanden en una segunda turbina de baja presión. Ambas turbinas están equipadas con generadores para su transformación en electricidad y el calor de los gases de escape se recupera con intercambiadores de calor y se integra en el ciclo.

Son sistemas que se utilizan a gran escala, suelen tener potencias de 50 a 300 MW, su eficiencia oscila entre en 70 y 89%, permiten largos periodos de almacenamiento (Chen, y otros, 2009)

Aunque menos utilizado que el bombeo de agua, la compresión de aire se utiliza sobre todo en algunas plantas de generación de energía de Alemania y EEUU.

Las mayores limitaciones de esta tecnología son la necesidad de quemar combustibles fósiles para aumentar su eficiencia y la disponibilidad de terrenos adecuados en los que existan cavernas subterráneas con la profundidad y el volumen necesarios para el almacenamiento del aire comprimido.

- Superconductores magnéticos:

En estos sistemas de almacenamiento se hace pasar corriente eléctrica por una bobina de niobio-titanio que se sumerge en un líquido criogénico, como el helio (4.2K). A esta temperatura, la bobina se comporta como un superconductor, su resistencia es prácticamente cero y, por tanto, la disipación de energía por efecto joule también es nula.

Se hace pasar una corriente por la bobina y cuando está cargada, la intensidad permanece constante y la energía ha quedado almacenada en el campo magnético. Cuando la intensidad disminuye, se libera la energía almacenada para aumentar la intensidad.

La energía que son capaces de almacenar estos sistemas se rige por la ecuación (1):

$$E = \frac{1}{2} \cdot L \cdot I^2 \quad (1)$$

Donde E es la energía almacenada (J), L es la inductancia de la bobina (H) e, I es la intensidad que atraviesa la bobina (A).

Estos sistemas tienen grandes eficiencias energéticas (97%) y una rápida respuesta (milisegundos), por lo que se suelen utilizar para corregir las perturbaciones en la red eléctrica.

Los mayores inconvenientes de la implementación de esta tecnología son los altos costes de operación y los posibles efectos nocivos para la salud y el medioambiente generados por los fuertes campos electromagnéticos.

- Volantes de inercia:

Con este sistema se consigue transformar la energía eléctrica en energía cinética. Cuando se requiere el aporte a la red de energía, la energía cinética se vuelve a transformar en energía eléctrica.

Durante la carga, un motor eléctrico hace girar una masa oscilante a altas velocidades (10000-100000 rpm). Durante la descarga, el mismo motor actúa como generador transformando la energía cinética del volante de inercia en electricidad. La cantidad de energía almacenada depende del tamaño y de la velocidad de la masa oscilante, mientras que la potencia depende del motor-generador.

Estos sistemas suelen operar a vacío, para evitar pérdidas debido al rozamiento del aire. Poseen una gran resistencia, pues aguantan miles de ciclos completos de carga y descarga y tienen eficiencias energéticas del 90-95%. Generalmente, se utilizan para suministrar energía cuando hay apagones o interrupciones de hasta 15 s, para regular la frecuencia de la red y también se encuentran habitualmente en los sistemas de freno regenerativo de coches y trenes eléctricos. (Chen, y otros, 2009)

- Hidrógeno

Otra forma de almacenar el excedente de energía consiste en emplear la corriente eléctrica para llevar a cabo la hidrólisis del agua y obtener hidrógeno. De esta manera, la energía eléctrica se transforma en energía química (H<sub>2</sub>). El hidrógeno actúa como vector energético.

Posteriormente, el hidrógeno puede emplearse como combustible en motores de explosión interna o en pilas de combustibles donde a partir del hidrógeno y el oxígeno se obtiene

electricidad. Las emisiones de las pilas de combustible se reducen a vapor de agua, por lo que no representan un peligro para el medio ambiente (Enérgya-VM, 2020).

A día de hoy, la utilización del hidrógeno como vector energético no está muy extendida, pues la electrolisis del agua requiere grandes cantidades de energía y no resulta viable económicamente. No obstante, en algunos países como Alemania, se han construido plantas para producir hidrógeno verde mediante electrolisis aprovechando la energía eólica marina. Por tanto, si en el futuro se consigue obtener hidrógeno a un menor coste, esta tecnología podría emplearse de forma habitual.

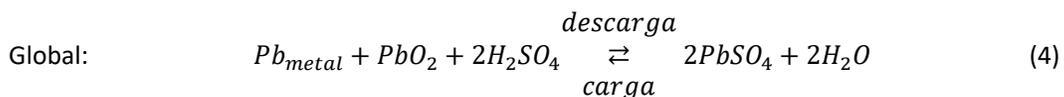
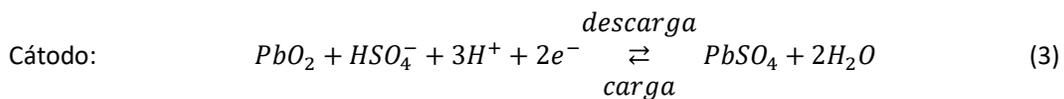
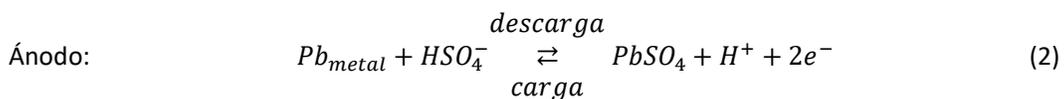
- Baterías:

Estos dispositivos son capaces de almacenar electricidad en forma de energía química. Las baterías pueden estar formadas por una o varias celdas electroquímicas que contienen en su interior un electrolito que puede ser sólido, líquido o una pasta. Tienen también un electrodo positivo y otro negativo.

Al igual que el almacenamiento de energía por bombeo de agua a cotas elevadas o por compresión y almacenamiento de aire, la descarga de estos sistemas no es inmediata sino que puede durar varias horas, lo que los hace ideales para aplicaciones de almacenamiento de energía.

Durante la descarga tienen lugar reacciones electroquímicas, es decir, el material de los electrodos se oxida o reduce. Durante estas reacciones, la energía química se transforma en eléctrica generando un flujo de electrones que circula por un circuito externo. Estas baterías son recargables ya que si se les aplica una diferencia de potencial entre ambos bornes, tienen lugar las reacciones contrarias y la energía eléctrica queda almacenada en forma química.

Una de las baterías convencionales más utilizadas en aplicaciones a gran escala son las baterías de plomo ácido. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en estas baterías son:



El electrodo negativo está compuesto de plomo metálico y el positivo por óxido de plomo (IV).

Durante la descarga, tanto el ánodo (oxidación) como el cátodo (reducción) reaccionan con el  $\text{HSO}_4^-$ , que se deposita sobre la superficie de los electrodos. Al cabo de un tiempo quedan totalmente recubiertos por sulfato de plomo, al tener ambos el mismo potencial de electrodo, la descarga finaliza y cesa la corriente. Cuando se aporta energía eléctrica durante la carga,

ocurren las reacciones redox contrarias, desapareciendo el  $\text{PbSO}_4$  de los electrodos. Dado que los electrodos participan activamente en las reacciones (aumenta y disminuye su masa), se dice que la energía química se almacena en el material de los electrodos (Sorinas, 2003).

Las baterías convencionales presentan una alta eficiencia energética, de entre 60 y 95%, y las pérdidas de energía por autodescarga no son elevadas. Además, un mismo dispositivo sirve para la conversión de energía y para el almacenamiento por lo que se obtienen dispositivos muy compactos.

Sin embargo, actualmente no se han implantado de forma generalizada a gran escala pues debido a que los electrodos participan en las reacciones electroquímicas, estos acaban deteriorándose llevando a vidas útiles no muy largas. Además presentan otros inconvenientes ya que poseen una baja densidad de energía (100-300 Wh/L), no se pueden descargar completamente, hay que dejar unos márgenes de seguridad para que no se deterioren, tienen una capacidad de producir potencia pequeña y algunos electrolitos son tóxicos para el medio ambiente (Chen, y otros, 2009) (Shigematsu, 2011).

Algunas de las baterías que se están usando son las de plomo ácido (las más desarrolladas y utilizadas en todo el mundo y cuyo funcionamiento se ha expuesto anteriormente), níquel cadmio y las baterías de iones de litio, que están presentes en la mayoría de los dispositivos electrónicos de pequeño tamaño debido a su alta densidad de energía, hasta 4 veces superior que las de plomo ácido, alta eficiencia que puede llegar fácilmente al 98%, voltaje de celda elevado (3.6V) y elevados ciclo de vida, hasta 1200, entre otras características.

Sin embargo, últimamente, con el incremento del uso de las fuentes de energías renovables, están cobrando especial importancia las baterías de flujo redox, especialmente las que utilizan únicamente vanadio como electrolito.

## 1.2 HISTORIA DE LAS BATERÍAS DE FLUJO REDOX

La primera vez que se tiene constancia de una batería de flujo redox fue en 1884, cuando el científico Charles Renard fabricó una batería basada en el par Zn-Cl (Technologies and Applications for Smart Charging of Electric and Plug-in Hybrid Vehicles, 2017).

Una de las primeras veces que se mencionó la óxido-reducción del vanadio en una batería fue en una patente de P.A. Pissort en Francia en 1933. Posteriormente, en Alemania, en 1954, Walter Kangro presentó una patente de la celda de una batería de flujo basada en cloruro de titanio disuelto en ácido clorhídrico. También estudió las baterías de flujo basadas en Cr-Cr.

Más tarde, en la década de 1970, la NASA comenzó a estudiar este tipo de baterías de manera más exhaustiva y su implantación a gran escala. Comenzaron con electrolitos de Fe-Ti y Fe-Cr. Este programa finalizó en 1984.

La investigación de las baterías con electrolito de vanadio fue retomada en Italia por A Pelligri y P.M Spaziante en 1978, pero la investigación no arrojó grandes resultados.

A partir de 1980, comenzaron a interesarse en Japón por estas baterías. Querían encontrar sistemas de almacenamiento alternativos para complementar las estaciones de bombeo de agua a cotas elevadas. La investigación comenzó en el Electrotechnical lab de Japón con el

proyecto Moonlight (NEDO) estudiando las baterías de flujo redox basadas en Fe-Cr en ácido clorhídrico.

Las baterías de flujo redox de vanadio despertaron el interés de algunos investigadores australianos como Skyllas-Kazacos de la universidad de New South Wales. Estos investigadores registraron una patente en 1986 donde se demostraba el interés comercial de baterías de vanadio.

Por esta razón, en Australia aumentó el interés por el vanadio y comenzaron a explotarse los yacimientos, convirtiéndose en uno de los mayores productores a nivel mundial junto a China, Rusia y Sudáfrica. (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014)

En Japón, al no tener yacimientos de vanadio, se estudió la forma de obtenerlo a partir del petróleo debido a que las baterías que utilizaban este elemento como electrolito comenzaron a desarrollarse y tener aplicaciones industriales. Se encontró que el petróleo crudo puede contener hasta 500 ppm de vanadio y que los residuos sólidos procedentes de las centrales térmicas que queman fuel oil pesado pueden contener entre un 2.5% y 40% (wt.%) de vanadio, porcentajes similares a los se encuentran en los yacimientos mineros. (Navarro, Guzman, Saucedo, Revilla, & Guibal, 2007)

Entre los años 1996 y 2000, algunas compañías como Sumitomo comenzaron a desarrollar modelos de baterías industriales. Desde el año 2001, esta compañía comercializa baterías de flujo redox industriales, útiles en muchos campos como en las estaciones de energías renovables para adaptarla para su circulación por la red, baterías de emergencia y compensar las fluctuaciones de voltaje en la red eléctrica (Shigematsu, 2011).

Las baterías de vanadio de gran potencia empezaron a implantarse en China de manera habitual a partir de 2009, debido a que al ser uno de los mayores productores de vanadio, disponen de grandes cantidades de materia prima a un bajo coste para la fabricación de baterías.

En los últimos años, han surgido numerosas empresas que se dedican a diseñar e instalar baterías de flujo redox, especialmente las baterías basadas en electrolito de solo Vanadio y Zn-Br, lo que ha provocado una investigación exhaustiva de esta tecnología, centrándose, especialmente, en las de Vanadio. En estos momentos, además de las baterías a gran escala para plantas de generación de electricidad y las que se utilizan para mantener estable la red eléctrica, se están desarrollando baterías de menor potencia para el suministro de energía en edificios, baterías de emergencia en hospitales, etc. Tal es el caso de la batería de flujo redox de solo vanadio que se muestra en la Figura 1, cuya potencia, capacidad y duración pueden oscilar entre los 14kW/28kWh/2h a los 5.5kW/44kWh/8h (UniEnergy Technologies, 2020). Sin embargo todavía no se usan de forma generalizada, debido a que el precio de esta tecnología sigue siendo alto y su rendimiento no es tan elevado como el de las baterías convencionales de plomo ácido o litio. En la actualidad se sigue investigando y mejorando esta tecnología de almacenamiento. En este sentido cabe destacar la investigación de otros tipos de baterías de flujo que utilizan electrolitos de menor coste como el polisulfuro-Br (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014) o las baterías de flujo redox acuosa investigadas por Michael Aziz (Liu, y otros, 2019). Estas baterías utilizan moléculas orgánicas disueltas en agua a pH neutro como electrolito. Uno de los sistemas investigado utiliza como catolito una disolución de cloruro de TMAP-TEMPO en agua y como anolito una disolución acuosa de BTMAP-viológeno a pH neutro. Estas especies

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

orgánicas se oxidan y reducen durante la carga y la descarga. El reto en estas baterías es conseguir que durante estas reacciones redox, las moléculas no se descompongan o reaccionen con los radicales que se producen durante las mencionadas operaciones de carga o descarga. Un esquema del funcionamiento de estas baterías se puede ver en la Figura 2.



Figura 1. Batería comercial de flujo redox de solo vanadio ReFlex™ (UniEnergy Technologies., 2020)

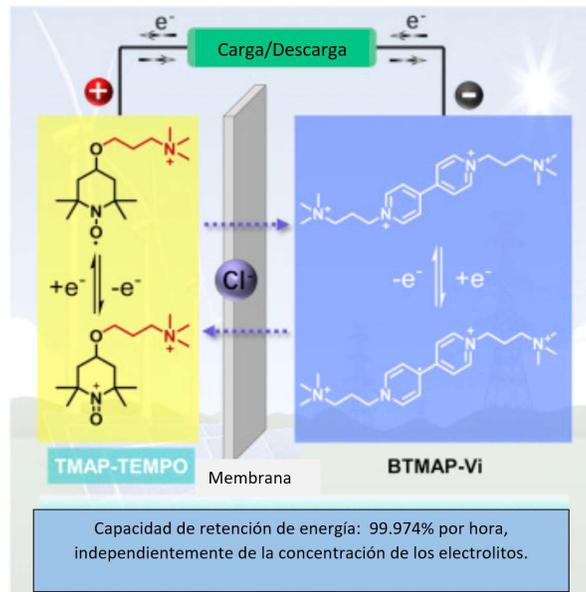


Figura 2. Batería de flujo redox TMAP-TEMPO/BTMAP-vi. Adaptado de (Liu, y otros, 2019)

### 1.3 BATERÍAS DE FLUJO REDOX

Una batería de flujo redox es un sistema electroquímico capaz de convertir la electricidad en energía química que queda almacenada hasta el momento en que se necesita. Entonces, la energía química es transformada, mediante reacciones redox, en energía eléctrica de nuevo. Es un sistema de conversión y almacenamiento de energía, que aprovecha las reacciones redox de las especies electroactivas que están en disolución, almacenadas en tanques externos y bombeadas a la batería cuando se quiere iniciar un proceso de carga o descarga (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

Las baterías de flujo redox constan de dos elementos clave: las celdas electroquímicas, donde la energía química es transformada en electricidad en un proceso reversible, y los tanques de electrolito, donde se almacena la energía (Blanc & Rufer, 2010).

Normalmente, el ánodo está separado del cátodo de la batería mediante una membrana de intercambio iónico, dando lugar al compartimento catódico o positivo y al compartimento anódico o negativo. La membrana permite el paso de iones específicos necesarios para que se lleven a cabo las reacciones y, además, evita que se mezcle el electrolito del compartimento negativo (anolito) con el del positivo (catolito), cada uno almacenado en un tanque exterior. El electrolito es impulsado por el circuito de la batería gracias a las bombas que poseen este tipo de baterías.

Un esquema ilustrativo de estos sistemas puede verse en la Figura 3.

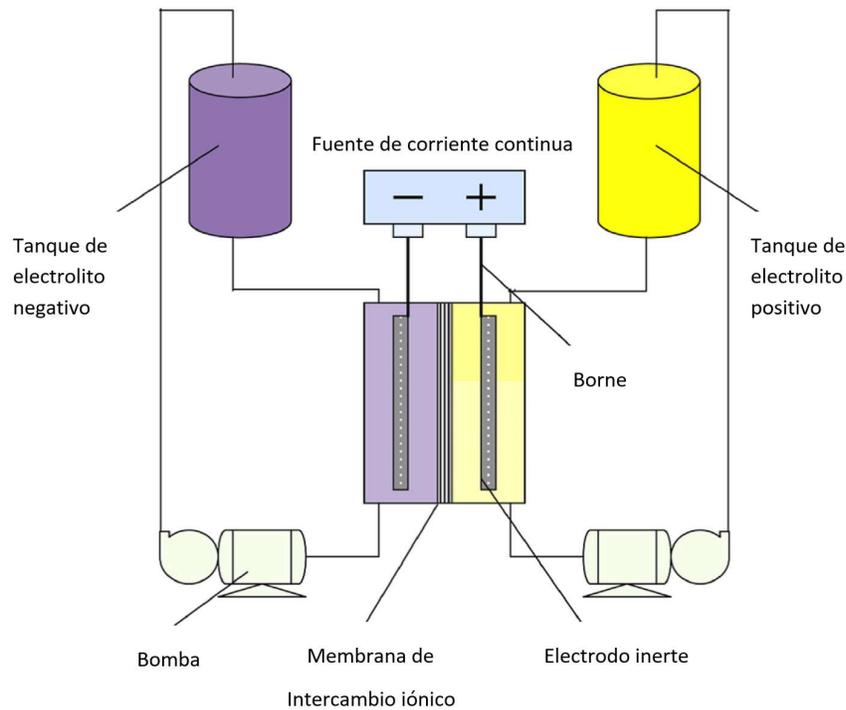
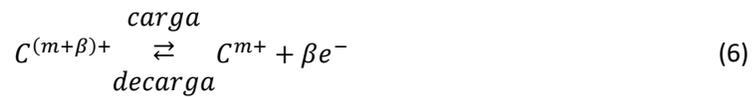
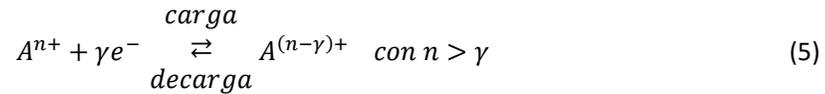


Figura 3. Esquema de una batería de flujo redox. Adaptado de (Parasuraman, Lim, Menictas, & Skyllas-Kazacos, 2013)

Las reacciones redox que tiene en una celda electroquímica pueden describirse mediante las siguientes ecuaciones genéricas:



La ecuación (5) hace referencia a las reacciones redox que ocurren en el ánodo (electrodo negativo) y la ecuación (6) a las que ocurren en el cátodo (electrodo positivo). Durante la carga de la batería, la energía eléctrica da lugar a una reacción de reducción de las especies electroactivas presentes en el compartimento negativo y, simultáneamente, se produce una reacción de oxidación de las especies electroactivas que componen el electrolito del compartimento positivo. De esta manera se transforma la electricidad en energía química, que es almacenada en el electrolito de ambos compartimentos. Estas reacciones no son espontáneas, pues necesitan aporte de corriente eléctrica.

Durante la descarga, ocurren las reacciones contrarias, en el ánodo las especies reducidas se oxidan y en el cátodo, las especies oxidadas se reducen. Estas reacciones sí son espontáneas, por lo que se genera corriente eléctrica. La energía almacenada en el electrolito se transforma en energía eléctrica de nuevo.

Algunas de las características de las baterías de flujo redox que hacen que se estén investigando en profundidad son:

- La potencia de la batería es independiente de la cantidad de energía almacenada, lo que permite una gran flexibilidad a la hora del diseño. Puesto que la potencia depende de las celdas electroquímicas, para aumentarla se pueden disponer varias celdas en serie (stack), obteniendo así un voltaje más elevado, o bien se puede aumentar el área de electrodo de la celda unidad o lo que es equivalente, disponer varias en celdas en paralelo para de esta manera incrementar la intensidad.
- Por otra parte, la capacidad de la batería y, por tanto, su duración depende de la concentración del electrolito y de la capacidad de los tanques almacenamiento. Esto permite que se puedan fabricar fácilmente a gran escala, puesto que para aumentar la energía almacenada basta con incorporar unos tanques de mayor tamaño. No ocurre lo mismo con las baterías tradicionales, como las de estado sólido, ya que al no disponer de tanques externos, el volumen de electrolito en su interior no puede ser muy grande pues si hay mucha distancia entre los electrodos y el electrolito, surgirán problemas de difusión y migración hacia los electrodos y se perderá eficiencia.
- Largos periodos de vida. En este tipo de batería ambos electrodos suelen ser inertes, debido a que, a diferencia de las baterías convencionales donde la energía se almacena en los electrodos, en este caso la energía queda almacenada únicamente en

el electrolito. Solo se cambia el estado de oxidación de las especies electroactivas del electrolito en la interfase electrodo-electrolito, sin consumo de iones metálicos, lo que permite largos ciclos de vida (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

- La temperatura de la celda puede ser controlada fácilmente regulando el flujo de electrolito y calentándolo o enfriándolo directamente en los tanques de almacenamiento, lo que permite operar a la temperatura donde el rendimiento es máximo.
- Muchos sistemas, como el todo vanadio, operan a temperaturas cercanas a la ambiente, lo que reduce el consumo energético.
- Cuando el sistema no está en funcionamiento, la autodescarga es mínima ya que al estar el electrolito almacenado externamente en tanques separados, la migración de especies entre el anolito y el catolito es nula (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).
- Posibilidad de recarga instantánea. Si una vez agotada la batería, se sustituye el electrolito por otro regenerado, la batería quedara cargada instantáneamente. Útil en el caso de coches eléctricos.
- El sistema se puede detener fácilmente apagando las bombas.
- El electrolito está en continuo movimiento. Este movimiento de convección permite operar a densidades de corriente superiores que en las baterías convencionales donde el electrolito suele estar estático.
- Tiempos de respuesta muy rápidos, lo que les permite ser utilizados para compensar o eliminar las anomalías repentinas en la red eléctrica.

Sin embargo, como todas las tecnologías, también presenta inconvenientes:

- Estos dispositivos no han alcanzado su punto máximo de madurez, por lo que los rendimientos no son tan elevados como los de otras tecnologías y su precio continúa siendo alto.
- Bajas densidades de energía de los electrolitos, lo que reduce su aplicabilidad en dispositivos móviles.
- Necesidad de otros elementos como bombas regulables, tanques de almacenamiento y sensores que aumentan los costes y la complejidad del sistema.
- Algunos electrolitos pueden ser tóxicos.
- En los stacks , cada celda individual está separada por placas bipolares que contienen canales de flujo para distribuir el electrolito por toda la superficie del electrodo. Cuando el electrolito es conductor, aparecen corrientes de derivación, pues una parte de la corriente circula a lo largo de los canales de flujo sin producir reacción alguna, lo que afecta a la eficiencia eléctrica (Chen, Ho, Chou, & Wei, 2018).

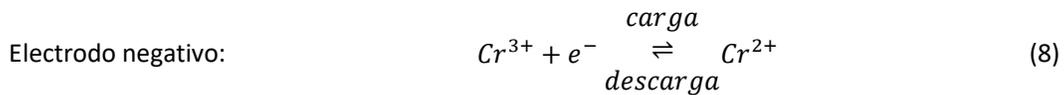
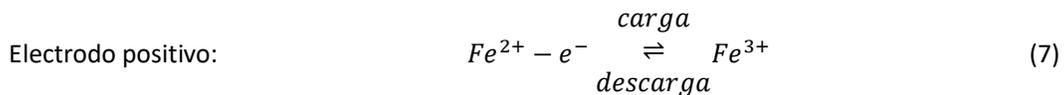
Atendiendo al flujo, las baterías pueden ser clasificadas en baterías de flujo puro, donde el electrolito de cada compartimento se almacena en un tanque externo diferente y tiene que ser bombeado hacia la celda durante la carga o descarga (por ejemplo, las baterías de todo vanadio), y en baterías de flujo redox híbridas, que poseen un compartimento donde las especies están en estado gaseoso o sólido y el electrolito del otro compartimento, en estado líquido, sí se almacena externamente ( por ejemplo, la batería híbrida de Zn-Ce).

Algunos ejemplos de las baterías de flujo redox que existen actualmente son:

- Hierro-cromo.

Estas baterías fueron estudiadas por la NASA en la década de los setenta.

Las reacciones que tienen lugar son:

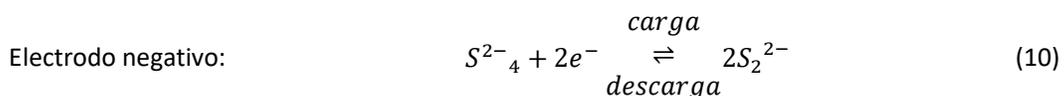
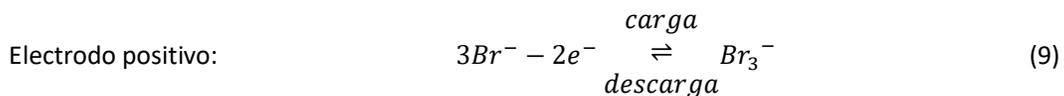


Estas especies están en disolución con el ácido clorhídrico (se intercambian iones  $\text{Cl}^{-}$  a través de la membrana). El voltaje de celda es de 1V.

Una característica de esta celda, es que la reacción (8) es de cinética lenta, además de que se produce una cierta degradación de la membrana y de la celda debido a la combinación de ambas especies cuando, con el tiempo, atraviesan la membrana (Potenciales de Donnan). También tienen una baja densidad de corriente (Leung, y otros, 2012).

- Bromo-polisulfuro.

Emplean electrolito a base de NaBr en el compartimento positivo y  $\text{Na}_2\text{S}_4$  en el compartimento negativo. Utilizan una membrana de intercambio catiónico que intercambia iones  $\text{Na}^{+}$  para mantener la electroneutralidad. Las reacciones pueden ser simplificadas de la manera siguiente:



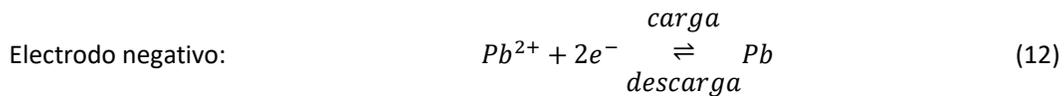
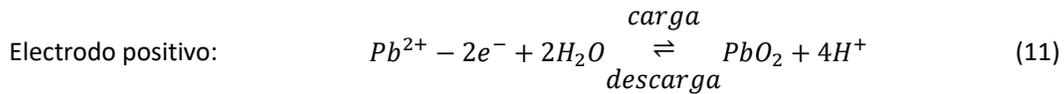
Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

---

Se ha podido construir un prototipo de 1 MW de potencia y está siendo testado en la central eléctrica de Aberthaw en Gran Bretaña con eficiencias del 60-65% y una densidad de energía de 20-30Wh/L (Leung, y otros, 2012).

- Plomo-ácido soluble

Esta celda carece de membrana. Las reacciones que tiene lugar son:



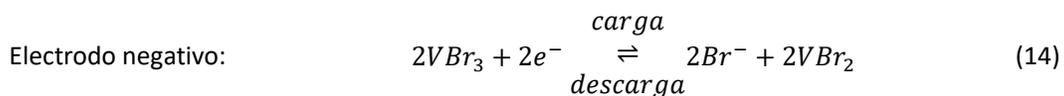
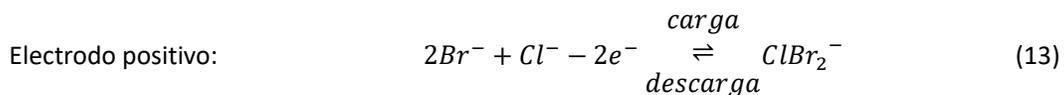
La química de estas baterías es diferente a las de las baterías convencionales donde las reacciones que ocurren en los electrodos implican que el  $\text{Pb}^{2+}$  precipite en forma sólida sobre ellos; en este caso no ocurre este fenómeno. Se utiliza ácido metanosulfónico

A escala de laboratorio se obtienen eficiencias mayores al 85% durante la carga de la batería, una eficacia de energía del 65% y un voltaje de 1.69V. Aunque el crecimiento dendrítico del Pb ocasiona fallos a largo plazo en la batería.

Debido al bajo coste de las materias primas, eficiencia y una rentabilidad probada se están estudiando en profundidad este tipo de celdas. También se están utilizando celdas de este tipo basadas en Zn-Ni y Zn-MnO<sub>2</sub> (Weber, y otros, 2011) (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

- Vanadio-Bromo

Esta celda posee una mayor densidad de energía, utiliza vanadio y bromo disueltos en una disolución de cloruro de hidrógeno 1.5-2M. Las reacciones que tiene lugar son:

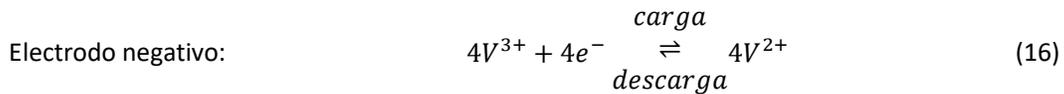
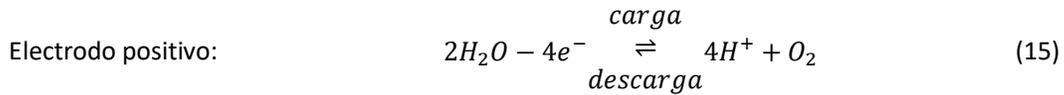


Ofrecen un voltaje de 1.3V y una densidad de energía de 35-70Wh/L. La presencia de bromo aumenta la estabilidad y solubilidad del vanadio, por lo que se puede disolver casi el doble de vanadio que en una batería de todo vanadio, pero tiene el inconveniente de los gases de bromo tóxicos que se producen (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

- Vanadio-Oxígeno

Esta celda también ofrece una mayor densidad de energía que las que contienen solo vanadio.

Consiste en una celda redox de combustible híbrida de vanadio-oxígeno. Sustituye el electrolito del compartimento del electrodo positivo y el electrodo por aire.



El voltaje de celda es de 1V. El concepto ha sido patentado y está siendo estudiado actualmente (Alotto, Guarnieri, & Moro, 2014).

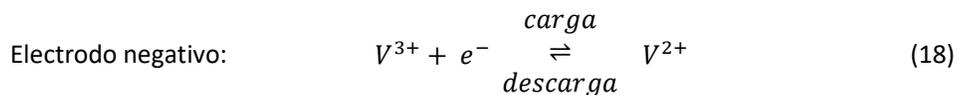
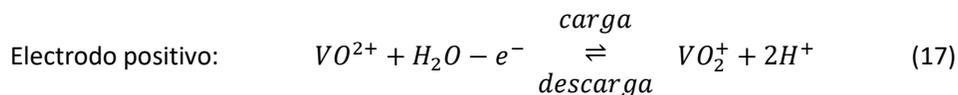
- Todo vanadio.

Estas baterías han tenido gran éxito, incluso se han podido implantar en la industria.

Su éxito se debe a que el electrolito está compuesto exclusivamente de iones de vanadio con distintos estados de oxidación disueltos en disoluciones ácidas de sulfúrico y clorhídrico, de esta manera, al ser el mismo elemento, se evita la contaminación cruzada entre los dos compartimentos de la celda.

Los iones de vanadio  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  se encuentran como iones de óxido de vanadio  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$  respectivamente.

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la celda son:



Durante el proceso de carga de la batería, el sentido de las reacciones (17) y (18) es de izquierda a derecha. En el electrodo positivo de la celda los iones tetravalentes de vanadio ( $VO^{2+}$ ) se oxidan a iones pentavalentes de vanadio ( $VO_2^+$ ). Al mismo tiempo, se reducen los iones de vanadio trivalente ( $V^{3+}$ ) a iones de vanadio divalentes ( $V^{2+}$ ) en el electrodo negativo.

Durante la carga se producen protones  $H^+$  en el compartimento del electrodo positivo, que migran a través de una membrana de intercambio catiónico al compartimento del electrodo negativo con el fin de mantener la electroneutralidad en el sistema y permitir el paso de corriente entre los electrodos a través del electrolito.

Igualmente, durante la descarga, la energía química almacenada puede ser convertida en corriente eléctrica por las reacciones inversas (proceso espontáneo), ecuaciones (17) y (18) de derecha a izquierda. El flujo de electrones parte del anolito y son transferidos por el circuito externo al catolito.

En el caso concreto del vanadio, el voltaje de celda puede calcularse en base al potencial estándar de reducción de ambas semirreacciones con lo que se obtendría un voltaje de celda de 1.26 V. Sin embargo, seleccionando las condiciones de operación adecuadas en la práctica se alcanzan unos voltajes de celda de 1.4V.

Una de las grandes ventajas de trabajar con vanadio es que se utilizan iones del mismo metal tanto en el compartimento catódico como en el anódico por lo que en caso de que se mezclen el anolito y catolito a través de la membrana (las membranas no son ideales, dejan pasar una cierta cantidad de otras especies) la capacidad de la batería no disminuye, aunque sí su eficiencia energética. Sin embargo, si se mezclan electrolitos con iones de diferentes metales, como en el caso de las baterías de hierro y el cromo, sí se pierde capacidad de almacenamiento. Al no haber contaminación cruzada, la vida útil de los electrolitos es prácticamente ilimitada, este fenómeno permite una vida de las instalaciones de más de 20 años (> de 10000 ciclos) (Agarwal, Florian, Goldsmith, & Singh, 2019).

Aunque pueden operar a temperaturas de entre 10°C y 40°C, normalmente trabajan a temperatura ambiente por lo que el gasto de energía en mantener la temperatura es mínimo en la mayoría de casos.

La cinética de las reacciones electroquímicas que se dan en ambos electrodos son relativamente rápidas y, por tanto, no es necesario utilizar catalizadores en los electrodos sino que se utilizan electrodos a base de carbono que resultan ser bastante económicos. Pueden alcanzar eficiencias energéticas de hasta el 90% (De Leon, Frías-Ferrer, González-García, Szánto, & Walsh, 2006).

No obstante, algunos inconvenientes como la baja densidad de energía específica del electrolito (25-35 Wh/L), a lo que se suma el alto coste de las membranas de intercambio iónico y los precursores del vanadio, hacen que esta tecnología aún no esté en fase comercial (Dassisti, y otros, 2016).

## 1.4 FUNCIONAMIENTO DE UNA BATERÍA DE FLUJO DE TODO VANADIO

Un esquema típico de estos sistemas se ilustra en la Figura 4.

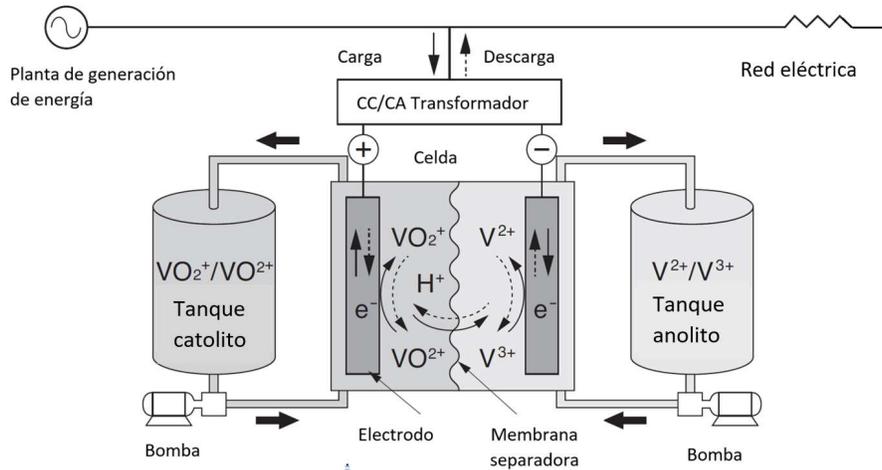


Figura 4. Esquema de una batería de flujo redox de solo vanadio. Adaptado de (Shigematsu, 2011).

Antes de comenzar una operación de carga o descarga, es necesario poner en funcionamiento las bombas de la instalación. Una vez se ha comprobado que la celda está totalmente llena de electrolito y no hay nada de aire en su interior, se cierra el circuito eléctrico. Las baterías funcionan únicamente con corriente continua por lo que para cargar o descargar la electricidad a la red (corriente alterna) es necesario un inversor.

El anolito y el catolito son impulsado por las bombas desde los depósitos de almacenamiento hasta el compartimento anódico (negativo) y catódico (positivo) respectivamente. En estos compartimentos de la batería, separados por una membrana de intercambio catiónico, se dan las reacciones electroquímicas reversibles descritas anteriormente (reacciones (17) y (18)). Estas reacciones de oxido-reducción se producen sobre la superficie de los electrodos inactivos, es decir, los electrodos no reaccionan químicamente con el electrolito.

El electrolito que abandona cada compartimento se conduce de nuevo a los depósitos de almacenamiento de manera que el electrolito se recircula hasta que la batería este completamente cargada o descargada, momento en el que se paran las bombas

## 1.5 ELEMENTOS DE LA BATERÍA DE FLUJO REDOX DE TODO VANADIO

Los elementos principales de una batería de flujo redox de todo Vanadio son:

- Tanque externo de almacenamiento de anolito.
- Tanque externo de almacenamiento de catolito.
- Bombas y conducciones.
- Batería.

### 1.5.1 Tanques de almacenamiento externo de electrolito

Ambos tanques deben ser resistentes al  $H_2SO_4$ , ya que se utiliza como electrolito soporte, pudiéndose fabricar en polietileno de alta densidad. Deben estar aislados térmicamente, ya que durante todo el año, la temperatura del electrolito debe encontrarse entre  $10^\circ C$  y  $40^\circ C$ , para que no se produzca precipitación.

### 1.5.2 Bombas y conducciones

Su finalidad es transportar e impulsar el electrolito desde el tanque de almacenamiento hasta la celda y viceversa.

En grandes instalaciones las bombas deben proporcionar un flujo de electrolito a una presión considerable, debido a la gran pérdida de carga que se produce cuando el electrolito atraviesa todas las celdas del stack, por lo que deben ser de gran potencia. Una dificultad añadida, es que tienen que ser resistentes al ácido sulfúrico.

Las conducciones, al igual que el resto de materiales en contacto con el electrolito, deben tener una buena resistencia química a ambientes ácidos. Además, deben soportar las altas presiones a las que están sometidas. Se preferirán conducciones de naturaleza polimérica como el PVC (Kim, y otros, 2013) o, si es de naturaleza metálica, es preferible que tenga un recubrimiento para evitar que los iones metálicos pasen al electrolito.

### 1.5.3 Batería

En ella tienen lugar las reacciones de oxidación-reducción.

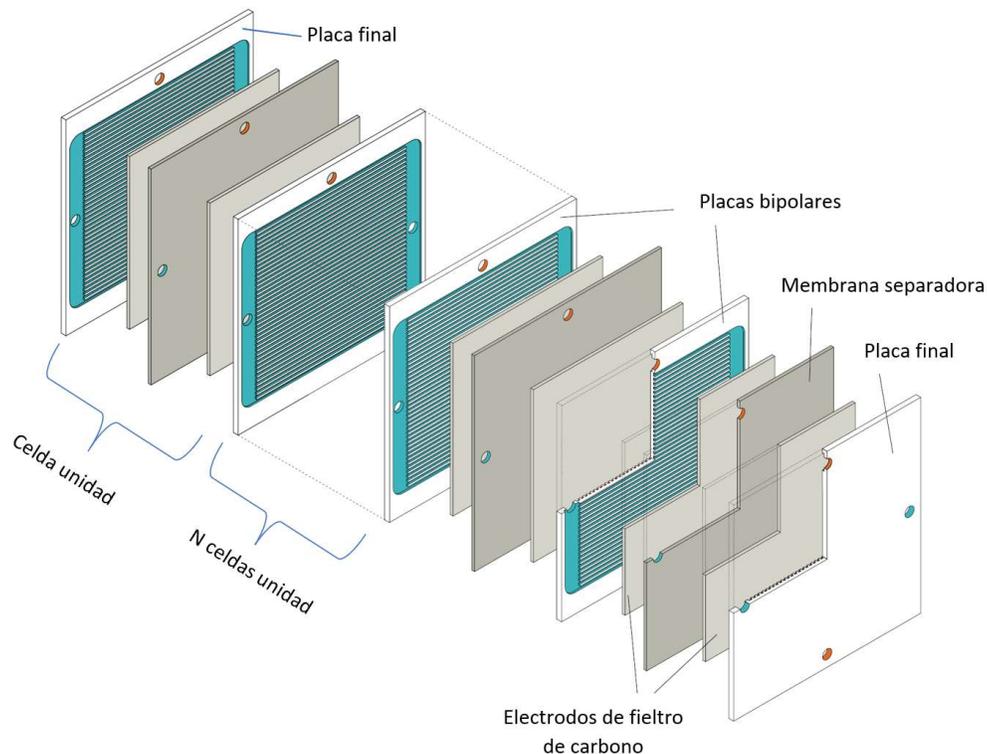


Figura 5. Configuración de un Stack de celdas. Adaptado de (Blanc & Rufer, 2010).

La configuración de estas celdas suele ser placa final o placa bipolar-electrodo-membrana de intercambio catiónico-electrodo-placa bipolar o final.

Aunque en la práctica se utilizan apilamientos de varias celdas (stack) en serie con el propósito de incrementar el voltaje o en paralelo para aumentar la intensidad. De esta manera se obtienen baterías de gran potencia. En la Figura 6 se muestra la apariencia que adoptan los stacks.

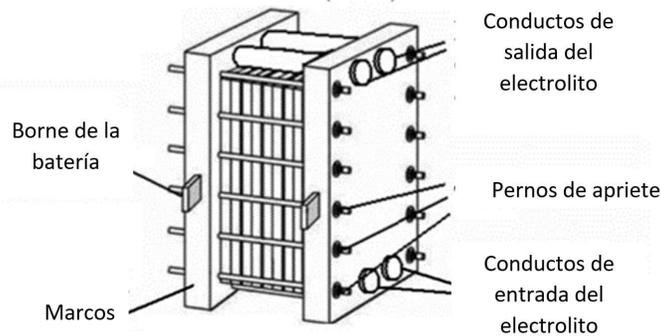


Figura 6. Apariencia externa de un stack. (Leung, y otros, 2012).

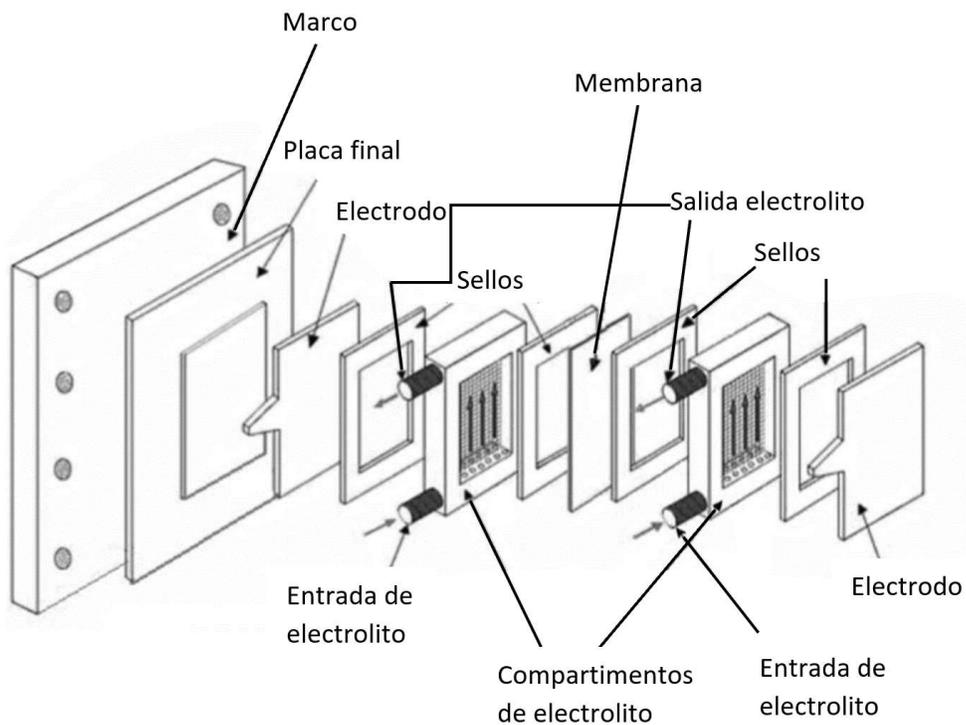


Figura 7. Componentes de una batería de flujo. Adaptado de (Leung, y otros, 2012).

Estos stack en conexión bipolar (Figura 5 y Figura 7) están formados por los marcos finales, que se encuentran en los extremos de las baterías y sirven para mantener unidos los demás elementos, y por las dos placas bipolares finales que se encuentran junto a los marcos. Estas placas finales poseen los bornes de la batería, uno positivo en una placa y otro negativo en la

otra placa final. En algunas ocasiones, en vez de utilizar directamente la placa bipolar final como colector de corriente, se intercala una placa colectora metálica de cobre o aluminio entre el marco y la placa bipolar final. En este caso los bornes de la batería se encuentran en estas placas metálicas.

A continuación de la placa final bipolar se coloca el electrodo seguido del compartimento del electrolito en el cual se encuentran los conductos de entrada y de salida. En este compartimento también se suelen incluir distribuidores de flujo para que el electrolito se reparta homogéneamente por toda la superficie del electrodo. Deben colocarse dos sellos de goma, uno posterior y otro anterior al compartimento del electrolito para evitar fugas. Posteriormente, se encuentra la membrana de intercambio catiónico, el compartimento para el otro electrolito con sus sellos de goma y una placa bipolar con electrodos en ambas caras. Se repite esta estructura un determinado número de veces, según las celdas que se quieran y se finaliza el montaje con la placa final y el marco (anteriormente comentado).

Estas celdas son alimentadas simultáneamente con anolito y catolito. Las salidas de ambos electrolitos se recogen por separado y se llevan al tanque de almacenamiento correspondiente.

En la placa final se encuentran los bornes de la batería (positiva y negativa).

Para conseguir esta configuración tan compacta se utilizan electrodos bipolares (normalmente de grafito), una cara actúa como cátodo y la otra como ánodo. Entre el electrodo positivo y el electrodo negativo del stack, conectados a una fuente de corriente a través de los bornes de las placas finales, se introducen  $n$  placas bipolares con electrodos en ambas caras. Al aplicar corriente, cada cara se polariza y actúa como ánodo y como cátodo, de tal manera que se obtiene un stack formado por  $n+1$  celdas unidad. La Figura 8 muestra un esquema de esta configuración bipolar.

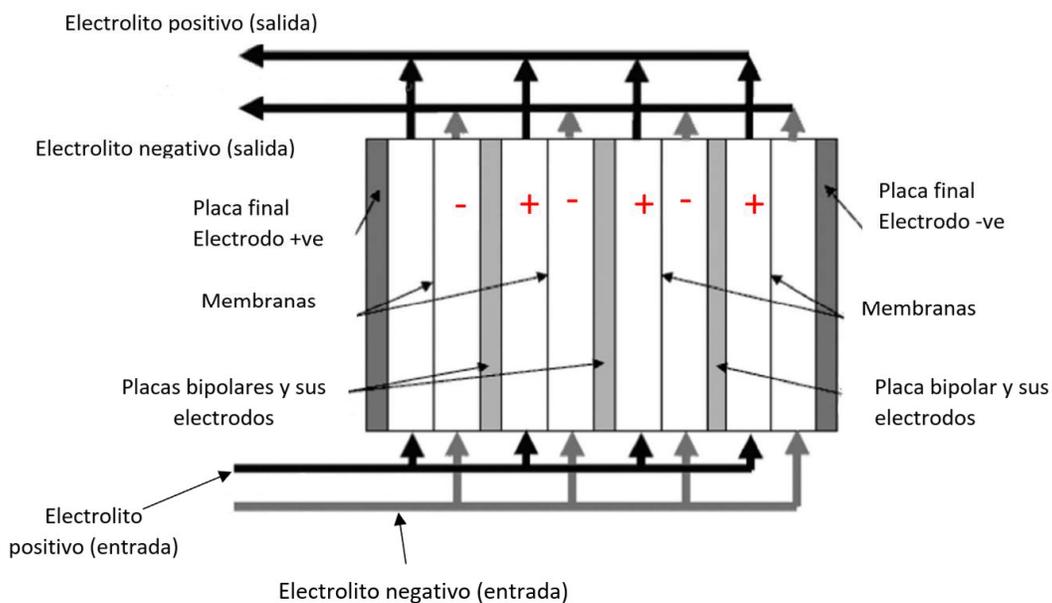


Figura 8. Stack de 4 celdas, las placas intermedias se polarizan (no están conectadas a los bornes). Adaptado de (Leung, y otros, 2012)

Los electrodos que se usan comunmente en estas baterías están fabricados a partir de fieltro compuesto de carbón y una base de poliacrilonitrilo (PAN). El fieltro de grafito con base de PAN funciona bien en un amplio rango de potencial. Además, presenta una buena actividad electroquímica, una gran estabilidad química y un bajo coste. Actualmente se está investigando la modificación de estos electrodos de fieltro de grafito para mejorar las propiedades catalíticas así como para elevar la conductividad del electrodo depositando partículas metálicas sobre la superficie del mismo.

Tras los estudios llevados a cabo por Sun y Skyllas-Kazacos en 1991 se pudo observar que los electrodos de grafito modificados con iones  $\text{Ir}^{3+}$  reducían el término de caída ohmica de la celda además de mejorar la estabilidad y la actividad del electrodo debido a la formacion de grupos funcionales activos de iridio. Particularmente se utiliza como electrodo positivo en las pilas de vanadio. También, es habitual someter al fieltro de grafito a un tratamiento térmico con ácido sulfúrico, ya que durante el mismo, en la superficie del electrodo se forman grupos funcionales como  $-\text{C}=\text{O}$  y  $-\text{COOH}$  que incrementan la actividad del electrodo cuando se trabaja con electrolitos en medio ácido. Los electrodos metálicos, aunque son menos utilizados debido a la corrosion y a la liberacion de iones metalicos a la disolución, también presentan buenos resultados cuando se utilizan como electrodo positivo en las pilas de flujo redox de vanadio. Los electrodos dimensionalmente estables de titanio platinizado o titanio recubierto de  $\text{IrO}_2$  mantienen una buena reversibilidad de las reacciones de óxido-reducción del vanadio. (Leung, y otros, 2012)

En lo que respecta a las membranas, dado que para que tengan lugar las reacciones electroquímicas es necesario un intercambio de protones entre ambos compartimentos, se utilizan membranas de intercambio cationico. Algunas de las características que deben poseer son: una buena conductividad de  $\text{H}^+$  a traves de la membrana, una alta selectividad, es decir, baja permeabilidad a los iones de vanadio y una baja resistencia electrica.

Las membranas de Nafion<sup>®</sup> son una de las membranas más utilizadas a nivel mundial en las baterías redox de vanadio, a pesar de su alto coste. Además, las membranas Nafion<sup>®</sup> presentan una cierta permeabilidad a los iones de vanadio, sobre todo los cationes  $\text{V}^{2+}$  y  $\text{VO}^{2+}$ . Aunque en este tipo de baterías de flujo no se dé la contaminación cruzada, el paso de especies de vanadio distintas de un compartimento a otro sí reduce la eficacia de corriente del sistema. Recientes estudios se centran en la modificación de este tipo de membranas con nuevos polímeros y materiales para disminuir el paso de los distintos iones del vanadio a través de la membrana. En los últimos años se están investigando membranas hidrocarbonadas de intercambio catiónico, como las membranas poli(eter eter cetona) sulfonado (SPEEK), polietersulfona sulfonatada (SPES), poliimida sulfonada (SPI) y polibenzimidazol (PBI). Todas ellas tienen una menor permeabilidad a los iones de vanadio y por tanto la eficiencia energética es mayor. Sin embargo, su resistencia química es mucho menor que las de las membranas perfluorinadas Nafion<sup>®</sup>, por lo que hasta que no se mejoren estas membranas hidrocarbonadas, la mejor alternativa son las membranas perfluorinas Nafion<sup>®</sup> y sus modificaciones. (Li X. , Zhang, Mai, Zhang, & Vankelecom, 2011) (Jiang, Wu, Yu, Qiu, & Xi, 2016).

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVO, METODOLOGIA Y ESTRUCTURA**

### **2.1 OBJETIVO**

El objetivo principal de este Trabajo Final de Grado es el diseño de un sistema de baterías de flujo redox de todo vanadio de 4W de potencia, destinado a tareas de investigación en el grupo IEC del departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València. Este diseño se instalará en el laboratorio 3 del edificio 5K.

### **2.2 METODOLOGÍA**

Para alcanzar dicho objetivo se han diseñado los diferentes elementos que componen una batería de flujo redox de solo vanadio a partir de las ecuaciones electroquímicas pertinentes y se han seleccionado de catálogo esos componentes.

Asimismo, se ha detallado cómo se interconectan los diferentes elementos y la disposición final que adoptarán en el espacio del laboratorio destinado a este montaje. De la misma se ha incluido el protocolo experimental para sintetizar el electrolito y operar la batería una vez implementada en el laboratorio.

Por último, se ha especificado el método de caracterización del electrolito para determinar el estado de carga de la batería. En este capítulo se han empleado los datos recabados de los experimentos realizados para determinar los parámetros de medida del vanadio total mediante espectrofotometría de absorción atómica y comprobar la estabilidad de los iones de  $V^{3+}$  mediante espectrofotometría UV-Vis.

### **2.3 ESTRUCTURA**

La memoria se ha dividido en seis capítulos.

En el capítulo 1, se presentan algunos de los sistemas de almacenamiento de energía que se utilizan hoy en día y se exponen los fundamentos de las baterías de flujo redox de todo vanadio.

En el capítulo 2, se presenta el objetivo de este trabajo, cómo se ha estructurado el mismo, así como la metodología empleada para llevarlo a cabo.

En el capítulo 3, se recogen las especificaciones de diseño de la batería de flujo redox de todo vanadio que se requieren para el dimensionado del sistema a escala de laboratorio.

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

---

En el capítulo 4, se diseñan y seleccionan los diferentes componentes de la batería, se describen las conexiones del sistema y se indica la disposición de los componentes en el laboratorio.

En el capítulo 5, se explican los procedimientos experimentales a seguir para determinar las diferentes especies de vanadio en el anolito y en el catolito.

En el capítulo 6, se recogen las conclusiones.

## CAPÍTULO 3. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO

### 3.1 CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS DE PARTIDA PARA REALIZAR EL DISEÑO

En este TFG se pretende diseñar una batería de flujo redox de solo vanadio de 4W de potencia.

Aparte de la potencia de la batería, para el dimensionamiento de los diferentes elementos de del sistema, es necesario determinar el tiempo de descarga de la batería y la intensidad o densidad de corriente máxima a la que debe operar dicha batería. Estos parámetros se calculan a partir de la densidad de corriente máxima ( $i_{max}$ ) y la velocidad de barrido con que se van a realizar los futuros ensayos.

Acudiendo a la literatura, se pueden encontrar datos experimentales, obtenidos por otros autores durante sus investigaciones sobre este tipo de baterías. Estos parámetros experimentales se utilizarán en el diseño de la batería de flujo redox de todo vanadio de manera que la batería que se pretende diseñar, posea unas características y un modo de funcionamiento que pueda ser comparable a las baterías utilizadas por el resto de investigadores y así, obtener unos resultados que se puedan cotejar con sus trabajos.

Para determinar la densidad de corriente máxima a que puede operar la batería de flujo redox se utilizan curvas de polarización. En estas curvas se registra el potencial que proporciona el sistema electroquímico (en este caso, una batería de flujo redox de solo vanadio) cuando se impone un barrido de intensidad a una velocidad constante.

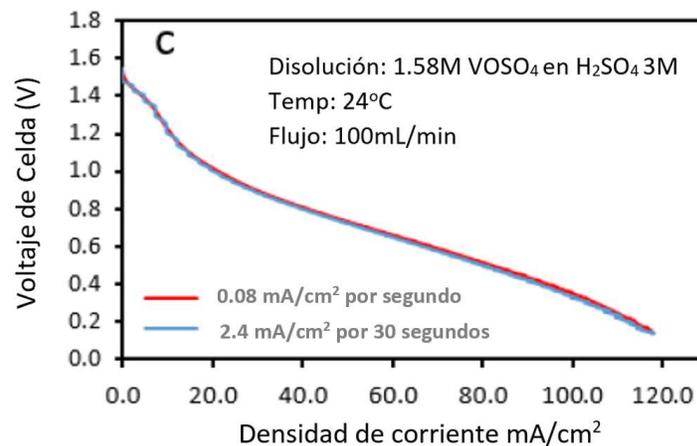


Figura 9. Curvas de polarización de una celda electroquímica obtenida con una velocidad de barrido de 0.08 mA/s y 2.4 mA/cm<sup>2</sup> en 30 s. Adaptado de (Hung, Bu, Kubin, & Weinman, 2017)

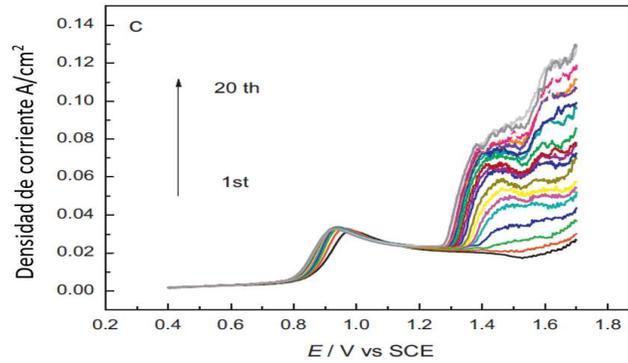


Figura 10 Curvas de polarización (20 repeticiones) de una batería obtenida a una velocidad de barrido de 2 mV/s operando con electrolito 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2M VOSO<sub>4</sub>. (Liu, 2011)

Consultando en bibliografía (S. Kumar, 2016) (Q. Xu, 2014) (Hung, Bu, Kubin, & Weinman, 2017) se decide que la velocidad de barrido máxima que se va a utilizar es de 0.08 (mA/cm<sup>2</sup>)/s y la densidad de corriente máxima es de 130 mA/cm<sup>2</sup>.

Así pues, a partir de los datos experimentales seleccionados, se procede a calcular el tiempo de descarga de la batería según las ecuaciones (19).

$$t_{descarga} = \frac{i_{max}}{velocidad\ de\ barrido \cdot C_{seguridad}} = \frac{130}{0.08 \cdot 0.5} = 3250s = 0.9\ h \quad (19)$$

$$t_{descarga} = 3250s = 0.9h$$

El tiempo de carga y descarga (teóricamente son simétricos) de la batería es de 0.9 h.

A la velocidad de barrido se le ha aplicado un coeficiente de seguridad de 0.5 con el objetivo de incrementar el tiempo de descarga de la batería. Este tiempo de descarga mayorado es el que se va a utilizar en la definición de los diferentes elementos de la batería

### 3.2 ESPECIFICACIONES DE DISEÑO PARA LA BATERÍA DE FUJO REDOX DE TODO VANADIO

Por tanto, la batería de flujo redox de todo vanadio que se quiere diseñar debe operar como máximo a una densidad de corriente ( $i_{max}$ ) de 130 mA/cm<sup>2</sup> durante un tiempo que no excederá las 0.9 h, debe proporcionar una potencia de 4 W, un voltaje de celda de 1.26V y debe estar constituida por una única celda.

## CAPÍTULO 4. DISEÑO DE LA PLATAFORMA EXPERIMENTAL DE LA BATERÍA DE FLUJO REDOX

### 4.1 DISEÑO Y SELECCIÓN DE LA BATERÍA

A partir de las especificaciones de diseño establecidas en el Capítulo 3, se puede empezar a dimensionar y seleccionar los diferentes elementos que integran la instalación de la batería, así como a describir los instrumentos de medida que se emplean para efectuar las pruebas a dicha batería.

#### 4.1.1 Celda electroquímica

Tal como se indica en el capítulo 3, la batería debe estar compuesta por una única celda.

Para el cálculo del área activa de electrodo se recurre a la fórmula de la potencia eléctrica:

$$P = U \cdot I \quad (20)$$

Donde  $I$ , es la intensidad de la batería y  $U$ , es el voltaje de celda impuesto por el tipo de electrolito utilizado. En este caso, al ser una batería de flujo redox de todo vanadio, su voltaje estándar de celda es de 1.26V. Este voltaje se calcula a partir de los potenciales estándar de las dos semirreacciones.  $U = E_{\text{ánodo}}^0 - E_{\text{cátodo}}^0 = -0.26V - 1V = |-1.26V|$

Sabiendo que la intensidad ( $I$ ) que circula por la batería es:

$$I = i \cdot \text{Área}_{\text{electrodo}} \quad (21)$$

Donde  $i$ , es la densidad de corriente a la que opera la batería, en este caso, para el diseño se empleará la densidad de corriente máxima que se ha escogido,  $i_{\text{max}}=130 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{Área}_{\text{electrodo}}$  es el área activa de cada uno de los electrodos de la celda y  $U$  es el voltaje de celda, que para el diseño, se ha considerado el voltaje de celda estándar,  $U=1.26V$ .

Sustituyendo la ecuación (21) en (20) se obtiene:

$$P = U \cdot i \cdot \text{Área}_{\text{electrodo}} \quad (22)$$

Para obtener el área de electrodo, basta con despejar este término de la ecuación (22) y sustituir el valor numérico de los demás términos:

$$\text{Área}_{\text{electrodo}} = \frac{P}{U \cdot i} = \frac{4}{1.26 \cdot 0.130} = 24.42 \text{ cm}^2 \quad (23)$$

## Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

Con el área calculada, se procede a buscar una celda cuya superficie activa sea cercana a los 24.42 cm<sup>2</sup>.

Esta primera condición la cumple el hardware para baterías de flujo redox del comerciante Fuel Cell Store cuyo código de producto es 72108115 (Fuel Cell Store, 2020), mostrada en la Figura 11. Esta celda tiene un área de electrodo de 25 cm<sup>2</sup>, muy cercano al valor que se determinó anteriormente. Sus dimensiones son (alto x ancho x largo): 11cm x 9.5cm x 4.5cm y su peso de 1.36 kg.

Con el área de electrodo y la ecuación (21) se puede determinar la intensidad a la que como máximo operará la batería:

$$I_{max} = 0.130 \cdot 25 = 3.250 \text{ A}$$



Figura 11. Celda electroquímica. Adaptado de (Fuel Cell Store, 2020)

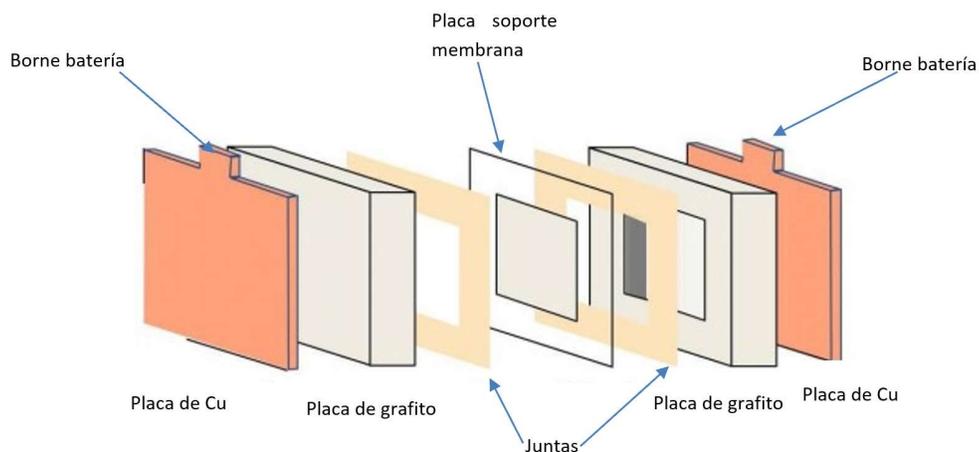


Figura 12. Esquema de la celda electroquímica. Adaptado de (Fuel Cell Store, 2020)

Aparte de la superficie, hay que comprobar otras características como la resistencia a ambientes ácidos, las conexiones eléctricas e hidráulicas, los materiales que se han empleado en su construcción y los distribuidores de flujo electrolito dentro de la celda, entre otros.

Una característica importante que posee este modelo de hardware de batería, son los calentadores de 120W de potencia recubiertos de silicona que incorpora. Estos calentadores

se conectan directamente a una toma de corriente de 220V permitiendo calentar el electrolito hasta temperaturas de entre 65°C y 75°C, suficiente para llevar a cabo la mayoría de los experimentos. Normalmente estos se suelen efectuar entre los 15°C y 55°C (C. Zhang, 2015) (Jingyu Xia, 2016), siendo lo más común operar a temperatura ambiente (S. Kumar, 2016) (Roznyatovskaya, Noack, Mild, Fühl, & ., 2019) (Hung, Bu, Kubin, & Weinman, 2017). En cualquier caso, no se podrán superar nunca los 180°C.

Estos calentadores que incorpora la celda se conectan directamente a una toma de corriente de 220V y no hay posibilidad de regular la potencia. Tampoco dispone de control de temperatura, por lo que para mantener la temperatura del electrolito en torno a un cierto valor, superior a la temperatura ambiental, se debe incluir un termostato de control ON-OFF.

El termostato seleccionado es el modelo ITC-306T de INKBIRD. Este termostato digital incorpora una sonda capaz de medir temperaturas de entre -50°C y 99°C, con un error de  $\pm 1^\circ\text{C}$  (Inkbird Tech. Co., Ltd, 2020).



**Figura 13. Termostato ITC-306T de INKBIRD. (Inkbird Tech. Co., Ltd, 2020).**

El termostato se conecta a una toma de corriente de 220V y la sonda se inserta en la abertura de la celda habilitada para tal fin. Como se aprecia en la Figura 13, el termostato dispone de dos tomas de corriente y en una de ellas se conectan los calentadores de la celda. Cuando la temperatura del electrolito es superior a la programada, el termostato interrumpe el paso de corriente apagando los calentadores hasta que la temperatura esté por debajo del valor seleccionado.

En cuanto a las conexiones eléctricas, la celda incorpora conexiones hembra tipo banana de 4 mm. Este tipo de conexiones son compatibles con el instrumento de medida, puesto que los cables que tiene el equipo que hay en el laboratorio también tiene conexiones tipo banana. Además, los bornes de la batería están recubiertos con oro para asegurar una buena conexión eléctrica y evitar que se corroa esa parte.

En lo que respecta a la construcción, como se aprecia en la Figura 12, la celda está compuesta de por dos semiceldas (compartimento anódico y catódico) separadas por la placa en la que se acopla la membrana de intercambio catiónico. En cada semicelda hay una junta, una placa de grafito, un electrodo y una placa de cobre con su respectivo borne.

Las placas de grafito separan hidráulicamente las placas de cobre que actúan como colectores de corriente del electrolito, pero permiten la conexión eléctrica entre el electrolito de un compartimento y la placa de cobre.

Las placas de separación deben estar hechas de grafito debido a su alta conductividad y alta resistencia a la corrosión en medios ácidos (Lourenssen, Williams, Ahmadpour, Clemmer, & Tasnim, 2019), tal como sucede en la celda seleccionada. Por su parte, las placas colectoras suelen ser de cobre debido, igualmente, a su gran conductividad (S. Kumar, 2016).

Las juntas se colocan entre las placas de grafito y la membrana con el fin de crear un sello entre ellos, evitando así fugas de electrolito y proporcionando a la vez la separación necesaria para colocar el electrodo. La celda incorpora de serie juntas fabricadas en silicona, las cuales son ampliamente utilizadas en este tipo de baterías (S. Kumar, 2016) (Latha & Jayanti, 2014)

Otro elemento son los electrodos. En las baterías de Vanadio, los electrodos deben tener una gran superficie específica ya que en ella tienen lugar las reacciones electroquímicas. También deben tener una baja resistencia eléctrica para minimizar las pérdidas por efecto Joule. Asimismo, deben ser resistentes a medios fuertemente ácidos y poseer una gran resistencia a la abrasión (para evitar que se desprendan trozos del electrodo). Además, tienen que ser muy flexibles, tener una tensión de rotura mayor a 0.18 MPa, que permita que puedan manipularse fácilmente sin que se quiebren, y permitir grandes grados de compresión dentro de la celda.

La batería incorpora unos electrodos fabricados en fibras de carbono tejidas formando un fieltro. No obstante, si se requiere otro tipo de electrodos, se pueden sustituir fácilmente abriendo la celda y cambiándolos. Esta celda incluye también los distribuidores de flujo, que presentan un patrón en forma de serpiente.

La celda, sin embargo, no incluye membrana separadora. En las baterías de flujo redox de todo vanadio se utilizan membranas de intercambio catiónico ya que entre el compartimento anódico y catódico se intercambian protones con el fin de mantener la electroneutralidad. Las membranas Nafion<sup>®</sup>, a pesar de su elevado precio, son hoy en día las más utilizadas en este tipo de baterías de flujo redox (Leung, y otros, 2012) (Xie, Darling, & Perry, 2016) (Li, Zhang, Mai, Zhanga, & Vankelecom, 2011). Concretamente, se ha optado por seleccionar la membrana Nafion<sup>®</sup> modelo 115 debido a su alta selectividad (baja permeabilidad a los iones de vanadio) y baja resistencia eléctrica específica que hace que la eficiencia energética sea mayor que en otros modelos de membranas Nafion<sup>®</sup>. Asimismo, el rango óptimo de densidades de corrientes para operar con estas membranas se encuentra entre 120 y 240 mA/cm<sup>2</sup> (Jiang, Wu, Yu, Qiu, & Xi, 2016), rango en el que se incluye la  $i_{max}$  de la batería que se está diseñando.

Estos elementos se mantienen unidos gracias a la presión que ejercen las dos placas finales de la batería. Estas placas se encuentran unidas mediante tornillos y tuercas tal como se ilustra en la Figura 11. La celda incorpora arandelas Belleville para lograr que la presión que sujeta los elementos de la celda sea uniforme y permanente, manteniéndolas fijas incluso cuando hay vibraciones y evitando relajaciones que pueden aparecer con el paso del tiempo.

Por otra parte, las conexiones para la entrada y salida del electrolito a la celda son de nailon y las tuercas que se utilizan para fijar las tuberías son de acero inoxidable. Estas garantizan una conexión hermética a tubos de ¼".

Por todo ello, la celda seleccionada cumple las especificaciones que se requieren para una celda de una batería como la que se está diseñando.

#### 4.1.2 Diseño y selección de la bomba

La bomba constituye uno de los elementos más importantes de una batería de flujo redox, ya que como indica su nombre, hay un flujo de electrolito circulando constantemente entre los tanques de almacenamiento y sus correspondientes compartimentos.

Al ser un montaje a escala de laboratorio de baja potencia, no se requerirán grandes caudales, por lo que la bomba que se instale puede ser peristáltica. Igualmente, este tipo de bombas son ideales para trabajar con fluidos corrosivos como es el caso del electrolito de las baterías de flujo redox de todo vanadio, que contiene  $H_2SO_4$  3M. Esto es así, gracias a la ausencia de sellos hidráulicos, prensaestopas y válvulas. El único elemento que entra en contacto con el fluido es la goma de la bomba que es fácilmente sustituible por lo que el mantenimiento de estas bombas es mínimo. Estas bombas ofrecen además una gran precisión en el bombeo.

Este tipo de bombas, según el modelo, puede disponer de varios canales de bombeo independientes. Por tanto, por cada canal puede circular un tipo de fluido diferente: un canal se utilizará para el anolito y otro para el catolito. Además, al ser independientes, se puede elegir el caudal que bombea cada canal. Este caudal depende del diámetro de las tuberías y la velocidad a la que gira su eje. Por esta razón estas bombas ofrecen una gran flexibilidad y precisión a la hora de suministrar un determinado flujo de electrolito.

El caudal que debe suministrar la bomba es imprescindible para seleccionar el modelo exacto dentro de una serie de bombas. Para determinar el caudal, se hará uso de la ecuación (24), que se ha obtenido a partir de la ley de Faraday y el balance de materia.

$$I(t) = n_{e^-} \cdot F \cdot Q_V \cdot C_e(t) \cdot Xc(t) \quad (24)$$

Despejando  $Q_V$  de (24), se obtiene:

$$Q_V = \frac{I(t)}{n_{e^-} \cdot F \cdot C_e(t) \cdot Xc(t)} \quad (25)$$

Donde  $Q_V$  es el caudal de electrolito,  $I(t)$  es la intensidad de la batería,  $n_{e^-}$  es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday,  $C_e(t)$  es la concentración del electrolito que entra a la celda electroquímica y  $Xc(t)$  es la conversión en la celda.

Para el cálculo del flujo de electrolito se toma el valor máximo de intensidad que alcanza la batería ( $I_{max}$ ). La concentración de entrada se ha supuesto la mitad de la concentración inicial de vanadio en el electrolito, cuando la batería está al 50% de su capacidad. Y el valor de la conversión del vanadio de un estado de oxidación a otro a su paso por la celda electroquímica será de un 25%. De esta manera se obtiene un valor de caudal conservador.

Sustituyendo los términos de la ecuación (25) por los valores numéricos correspondientes, se obtiene el caudal de electrolito que ha de impulsar la bomba.

$$Q_V = \frac{3.250}{1 \cdot 96485 \cdot 0.8 \cdot 0.25} = 1.68 \cdot 10^{-4} \frac{L}{s} = 10.10 \frac{mL}{min}$$

A este caudal obtenido se le aplica un coeficiente de seguridad (ecuación (26)) ,con el fin de mayorar el caudal y poder suplir los imprevistos y variaciones de las condiciones inicialmente supuestas que surgen cuando se pasa de un modelo teórico a uno experimental. Además, se tiene un cierto margen de maniobra para poder realizar experimentos que muestren la influencia del caudal en el funcionamiento de la batería, ya que incrementar el flujo de electrolito conduce a mayores densidades de corriente (S. Kumar, 2016).

$$Q_{Vmax} = C_{seguridad} \cdot Q_V \quad (26)$$

Así pues, aplicando un coeficiente de seguridad de 2 al caudal anterior, se obtiene mediante la ecuación (26), el máximo caudal a trasegar.

$$Q_{Vmax} = 2 \cdot 10.10 = 20.20 \frac{mL}{min}$$

Con las características anteriormente comentadas y el caudal máximo se escoge la familia de bombas Reglo ICC de Ismatec. Concretamente, el modelo ISM4212 (Figura 14).



**Figura 14. Bomba peristáltica 3 canales de la familia Reglo ICC de Ismatec (Darwin Microfluidics, 2020)**

Este modelo posee dos canales de bombeo independientes, cada uno con su propio motor, lo que permite bombear a una velocidad diferente en cada canal. El rango de velocidades de la bomba va desde 0.1 a 100 rpm, con una resolución de 0.01 rpm lo que permite una gran precisión a la hora de seleccionar el caudal a bombear. Este modelo incorpora el máximo número de rodillos, 12, ya que al aumentar el número de rodillos se obtiene un flujo más uniforme y las pulsaciones en el caudal que suministra la bomba son menos perceptibles.

La presión de trabajo de la bomba es de 1 bar, suficiente para la plataforma experimental a escala de laboratorio que se está diseñando. En el caso de una batería con varias celdas electroquímicas formando un stack, se necesitará una bomba que proporcionase un caudal superior y una presión más elevada, ya que se produce una pérdida de carga considerable debido a que el electrolito tiene que pasar por todas las celdas.

La potencia consumida por la bomba es de 30W. Este parámetro es útil para calcular la eficiencia total de la instalación.

Las dimensiones son (largo x ancho x alto) 193 x 125 x 170 mm y el peso es de 2.7kg

### Flow Ranges (mL/min per channel)



Tubing ID (mm)	6 rollers	8 rollers	12 rollers
0.13	0.0002 to 0.14	0.0002 to 0.11	0.0001 to 0.093
0.51	0.0019 to 1.9	0.0017 to 1.7	0.0016 to 1.6
0.57	0.0024 to 2.4	0.0021 to 2.1	0.0019 to 1.9
0.64	0.0030 to 3.0	0.0026 to 2.6	0.0024 to 2.4
0.95	0.0064 to 6.4	0.0056 to 5.6	0.0050 to 5.0
1.02	0.0073 to 7.3	0.0063 to 6.3	0.0056 to 5.6
1.42	0.013 to 13	0.011 to 11	0.0094 to 9.4
1.75	0.019 to 19	0.016 to 16	0.013 to 13
1.85	0.021 to 21	0.017 to 17	0.014 to 14
2.54	0.033 to 33	0.027 to 27	0.019 to 19
2.79	0.036 to 36	0.031 to 31	0.021 to 21
3.17	0.043 to 43	0.035 to 35	0.024 to 24

Figura 15. Rango de caudal por canal de las bombas peristálticas Ismatec Reglo ICC. (Ismatec, 2020)

La bomba (12 rodillos) es capaz de trasegar cualquier caudal que se encuentre en el rango 0.024-24 mL/min, cuando se utiliza una tubería de diámetro interior de 3.17mm (Figura 15). El caudal máximo calculado es de 20.22 mL/min, inferior al caudal máximo que puede suministrar la bomba. Por todas estas razones se ha seleccionado el modelo de bomba peristáltica ISM4212 del fabricante Ismatec.

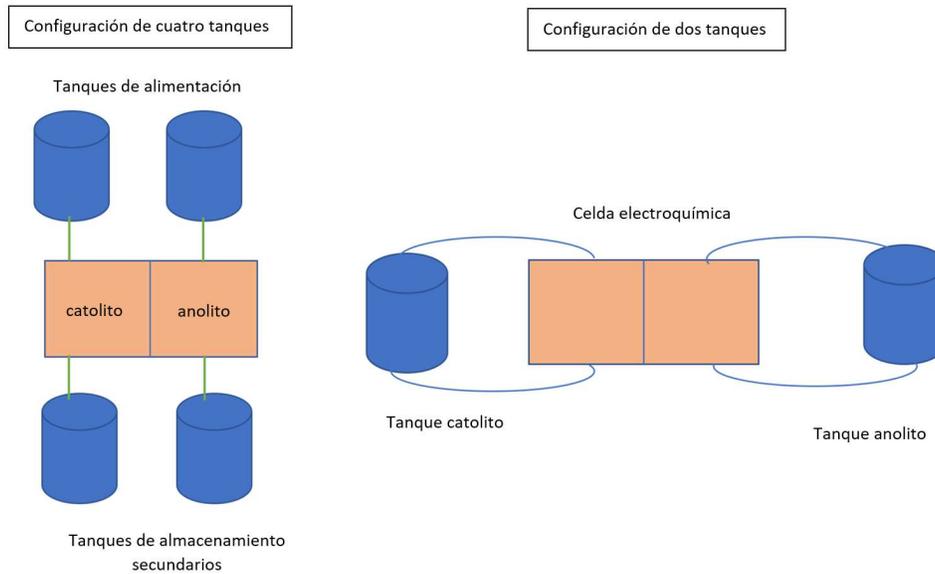
#### 4.1.3 Diseño y selección de los depósitos y conducciones

En este apartado se dimensionarán los depósitos que contienen el electrolito del compartimento negativo y positivo del sistema. Igualmente, se diseñarán y escogerán las distintas tuberías y accesorios necesarios para el montaje del circuito hidráulico del sistema.

- Depósitos de almacenamiento

Los tanques pueden adoptar varias configuraciones (Figura 16), según la forma en que se quiera operar. Una de ellas consiste en recircular el electrolito. En esta configuración son necesarios dos depósitos, uno para el anolito y otro para el catolito. El catolito se bombea desde el depósito que lo contiene hasta la semicelda positiva de la batería y, una vez abandona la semicelda, vuelve al depósito de origen. Esta operación se repite hasta que la batería esté totalmente cargada o descargada. Lo mismo ocurre con el anolito, con la diferencia de que este se bombea al compartimento negativo de la batería. Esta configuración es la más sencilla, eficaz y económica, razón por la cual se utiliza habitualmente.

Otra configuración posible, hace uso de cuatro tanques. En este caso, el electrolito no se recircula, sino que se bombea desde los dos tanques de alimentación a los compartimentos de la celda y, una vez sale de la celda, se almacena en dos tanques diferentes (secundarios). Cuando se ha utilizado todo el electrolito de los dos tanques de almacenamiento, el electrolito realiza el camino inverso, va desde los tanques de almacenamiento secundarios a la celda y de la celda a los tanques de alimentación. Esta configuración proporciona un estado de carga de la batería (SoC), pues no hay recirculación. Se puede estimar el tiempo restante de carga/descarga de la batería según el volumen de electrolito que hay en los tanques. No obstante, no es la configuración más eficiente, ya que durante la carga solo se realiza un paso del electrolito por la batería y no se consigue una conversión completa (Lourenssen, Williams, Ahmadpour, Clemmer, & Tasnim, 2019).



**Figura 16. Configuración de cuatro tanques (izquierda) y configuración de dos tanques (derecha).**

Para el diseño, se ha escogido el modelo de recirculación con dos tanques, debido a que es más eficaz, económico y es el elegido por la mayoría de los investigadores.

Otro aspecto a tener en cuenta es que el volumen de los tanques determina la capacidad de la batería. Por este motivo conviene escoger unos tanques de volumen superior al que se requiere, para tener un cierto margen y poder aumentar la capacidad de la batería en un futuro. Además, ese margen también es necesario, debido a que se tienen que incorporar dentro de los tanques las tuberías para el bombeo del electrolito, y estas ocupan un cierto volumen. Si se dejase el volumen justo podría rebosar el electrolito. Una última consideración en lo relativo al almacenamiento de electrolito, es que éste es susceptible de oxidarse con el oxígeno del aire, sobre todo el anolito. Esto genera un desequilibrio entre el anolito y el catolito, lo que conduce a una pérdida de capacidad de la batería: se autodescarga. Particularmente los cationes  $V^{(II)}$  del anolito y, en menor medida, los cationes  $V^{(III)}$  se oxidan con el oxígeno que se disuelve en medio ácido. El oxígeno puede provenir de las reacciones colaterales de electrolisis del agua en medio ácido que suceden en el interior de la celda electroquímica y, también, del aire que hay en el tanque de almacenamiento. En este último caso, la oxidación de estos iones de vanadio se da en la interfase electrolito-aire. Por esta razón, se deben purgar los tanques, especialmente el de electrolito negativo, con un gas inerte como el  $N_2$ . Con el fin de evitar la entrada de aire en los tanques, estos deben ser herméticos. Por otra parte, se debe escoger un depósito con una elevada relación volumen/superficie ya que el fenómeno de oxidación por contacto con aire se da en la interfase electrolito-aire, pues al maximizar esta relación se reduce la oxidación. (Ngamsai & Arpornwichanop, 2014) (Ngamsai & Arpornwichanop, 2015).

El volumen de cada tanque se hallará mediante la ley de Faraday de la electrolisis:

$$t_{descarga} \cdot I = C_0 \cdot n_e \cdot F \cdot V_T \quad (27)$$

Donde  $C_0$  es la concentración total de vanadio en el electrolito,  $n_{e^-}$  es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday y  $V_T$  es el volumen del tanque de anolito o catolito.

Despejando  $V_T$  de la ecuación (27), se obtiene la expresión:

$$V_T(C_0) = \frac{t_{descarga} \cdot I}{C_0 \cdot n_{e^-} \cdot F} \cdot C_{seguridad} \quad (28)$$

El volumen del tanque de anolito o catolito es una función dependiente de la concentración de especies electroactivas (concentración de vanadio en el electrolito), de la intensidad de la batería y del tiempo de descarga. Como el tiempo de descarga y la intensidad máxima de celda son valores fijos que han sido calculados a partir de los parámetros de diseño  $i_{max}$ , velocidad de barrido y potencia de la batería y  $n_{e^-}$  viene impuesto por el tipo de electrolito que se utiliza, el volumen de los tanques de electrolito es función de  $C_0$ .

El valor de  $C_0$  se encuentra habitualmente entre 1 M y 2 M cuando se trabaja a temperatura ambiente. En este caso se ha optado por utilizar una concentración de vanadio en el electrolito de 1.6 M, puesto que a concentraciones superiores comienza a haber problemas de precipitación del vanadio. A concentraciones de alrededor a 2 M de Vanadio, comienzan a precipitar los iones de  $V^{(V)}$  en forma de  $V_2O_5$  en torno a los 40°C y los iones  $V^{(II)}$   $V^{(III)}$  precipitan por debajo de los 10°C. Como sucede con muchas especies químicas (sólidas, en los gases ocurre lo contrario), al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de esas especies. En el caso del vanadio aumenta la solubilidad de todas sus especies menos la del  $V^V$  que se vuelve inestable más allá de los 40°C y precipita. Por tanto, aumentando la temperatura tampoco se consigue aumentar la concentración total de vanadio. (Wang, y otros, 2018) (Leung, y otros, 2012) (Skylas-Kazacos, Cao, Kazacos, Kausar, & Mousa, 2016). Además, a altas concentraciones, la membrana separadora deja de funcionar correctamente (equilibrio Donnan).

A concentraciones menores, la capacidad de la batería y el tiempo de descarga disminuyen y no son viables.

Para el diseño de los tanques de almacenamiento se ha escogido una concentración  $C_0 = 0.8 M$ , pues se obtiene un volumen superior al que se obtendría con la concentración real que se va a utilizar en la batería, 1.6 M. Además se le aplica un coeficiente de seguridad de 1.5. De esta manera, se logra un cierto margen de seguridad e incluso, si en un futuro se necesita incrementar la capacidad de la batería, podría utilizarse una parte de este margen de seguridad, evitando la compra de dos depósitos nuevos de mayor capacidad.

Así pues, el volumen de los tanques según la expresión (28) deberá ser:

$$V_{electrolito} = \frac{3250 \cdot 3.250}{0.8 \cdot 1 \cdot 96485} \cdot 1.5 = 0.205L = 205mL$$

Además, otra característica imprescindible, es que el tanque esté fabricado en polietileno de alta densidad, dado que, según las tablas de resistencia química de los plásticos, el PEAD tiene una gran resistencia al ácido sulfúrico de entre 10-70% de riqueza (Advanced Sensor Technologies, 2015). Así pues, un depósito fabricado en este material es adecuado para albergar el electrolito de la batería de flujo, que contiene  $H_2SO_4$  3M.

Con la información anterior, se ha seleccionado el depósito cilíndrico con tapón de estrella de capacidad 250mL procedente de la casa deltalab, cuyo código es 44440000 (Figura 17).



Figura 17. Depósitos para electrolito Deltalab. (deltalab, 2020)

Los depósitos tienen una altura de 12.8 cm y un diámetro de cuerpo de 6.5 cm, con una relación volumen-superficie alta (interfase electrolito-aire baja). El tapón permite un cierre hermético y el diámetro de la boca del tanque, 3.7cm, es suficiente para permitir el acople de las tuberías de succión y descarga de electrolito. El tanque cumple con los requisitos exigidos. Se necesitarán dos unidades, una para el electrolito del compartimento negativo y otra para el positivo (deltalab, 2020).

A pesar de que los tanques son de 250mL, el volumen de electrolito en cada tanque será menor que la capacidad total del mismo. Este volumen se calcula a partir de la ecuación (28) y teniendo en cuenta que la concentración inicial  $C_0$  de vanadio es de 1.6M, tal como se mencionó anteriormente, resultará:

$$V_{electrolito} = \frac{3250 \cdot 3.250}{1.6 \cdot 1 \cdot 96485} = 0.068L = 68 \text{ mL}$$

Según el resultado anterior, teóricamente en el tanque asociado al compartimento positivo y en el asociado al compartimento negativo, se introducirán 68 mL de catolito y anolito respectivamente.

A partir del volumen de electrolito anteriormente hallado y la concentración de vanadio total, se puede calcular la capacidad de la batería mediante la expresión (29) :

$$Capacidad = C_0 \cdot n_{e^-} \cdot F \cdot V_{electrolito} \quad (29)$$

$$Capacidad = 1.60 \cdot 1 \cdot 26.80 \cdot 0.068 = 2.92 \text{ A} \cdot h$$

Donde  $C_0$  es la concentración total de vanadio en el electrolito,  $n_{e^-}$  es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica,  $F$  es la constante de Faraday y  $V_T$  es el volumen del tanque de anolito o catolito.

- Conducciones

Por otra parte, es necesario escoger las conducciones adecuadas para completar el circuito hidráulico del sistema. Al haber escogido una bomba peristáltica hay que seleccionar también el tubo interno de la misma, ya que el caudal máximo que suministra la bomba depende del diámetro del mismo. Dado que el caudal que suministre la bomba tiene que ser superior a 20.22 mL/min, se ha optado por unas tuberías de 3.17 mm de diámetro interno con las cuales la bomba es capaz de suministrar un caudal máximo de 24 mL/min. Además, debe ser resistente al ácido sulfúrico 3 M.

La conducción que cumple con estas características es el modelo SC0224 de la gama Tygon Standard del fabricante Ismatec. Este producto tiene un diámetro interno de 3.17 mm, 4.89 mm de diámetro externo y un espesor de 0.86 mm. Estos tubos se suministran en paquetes de 12 unidades y cada tubo tiene una longitud de 40 cm.

La temperatura de servicio de estos tubos está entre -50°C y 74°C (Ismatec, 2020), rango dentro del cual se encuentra la temperatura a la que suelen operar las baterías de flujo redox de solo vanadio.

En cuanto a su composición química, están fabricadas en un termoplástico compuesto mayoritariamente por PVC, que, según las tablas de resistencia química proporcionadas por el fabricante, resiste perfectamente al ácido sulfúrico al 30%. Sin embargo, la vida útil de estas conducciones oscila entre las 30-35 hrs, por lo que tras operar durante ese tiempo será necesario sustituirlas (Ismatec, 2006).

Puesto que el propósito de estas tuberías es únicamente ser montadas en cada canal de la bomba peristáltica para proporcionar el caudal deseado, se precisarán unas tuberías de extensión para cerrar el circuito hidráulico.

Así pues, deberá tener unas características similares a los tubos que se incorporan en la bomba, con la salvedad de que el diámetro externo será de 6.4 mm (1/4") , ya que las conexiones de la celda son de 1/4".

La tubería que cumple con estas características es el modelo MF0012 de la gama PharMed®(ismaprene) del fabricante Ismatec (Figura 18). Este producto tiene un diámetro interno de 3.2 mm, muy similar a los 3.17 mm al del tubo de la bomba, un diámetro externo de 6.4 mm, un espesor de 1.6 mm y una longitud de 7.5m. Aunque su temperatura de servicio está entre 60°C y 130°C, se utiliza el rango de temperaturas que soportan los tubos de la bomba, por ser más restrictivo. Por tanto, el sistema podrá operar como máximo a 74°C.

En cuanto a su composición química, es un elastómero termoplástico basado en polipropileno, que, según las tablas de resistencia química proporcionadas por el fabricante, resiste perfectamente al ácido sulfúrico al 30%, al igual que las otras conducciones. (Ismatec, 2006).



Figura 18. tubería PharMed®(ismaprene) de Ismatec. (Drifton, 2020).

Al haber dos tipos de tuberías diferentes, las de la bomba y los tubos de extensión, se tiene que incorporar un empalme entre ambos tipos de tuberías. Como tienen el mismo diámetro interno, se opta por la conexión hidráulica barbada modelo SI-40622-53 del fabricante Masterflex (Figura 19).



Figura 19. Empalme barbado para tuberías de 1/8" ID. (Cole-Parmer, 2020).

Esta conexión hidráulica permite conectar tuberías de 1/8" (3.2mm) de diámetro interior. Las barbas que posee aseguran una unión fuerte y duradera (Cole-Parmer, 2020). Además, están fabricadas en polietileno de alta densidad, cuya resistencia química ya ha sido discutida.

Dado que cumple con los requisitos técnicos, la conexión escogida es adecuada para ser incorporada al sistema de la batería de flujo redox que se está diseñando.

#### 4.1.4 Selección del instrumento de medida

Una vez se han ensamblado y colocado los elementos anteriores de manera correcta formando la batería, se hace necesario la utilización de un instrumento de medida adecuado, que permita obtener información durante la ejecución de las pruebas de la batería de flujo redox que se está diseñando. Con la información recabada, se podrán realizar estudios sobre la influencia de los diferentes parámetros de operación en la respuesta de la batería.

El dispositivo con el que cuenta el laboratorio del grupo IEC del departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València es el potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Figura 20). Este equipo puede soportar una corriente máxima de 2 A (Metrohm, 2020) y como, la batería puede trabajar en algún momento a su intensidad máxima, 3.250 A, es necesario utilizar el complemento Booster 20A de Autolab que aumenta la corriente máxima del PGSTAT302N a 20 A y tiene un potencial de cumplimiento de 20 V. Los cables que incorporan estos instrumentos para la monitorización de la batería tienen una longitud de 1.5 m (Metrohm, 2020).



Figura 20. potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (izquierda) y Booster 20A (derecha). (Metrohm, 2020).

Con estos dispositivos se pueden realizar pruebas de carga y descarga de la batería, medidas de impedancia electroquímica, voltametrías cíclicas, cronoamperometrías y cronopotenciometrías, pruebas comunes en el estudio de las baterías de flujo redox de todo vanadio.

#### 4.1.5 Descripción de las conexiones del sistema

Una vez se han seleccionado los diferentes elementos que componen la batería de flujo redox de solo vanadio, se procede a explicar cómo se interconectan para que la batería funcione correctamente, tal y como se indica en el Plano 1.

Por un lado, al hardware de la batería de flujo redox (celda electroquímica) se conectan cuatro tubos de extensión MF0012 de la gama PharMed®(ismaprene). Se fija un tubo a cada una de las dos conexiones hidráulicas de entrada a la celda, es decir, se conecta uno a la entrada del compartimento negativo y otro tubo a la entrada del compartimento positivo. De igual modo, se conectan las otras dos tuberías de extensión a las salidas hidráulicas del hardware de batería, una en cada compartimento. El electrolito entrará y saldrá de la celda por estas conducciones.

El termostato se conecta a una toma de corriente de 220V, se introduce la sonda en la celda por el orificio destinado al control de temperatura y se conecta el cable de alimentación de los calentadores a una de las dos tomas de corriente de las que dispone el termostato. Si la temperatura es superior a la seleccionada, las tomas de corriente eléctrica del termostato dejarán de suministrar electricidad y los calentadores se apagan.

Para poder cargar/descargar la batería y monitorizar su respuesta, se utiliza una configuración de dos electrodos, como la que se muestra en la Figura 21.

Para efectuar esta configuración, se conecta el cable del contraelectrodo (CE) al borne del compartimento negativo de la celda y el cable del electrodo de trabajo (WE) al compartimento positivo de la celda. Ambos cables parten del Booster (amplificador). Posteriormente, se conecta el cable del electrodo de referencia (RE) al mismo borne que el contraelectrodo (CE) y el cable del electrodo sensor (S), al mismo borne que el electrodo de trabajo (WE). Tanto el cable del electrodo de referencia como el cable del electrodo sensor proceden del galvanostato/potenciostato.

De esta manera, a partir de los cuatro cables que poseen el galvanostato y el complemento booster, se consigue la configuración de dos electrodos deseada. Esta configuración permanece invariable durante las pruebas de carga y descarga de la batería. El sentido de la

corriente se cambiará mediante el software NOVA<sup>®</sup> que incorpora el potenciostato. Durante la carga de la batería la corriente circula del cátodo al ánodo y durante la descarga se invertirá el sentido mediante este programa.

Previamente, se debe comprobar que tanto el amplificador como el potenciostato están conectados a una toma de corriente de 220V y también tienen que estar conectados entre sí.

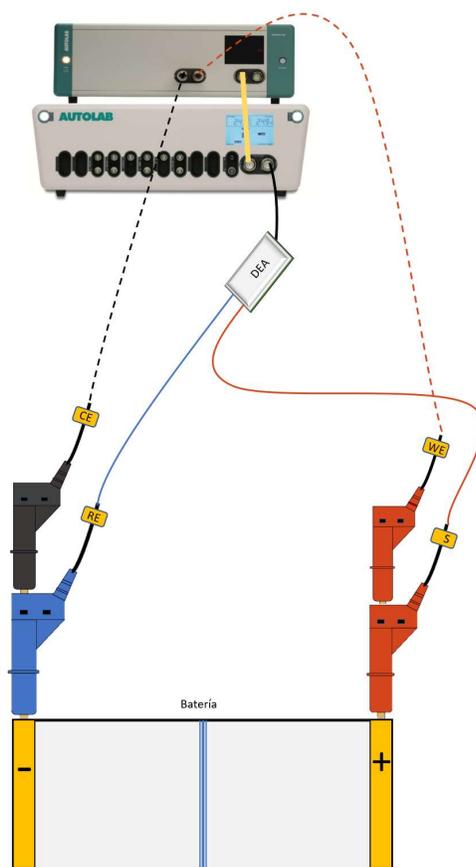


Figura 21. Esquema de las conexiones eléctricas potenciostato-celda. Elaborado a partir de (Metrohm, 2020), (International Chemistry Co., LTD., 2020) y (Giner Sanz, Ortega Navarro, & Pérez Herranz, 2017)

Por otro lado, se comprueba que la bomba peristáltica esté conectada a la red eléctrica y se montan dos tubos SC0224 de la gama Tygon Standard en los canales de la bomba, uno por canal. Como se explicó con anterioridad, estos tubos que se fijan en los canales de la bomba solo miden 40 cm, de ahí que se hallan colocado los tubos de extensión en las conexiones hidráulicas de entrada y salida de la celda. Tanto los tubos de extensión como los de la bomba tienen el mismo diámetro interno, por lo que se unen mediante empalmes Masterflex SI-40622-53. En total se utilizan cuatro empalmes, dos para unir las dos tuberías de extensión que suministran electrolito a la celda con los tubos de la bomba y otras dos para unir las tuberías de aspiración (también son tubos de extensión) con las tuberías de entrada a la bomba.

En último lugar, se pasa a describir la configuración de los tanques de electrolito. En el tanque del anolito, se introducen el extremo de salida del tubo del compartimento anódico y el

extremo del tubo de extensión que aspira el anolito y lo conduce hasta la bomba. También, se introducen dos pequeños tubos por los que entra y sale el  $N_2$ . De esta manera, se lleva a cabo una purga continua con  $N_2$  que evita la oxidación por efecto del  $O_2$  del aire. El tubo por el que sale el  $N_2$  se coloca debajo de la campana de extracción para que sea evacuado del laboratorio

De forma similar, en el tanque del catolito se introduce el tubo de extensión que sale del compartimento catódico (conduce el catolito de la celda al tanque) y se inserta también, el extremo del tubo de extensión que aspira el catolito y lo conduce hasta la bomba. También, dos pequeños tubos por los que entra y sale el  $N_2$ . Al igual que en el otro tanque, uno va desde la toma de  $N_2$  que hay en el laboratorio hasta el tanque y el otro vierte el nitrógeno fuera del depósito, a la campana extractora. A la toma de  $N_2$  se conecta un trozo pequeño de tubería con una derivación en 'Y'. En dicha derivación, se acoplan dos tuberías, cada una de las cuales se introduce en un tanque diferente. Estas conexiones son las que suministran el  $N_2$  a los tanques. Estas conexiones se pueden ver más detalladamente en el Plano 1.

A las tapas de ambos depósitos, se les practican tantos orificios como tuberías entren y salgan de los mismos. Estos orificios tendrán el mismo diámetro que las tuberías, con el fin de conseguir que no entre aire a los depósitos. Una vez insertados estos tubos en la tapa, se sellarán con silicona o masilla plástica.

#### **4.2 DISPOSICIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA BATERÍA EN EL LABORATORIO**

Después de haber explicado cómo se integran los diferentes elementos que componen la batería, se pasa a describir la ordenación de los mismos en el espacio del laboratorio destinado a este experimento, tal como aparecen en el Plano 2.

La batería se dispondrá en el laboratorio de investigación 3 de la 1ª planta del edificio 5K, laboratorio en el se realizan las investigaciones del grupo IEC del departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València, concretamente en la bancada que se extiende desde la vitrina de extracción de gases hasta la pared cuyas ventanas están ubicadas en la fachada principal del edificio.

En esta bancada, junto a la vitrina, se encuentra el potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT302N y el amplificador de corriente Booster20A, equipos necesarios para monitorizar la batería durante la carga y descarga. Además, asociado a estos instrumentos, hay un ordenador con el programa NOVA®, con el que se eligen los parámetros de operación de la batería y también, permite monitorizar la respuesta de la batería y guardar los datos recabados para su posterior análisis. Tanto el potencióstato/galvanostato como el amplificador y el ordenador están conectados a las tomas de corriente instaladas detrás de ellos.

Sobre la bancada, hay dos estanterías situadas a dos alturas, que pueden ser utilizadas para el montaje de la plataforma experimental.

Entre el potencióstato y las estanterías, bajo la campana de extracción, hay instalada una toma de nitrógeno gaseoso.

Teniendo en cuenta estos detalles, se opta por colocar los depósitos de electrolito en el primer estante. Se colocan sobre un cubeto de polietileno de alta densidad, con el fin de que, si hay fugas, salpicadura o vuelcos, el electrolito corrosivo quede contenido en el cubeto y no

estropee los demás objetos que hay en la estantería. En cada depósito, se insertan cuatro tubos: una tubería para la entrada de  $N_2$  y otra para su salida, los tubos de extensión que salen de la celda electroquímica y los tubos de aspiración de la bomba.

La celda electroquímica se coloca sobre la bancada, entre el potencióstato y los depósitos de electrolito. Con el fin de minimizar las tuberías de extensión que conectan la celda con los depósitos y con los tubos que hay instalados en los dos canales de la bomba, la celda se coloca cerca de los depósitos y de la bomba. No obstante, la distancia entre el equipo de medida y la celda debe ser menor de 1.5 m, ya que se tienen que efectuar las conexiones eléctricas esquematizadas en la Figura 21. Los cables que poseen estos equipos de medida tienen una longitud máxima de 1.5 m, de manera que disponiendo estos dos elementos de la batería a una distancia menor, se consigue un cierto margen para poder realizar las conexiones con comodidad y evitar una excesiva tensión en los cables que podría dañar el instrumento de medida

En cuanto a la bomba, se colocará sobre la bancada, no muy lejos de la celda, tan cerca como permita su cable de alimentación, para no tener que utilizar demasiado tubo de extensión. La bomba se conecta a la toma de corriente que hay sobre la bancada y que se encuentra cerca de la posición de los depósitos.

Al estar los depósitos a una cota superior respecto a la bomba, se facilita la aspiración de electrolito de los tanques. Tras la primera puesta en marcha, no habrá que cebar la batería, pues quedará líquido en la tubería de aspiración.

El cable de alimentación del termostato se conecta a la toma de corriente que hay sobre la bancada, cerca de la posición de los depósitos. Se extiende hasta alcanzar su longitud máxima de 1.5 m y se dispone lo más cerca posible de la celda. En una de las dos tomas de corriente se conecta el cable de alimentación de la celda y la sonda de temperatura se introduce en el orificio de la celda destinado al control de temperatura. El cable de la sonda tiene una longitud de 2 m, por lo que no habrá problemas para introducirlo en la celda.

### 4.3 SÍNTESIS DEL ELECTROLITO

El último elemento necesario, antes de poder operar la batería de flujo, es el electrolito. Existen varios precursores de vanadio, entre los que destacan el  $VCl_2$ , el  $VCl_3$ , el  $V_2O_5$ , el  $V_2O_3$  y el  $VOSO_4$ . A escala de laboratorio, para preparar el electrolito, se suele utilizar el vanadil sulfato ( $VOSO_4$ ) debido a que presenta una mayor solubilidad en ácido sulfúrico y se disuelve casi instantáneamente. Sin embargo, su precio, aún siendo menor que el de otros precursores, sigue siendo demasiado elevado para las instalaciones a gran escala. En estas instalaciones se utiliza  $V_2O_5$  como precursor, por su precio. Sin embargo, la escasa solubilidad y las impurezas que contiene hacen más complicado la producción de electrolito (Parasuraman, Lim, Menictas, & Skyllas-Kazacos, 2013). Incluso utilizando este precursor más barato, el electrolito es el elemento más caro de una batería de flujo redox de solo vanadio (Figura 22).

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

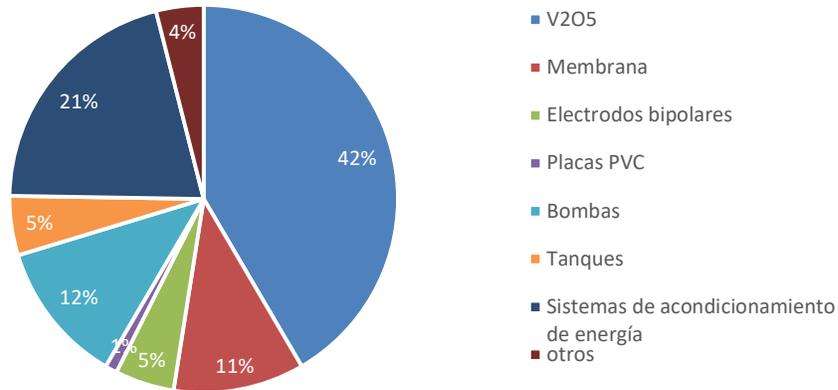
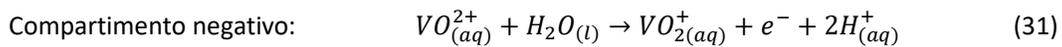
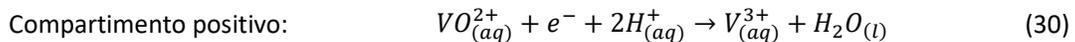


Figura 22. Distribución de los costes de una batería de flujo redox de solo vanadio. (Kim, y otros, 2013).

Para preparar el electrolito para la batería que se ha diseñado, se introduce una disolución de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  1.6M /  $H_2SO_4$  3M (concentración de iones  $VO^{2+}$  1.6M) en el reactor electroquímico de 2 compartimentos del laboratorio, que puede observarse en la Figura 23. Este reactor está formado por dos compartimentos unidos mediante unos pernos de apriete. En la parte superior de cada uno de estos compartimentos se encuentra un orificio para introducir los electrodos y, en caso de que se generen gases estos puedan escapar al exterior.

Entre ambos compartimentos se coloca un trozo de membrana Nafion® y dos sellos de silicona para evitar fugas entre los mismos. Además, en cada compartimento se introduce un electrodo de grafito compuestos por 3 minas de lápiz unidas a un cable. Se inicia la electrolisis y se obtiene en el compartimento positivo iones  $V^{3+}$  y en el negativo iones de  $VO_2^+$ .



El electrolito del compartimento negativo se desecha. Se puede guardar y utilizarse en la preparación de curvas de calibrado o para realizar otros experimentos donde los iones  $VO^{2+}$  se reduzcan a  $VO_2^+$  o  $V^{3+}$  y se pueda utilizar como electrolito para la batería (Lourenssen, Williams, Ahmadpour, Clemmer, & Tasnim, 2019).

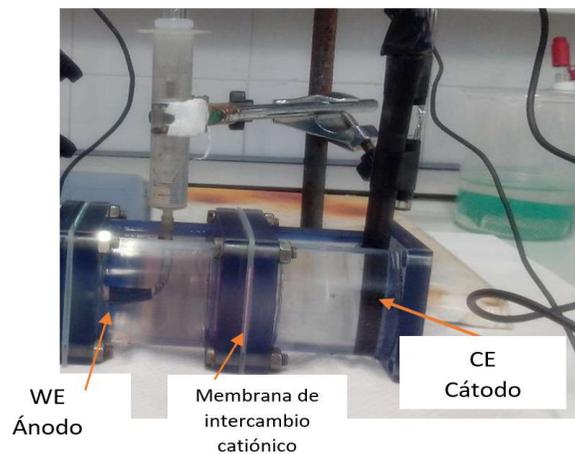


Figura 23. Reactor electroquímico para la producción de electrolito. (Scarazzato, Espinosa, & Pérez-Herranz, 2017)

El electrolito del compartimento positivo se mezcla con un volumen idéntico de disolución de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  1.6M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M, obteniéndose una relación  $\frac{[\text{V}^{3+}]}{[\text{VO}^{2+}]} = 1$ . A esta mezcla se le denomina electrolito  $\text{V}^{3.5+}$ . El proceso de obtención del electrolito se resume en el esquema de la Figura 24.

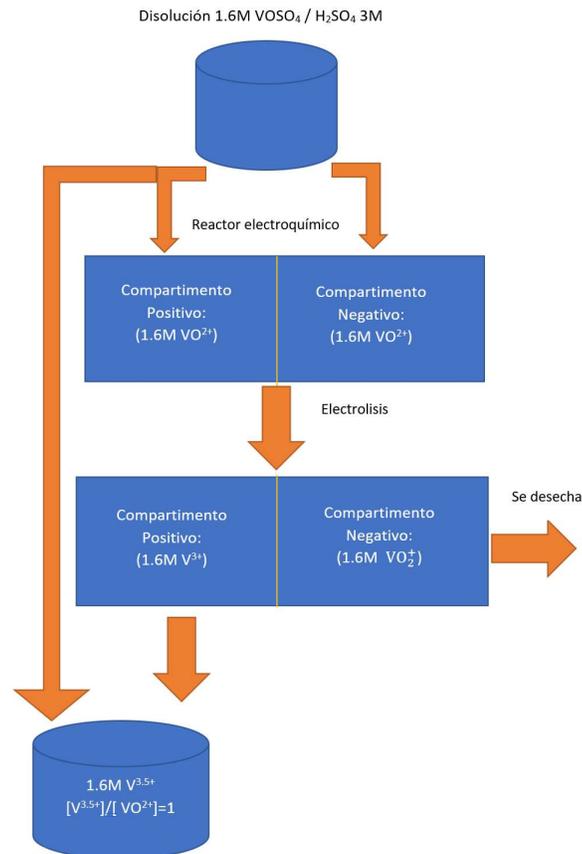


Figura 24. Esquema del proceso de síntesis de electrolito.

#### 4.4 PROTOCOLOS EXPERIMENTALES PARA OPERAR CON LA BATERÍA

Tras haber conectado y dispuesto los distintos elementos que componen la batería, se deben realizar las siguientes operaciones para lograr poner en operación la batería:

- Pretratamiento de la membrana y de los electrodos.
- Instalación de la membrana y los electrodos en la batería.
- Carga del electrolito  $\text{V}^{3.5+}$  en los tanques de almacenamiento.
- Activar purga de  $\text{N}_2$ .
- Iniciar el bombeo de electrolito.
- Carga de la batería.
- Toma de muestras de electrolito para determinar el SoC.

#### **4.4.1 Pretratamiento de la membrana**

Las membranas de intercambio catiónico se recortan a medida, se abre la celda y se saca la placa soporte de membrana. Tomando como referencia la placa soporte, se recorta un trozo de membrana Nafion® 115. Una vez recortada, se deposita en un vaso de precipitados y se cubre con el electrolito soporte, ácido sulfúrico 3M. Se mantiene en agitación durante 48h, con el fin de que se hidraten, adquiera sus dimensiones finales y al estar esta membrana compuesta por un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (PTFE) en forma ácida (Na<sup>+</sup>) (Fuel Cell Store , 2020) se tiene que equilibrar la membrana, para que los contraiones Na<sup>+</sup> de la membrana se sustituyan por H<sup>+</sup>.

#### **4.4.2 Pretratamiento de los electrodos.**

Los electrodos se pueden montar en la batería sin ningún pretratamiento o bien pueden pretratarse. Dos de los tratamientos más sencillos que se pueden aplicar a electrodos de fieltro de grafito son: un tratamiento térmico a 400°C con aire caliente durante 6h, con el que se consigue mejorar la eficiencia de voltaje y energía. Durante este pretratamiento aumenta la concentración de oxígeno fisisorbido en la superficie del electrodo, formándose grupos C-O y C=O (Sun & Skyllas-Kazacos, 1992) y el otro tratamiento consiste en modificar la superficie mediante la inmersión en HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o mezclas de ambos, aunque se obtiene una mayor funcionalización de la superficie con el ácido nítrico (Sun & Skyllas-Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application— part II. Acid treatments., 1992).

#### **4.4.3 Instalación de la membrana y los electrodos en la batería.**

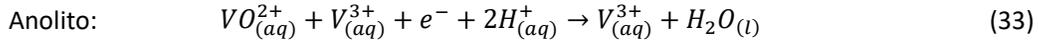
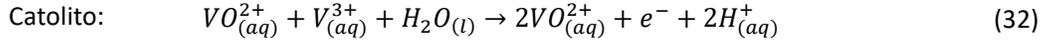
Una vez se han pretratado la membrana y los electrodos, se procede a abrir la batería para montar la membrana sobre su placa soporte. Es importante que dicha membrana no sobresalga y haga contacto eléctrico con los pernos de apriete o con los marcos exteriores de la celda, para evitar que la corriente eléctrica circule por ellos. Para ello, se recortará el sobrante.

También, antes de volver a ensamblar la celda, hay que colocar los dos electrodos de fieltro de carbono sobre la cara correspondiente de las dos placas bipolares de grafito. Estos se recortarán a medida, sin que sobresalgan de la placa.

#### **4.4.4 Carga del electrolito V<sup>3.5+</sup> en los tanques de almacenamiento, purga N<sub>2</sub> e iniciación del bombeo**

Una vez montada la batería, se dispone el volumen de electrolito deseado en cada tanque de almacenamiento. En este momento se puede comenzar a operar la batería. Para ello, se abre la válvula del N<sub>2</sub> para que se produzca la purga continua de los tanques, se enciende la bomba peristáltica y se espera hasta que el interior de la celda se haya llenado de electrolito y las tuberías no contengan burbujas de aire.

Al haberse llenado los dos tanques con el mismo electrolito, V<sup>3.5+</sup>, hay que realizar una precarga de la batería:



Tal como ilustran las reacciones (32) y (33) después de la precarga, el anolito está formado únicamente por iones  $V^{3+}$  y el catolito por iones  $VO^{2+}$  (Sukkar & Skyllas-Kazacos, 2003). A partir de este momento, la electricidad se transforma en energía química y comienza a cargarse. El estado de carga de la batería (SoC) se sigue mediante las rectas de calibrado correspondientes. Una vez cargada, se puede descargar y volver a cargar tantas veces se quiera sin tener que volver a hacer la precarga, ya que ésta solo se hace cuando se utiliza por primera vez el electrolito  $V^{3.5+}$ . Otra posibilidad es introducir directamente el electrolito a base de  $V^{3+}$  directamente en el depósito de anolito y la disolución de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  en el depósito de catolito, pero al no mezclarse ambos electrolitos deben contener exactamente la misma concentración de vanadio total, para que no haya un desequilibrio entre anolito y catolito. Si se elige esta opción, la precarga no es necesaria, se parte de un SoC de 0% para ambos electrolitos y se procede directamente a la carga de la batería.

#### 4.4.5 Carga de la batería

Durante la carga y descarga se configura el potencióstato/galvanostato mediante el programa NOVA® para que trabaje en modo galvanostato, es decir, a intensidad constante. Se suelen emplear densidades de corriente de entre 50 mA/cm<sup>2</sup> y 80 mA/cm<sup>2</sup> (Roznyatovskaya, Noack, Mild, Fühl, & ., 2019) (Heo, y otros, 2019).

#### 4.4.6 Toma de muestras de electrolito para determinar el SoC.

Una vez puesta en funcionamiento la batería, se procede a la extracción de muestras de electrolito para determinar el estado de carga de la batería (SoC). El estado de carga de la batería (SoC), es un parámetro clave para operar la batería y se define como:

$$SoC = \left( \frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}}} \right) (\text{ánodo}) = \left( \frac{c_{VO_2^+}}{c_{VO^{2+}} + c_{VO_2^+}} \right) (\text{cátodo}) \quad (34)$$

Este parámetro Indica la cantidad de electrolito que ha reaccionado. Puede variar desde 0, cuando está totalmente descargada, hasta 1 cuando está totalmente cargada.

Por una parte, para la cuantificación de las especies electroactivas presentes en el anolito,  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ , se debe disponer de una recta de calibrado que permita conocer la proporción de cada una de ellas. Para seguir la evolución de la concentración, se retira momentáneamente del tanque de electrolito negativo el tubo por el que se evacua el  $N_2$  procedente de la purga continua del tanque. Una vez retirado el mismo, a través del orificio donde estaba instalado, se toma con ayuda de una pipeta, una alícuota de anolito, volviendo a insertar el tubo en su posición original, para que el  $N_2$  procedente de la purga se conduzca hasta la campana de extracción para su evacuación del laboratorio. Inmediatamente después de haber tomado la muestra, se diluye con ácido sulfúrico y se vierte en una cubeta de cuarzo, midiendo la absorbancia en el espectrofotómetro. Esta operación debe ser rápida para evitar que los iones

$V^{2+}$  se oxidan con el aire y dan una lectura errónea. El electrolito medido, al estar diluido se desecha y no se devuelve a la batería.

De una forma similar se procede a determinar la concentración de las especies químicas del catolito. Se toma una muestra de electrolito del tanque positivo, se diluye, se mide la absorbancia con el espectrofotómetro y, a través de las curvas de calibrado, se determina la composición. Teóricamente el porcentaje de conversión de las especies electroquímicas de catolito debe ser el mismo que el del anolito, ya que las semirreacciones que ocurren en cada compartimento son simultáneas y su estequiometría es 1 a 1, pero debido a que algunos iones de vanadio tienden a cruzar, con el tiempo, la membrana separadora, es necesario monitorizar ambos electrolitos para detectar fenómeno. Los detalles del método de medida de la especiación del vanadio se discutirán posteriormente en profundidad en el Capítulo 5.

## **CAPÍTULO 5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DEL VANADIO EN SUS DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACIÓN.**

En este capítulo se va a describir los métodos y procedimientos experimentales para determinar la concentración de las diferentes especies de vanadio en el electrolito. Para ello, es necesario conocer, en primer lugar, la concentración total de Vanadio. Esto puede realizarse a través de dos métodos: absorción atómica y valoración potenciométrica. En segundo lugar, se debe cuantificar, a través de espectrofotometría UV-visible, la proporción de especies de Vanadio en el anolito y en el catolito. De esta manera, el electrolito quedará totalmente caracterizado a fin de poder hacer un seguimiento del estado de carga de la batería.

Por último, se expondrán los datos obtenidos en dos experimentos realizados en el laboratorio. En uno de ellos, se analiza la estabilidad de un electrolito a base de  $V^{3+}$  y, en el otro experimento, se estudia la deshidratación del  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ .

### **5.1 VANADIO TOTAL.**

Para conocer la concentración total de vanadio en el electrolito se puede utilizar la técnica de espectrometría de absorción atómica (Smith, 2011) y la valoración potenciométrica.

#### **5.1.1 Espectrometría de absorción atómica**

Esta técnica se basa en la ley de Beer-Lambert. La disolución que contiene iones metálicos se atomiza sobre una llama para desolvatar la muestra y mantener los átomos del metal en su estado fundamental. Los átomos se iluminan con una lámpara de cátodo hueco del metal correspondiente, se excitan (absorben energía) y se elevan a un nivel superior. Posteriormente, vuelven a su estado fundamental cediendo la misma cantidad de energía que han absorbido. La cantidad de luz absorbida determina la cantidad de iones metálicos existentes en la muestra.

Para obtener una recta de calibrado que permita determinar la concentración total de vanadio en el electrolito, se preparan varios patrones con distintas concentraciones de vanadio a partir de  $VCl_3$  99+ disuelto en  $H_2SO_4$  3M. Utilizando el equipo de absorción atómica Perkin Elmer AA Spectrophotometer del laboratorio, se miden los patrones y se representan en una gráfica la intensidad de la señal obtenida frente a la concentración de los patrones.

Experimentalmente en el laboratorio, se obtuvieron los parámetros óptimos para determinar el vanadio con este equipo.

Aunque para la determinación de vanadio mediante absorción atómica se recomienda el uso óxido nitroso como oxidante, en el laboratorio no se disponía de este gas obteniéndose una llama menos energética y por tanto una señal más débil.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente. Diez minutos antes de utilizar el equipo, se encendió la campana de extracción de gases y se abrió la llave de paso de la bala de acetileno. Posteriormente, se colocó la lámpara de cátodo hueco de vanadio y se encendió el equipo. Se abrió, en primer lugar la válvula de acetileno y, en segundo lugar, la del aire para que el combustible y el oxidante lleguen al equipo. Seguidamente se fijaron los caudales de acetileno 3 (sin unidades) y aire 1 (sin unidades) para conseguir una llama reductora. Con la llama encendida se introducen el resto de los parámetros al equipo. Una vez configurado, se procedió a medir dos muestras AA1 (0.5M) y AA2(0.05M) preparadas a partir de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , suponiendo  $x=5$ , a diferentes longitudes de onda y anchos de ranura.

De todas las combinaciones longitud de onda(nm)/ancho de ranura(nm) que se probaron, 318.4/0.7, 306.6/0.2, 306/0.2, 305.6/0.2, 437.9/0.2, 438.5/0.2, 370.7/0.2, 390.2/0.2 y 320.2/0.2, con la que se obtuvo una señal más intensa fue con la primera, 318.4/0.7.

Así pues, los parámetros óptimos que se determinaron son:

Tabla 1. Parámetros seleccionados para la absorción atómica.

Parámetros AA	
Longitud de onda	318,4 nm
Achura de ranura (Slit Width)	0,7 nm
Intensidad de lámpara	20 mA
Tiempo de integración	1 s
Réplicas	3
Calibración	NONLIN
Read Delay	1 s
Tipo llama	reductora
Caudal acetileno	3
Caudal aire	1

También se observó que al añadir una sal alcalina como el KCl a las muestras que se estaban midiendo, el valor de la absorbancia para la muestra AA1 ( $1.031 \pm 0.013$ ) era casi el doble del valor sin añadir la sal ( $0.552 \pm 0.07$ ). En este caso se añadió KCl en un 0.37% (w/v). Este fenómeno también ha sido observado por otros autores que recomiendan que se añada un 0.1% (w/v) de KCl para controlar los efectos de la ionización en la llama y para obtener lecturas de mayor intensidad y estabilidad (Smith, 2011).

No obstante, antes de realizar la curva de calibrado debe realizarse un estudio en el que se optimice la cantidad de sal a añadir.

### 5.1.2 Valoración potenciométrica

Esta técnica se fundamenta en reacciones de oxidación-reducción entre el analito y el reactivo. La curva de valoración es la representación gráfica de la variación del potencial de la disolución que contiene el analito en función del volumen de valorante añadido. Durante gran parte de la valoración, el potencial no varía prácticamente. Pero en la región del punto de equivalencia, el cambio es muy acusado debido a que las especies químicas del analito han sido totalmente oxidadas o reducidas por el valorante (Seva, 2011).

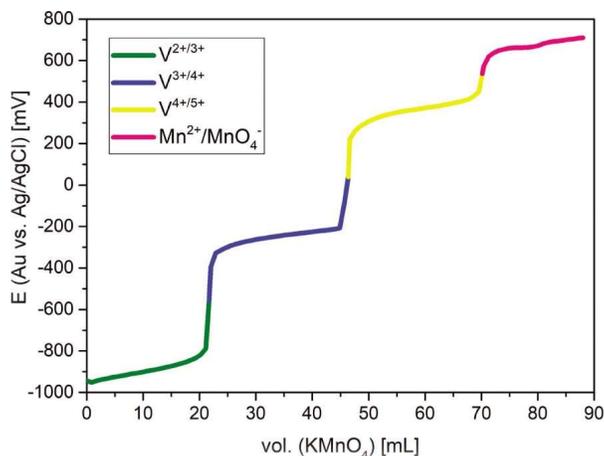
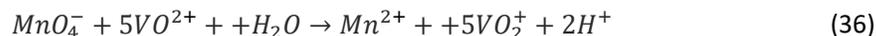


Figura 25. Valoración potenciométrica de una disolución de 1.6 M de vanadio con 0.2M de KMnO<sub>4</sub> partiendo de iones V<sup>2+</sup>. (Geiser, Natter, Hempelmann, Morgenstern, & Hegetschweiler, 2019)

Para determinar la concentración total de vanadio se debe partir de una disolución compuesta únicamente por iones V<sup>3+</sup>, por ejemplo en el anolito cuando la batería está descargada (SoC=0%) ,o por iones VO<sup>2+</sup> (V<sup>IV</sup>), como en el catolito a SoC=0% o en la disolución madre (VOSO<sub>4</sub> 1.6M) a partir de la que se sintetiza el electrolito V<sup>3.5+</sup>.

A una alícuota de cualquiera de estas disoluciones se le introduce un electrodo indicador fabricado en platino u oro (WE) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M (RE). En una bureta graduada se introduce KMnO<sub>4</sub> 0.2 M. Mientras se va añadiendo KMnO<sub>4</sub> 0.2 M, se registra el potencial de la disolución y se representa en una gráfica el potencial (E) medido frente al volumen de valorante añadido (V), obteniendo una gráfica parecida a la que se muestra en la Figura 25. Mediante el método de la primera derivada se calcula el volumen de valorante añadido para conseguir el punto final de la valoración (Geiser, Natter, Hempelmann, Morgenstern, & Hegetschweiler, 2019).

Al añadir el valorante a las disoluciones de vanadio, dependiendo del estado de oxidación del que se parta, se darán las siguientes reacciones redox:



Los iones de vanadio se oxidan y el permanganato se reduce. Cuando los iones de vanadio cambian de estado de oxidación, se aprecia en las gráficas de valoración un salto brusco en el potencial, que indica el punto final de la valoración. El volumen que se ha añadido hasta el salto es el volumen del punto final. No obstante, para obtener un valor más preciso se debe utilizar el método de la primera derivada en el que se representa  $\Delta E/\Delta V$  frente al Volumen añadido (V). Cuando se alcanza el punto final, en la gráfica de la primera derivada aparece un pico pronunciado. El volumen asociado al máximo de este pico es el que se cogera como volumen del punto final de la valoración potenciométrica.

Una vez determinado este volumen, se puede calcular la concentración total de vanadio según las siguientes ecuaciones, dependiendo de si se parte de iones trivalentes( 37) de vanadio o tetravalentes(38) (Kausar, 2002):

$$[Vanadio_{total}] = \frac{5 \cdot V_{KMnO_4[V^{III} \rightarrow V^{IV}]} \cdot C_{KMnO_4}}{V_{muestra}} \quad (37)$$

$$[Vanadio_{total}] = \frac{5 \cdot V_{KMnO_4[V^{IV} \rightarrow V^V]} \cdot C_{KMnO_4}}{V_{muestra}} \quad (38)$$

Donde  $V_{KMnO_4[V^{III} \rightarrow V^{IV}]}$  es el volumen de  $KMnO_4$  necesario para oxidar los iones de vanadio trivalentes a iones tetravalentes (volumen del punto final) y  $V_{KMnO_4[V^{IV} \rightarrow V^V]}$  es el volumen necesario para oxidar los iones de vanadio tetravalentes a iones pentavalentes (volumen del punto final).

$C_{KMnO_4}$  es la concentración del  $KMnO_4$  utilizado y  $V_{muestra}$  es el volumen de la alícuota que se está valorando.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ANOLITO

Las especies electroactivas presentes en las baterías de flujo redox de todo vanadio son los iones  $VO_2^{2+}$  y  $VO_2^+$  ( $V^{IV}$  y  $V^V$ ) en el catolito y  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$  en el anolito, normalmente disueltos en  $H_2SO_4$ . Estas disoluciones son altamente coloreadas, los iones de vanadio presentan una fuerte absorción de radiación electromagnética en la zona ultravioleta visible del espectro, por lo que la espectrofotometría UV-VIS es una técnica idónea.

La proporción de especies de vanadio presentes en el anolito se cuantifica mediante la expresión del estado de carga de la batería (SoC) según la ecuación (34). El SoC para el anolito representa el porcentaje de  $V^{2+}$  respecto al vanadio total que hay en este electrolito ( $V^{2+} + V^{3+}$ ).

Para la caracterización del anolito es necesario en primer lugar obtener una curva de calibrado que relacione el SoC con la absorbancia. En este caso, la relación es lineal, ya que como se observa en la Figura 27, los espectros obtenidos a SoC intermedios son combinación lineal de los espectros  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ .

Teniendo en cuenta estas consideraciones, para obtener la recta de calibrado, se preparan varios patrones cada uno con un SoC diferente, pero todos con la misma concentración total de vanadio. Esta no puede ser superior a 0.2 M dado que, para concentraciones mayores, las disoluciones saturan el instrumento tal como se observa en Figura 26. Por tanto, puesto que el electrolito de la batería diseñada contiene 1.6 M de vanadio, no se puede medir directamente, sino que a las alícuotas recogidas del tanque se le tendrán que aplicar un factor de dilución de 1/8.

Los patrones necesarios para construir la recta de calibrado se preparan variando la fracción molar del  $V^{2+}$ (SoC) desde 0 (batería descargada) hasta 1 (batería cargada). Esto se consigue mezclando disoluciones 0.2 M de  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ . Experimentalmente en el laboratorio, la disolución  $V^{3+}$  0.2M se prepara a partir de  $VCl_3$  y la disolución de  $V^{2+}$  se prepara poniendo en un reactor electroquímico (a escala de laboratorio) volúmenes iguales de disolución 0.2 M de  $V^{3+}$  en ambos compartimentos. Realizando la electrolisis se obtiene, en el compartimento positivo del

reactor, una disolución 0.2 M de  $V^{2+}$  y, en el negativo, una disolución 0.2 M de  $VO^{2+}$ , que se desecha o se reserva para realizar otros experimentos.

Una vez preparados los patrones, se mide su absorbancia a tres longitudes de onda (433nm, 600nm y 750 nm), cercanas a los tres puntos isobésticos (485nm, 553nm y 720nm), en los que se cortan todos los espectros (Tang, 2013). Esta operación debe hacerse inmediatamente para evitar que se oxiden por acción de oxígeno del aire.

Representando la absorbancia de los patrones frente al SoC (% $V^{2+}$ ), se obtienen las rectas que indican la proporción de especies electroactivas en el anolito en función de la absorbancia, tal como ilustra la Figura 28. De todas ellas se escoge la que mejor se ajuste a los puntos experimentales (Skylas-Kazacos & Kazacos, 2011).

Las rectas obtenidas al representar la absorbancia del anolito frente al SoC, solo sirven para una determinada concentración total de vanadio. Igualmente, el electrolito soporte debe contener siempre la misma concentración de  $H_2SO_4$ . Si se opta por cambiar la concentración de vanadio o de ácido sulfúrico habrá que elaborar unas nuevas rectas de calibrado .

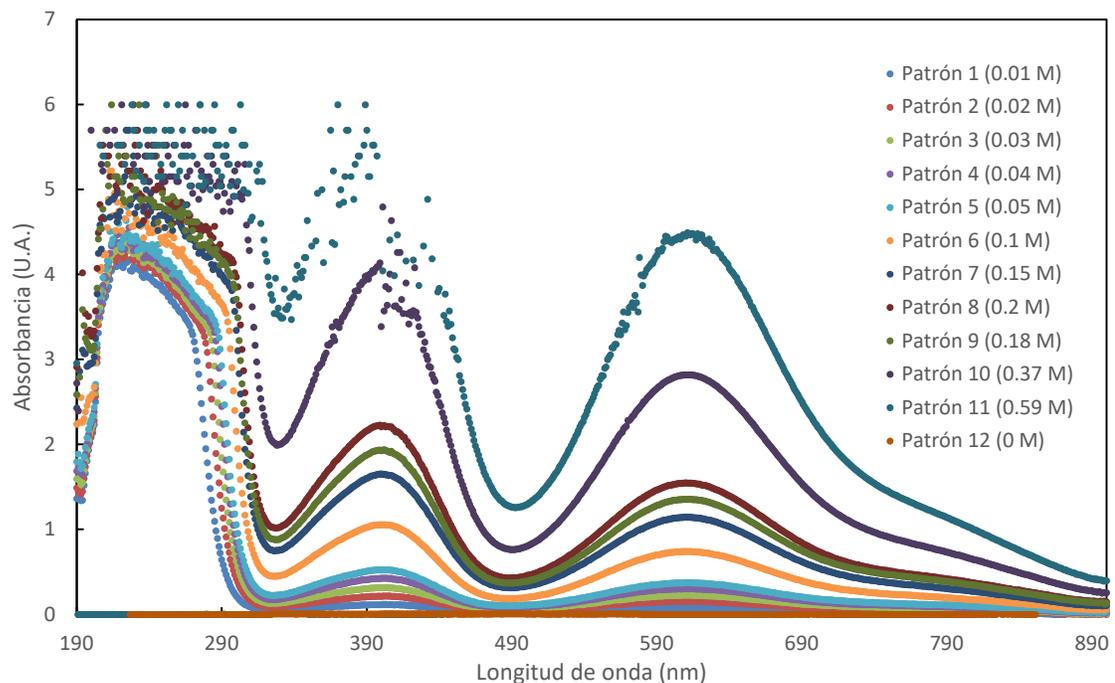


Figura 26. Espectro UV-VIS de  $V^{3+}/3M H_2SO_4$  a diferentes concentraciones de  $V^{3+}$ , preparados a partir de patrones de  $VCl_3$ .

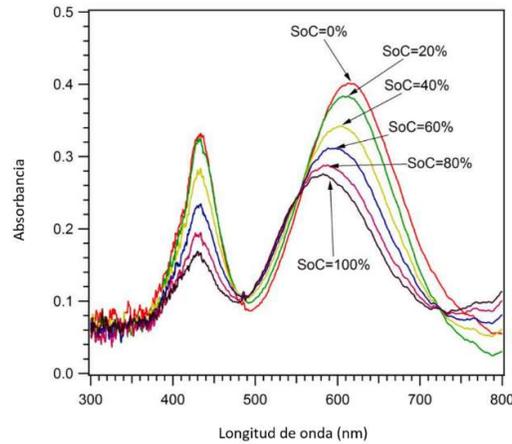


Figura 27. Espectro de un catolito a diferentes SoC, con una concentración total de vanadio 1M y 5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adaptado de (Tang, 2013).

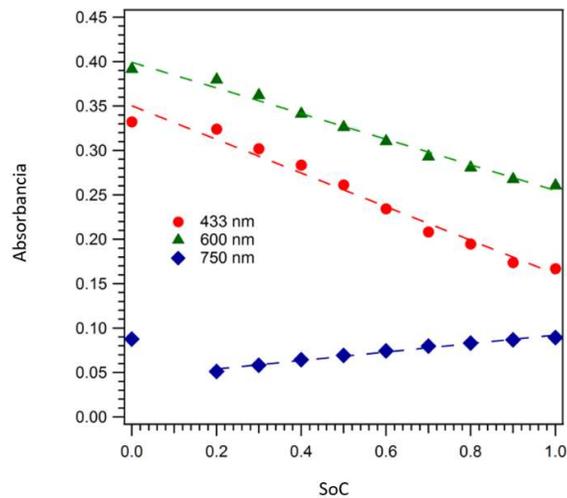


Figura 28. Representación de la absorbancia frente al SoC; concentración total de vanadio 1M y 5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adaptado de (Tang, 2013).

### 5.2.1 Determinación del V<sup>II</sup> presente en el anolito

Como se ha explicado anteriormente, a través de los patrones, se obtiene una recta con la forma genérica:

$$Absorbancia(SoC) = m \cdot SoC_{anolito} + n \quad (39)$$

Donde m y n son la pendiente y la ordenada en el origen de la recta.

El electrolito de la batería, que ha sido preparado a partir de VOSO<sub>4</sub>, debe contener una concentración de vanadio de 1.6 M. Esto se comprueba a partir de la recta de calibrado obtenida por absorción atómica.

Una vez comprobada la concentración exacta de vanadio, se extraen alícuotas de anolito durante el transcurso de la carga y descarga de la batería y se diluyen con ácido sulfúrico 3M hasta 0.2 M, concentración a la que se ha realizado la recta de calibrado. Si la concentración es 1.6M el factor de dilución es 1/8. Una vez diluida la muestra, se introduce en una cubeta de

cuarzo de anchura 1 cm y se mide la absorbancia a 433nm, 600nm o 750nm según la longitud de onda a la que se haya efectuado la recta de calibrado.

Sustituyendo el valor de la absorbancia medida en la recta (39) y despejando el  $SoC_{anolito}$ , se puede obtener la concentración del  $V^{2+}$  en el anolito de la batería en ese instante:

$$[V^{2+}] = SoC_{anolito} \cdot [V]_{total-batería} \quad (40)$$

### 5.2.2 Determinación del $V^{III}$ presente en el anolito

Análogamente, con el mismo valor de  $SoC_{anolito}$ , se calcula la concentración de  $V^{3+}$ :

$$[V^{3+}] = [V]_{total} - [V^{2+}] = [V]_{total-batería} \cdot (1 - SoC_{anolito}) \quad (41)$$

## 5.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATOLITO

Aunque teóricamente el SoC del catolito es igual al del anolito, es interesante controlar este último, ya que con el tiempo algunas especies de vanadio y el agua pueden migrar de un compartimento a otro, produciendo un desequilibrio entre el anolito y el catolito, puesto que las concentraciones cambian. Cuando se detectan discrepancias en el valor del SoC de ambos electrolitos hay que volver a mezclarlos para obtener el electrolito  $V^{3.5+}$  de partida, que se colocará en los tanques, y se efectúa la precarga de la batería. De esta manera la concentración en ambos tanques será la misma.

Para determinar las diferentes especies de vanadio presentes en el catolito se han tenido en cuenta una serie de consideraciones. En primer lugar, el catolito presenta una fuerte coloración que va desde el azul, cuando la batería está descargada ( $SoC=0\%$ ), hasta el amarillo que aparece cuando la batería está totalmente cargada ( $SoC=100\%$ ). Esta fuerte coloración impide que se puedan medir directamente muestras de catolito concentradas, pues se salen de la escala de medida del espectrofotómetro (Skyllas-Kazacos & Kazacos, 2011).

Debido a esto, se midieron en el laboratorio dos muestras de iones  $V^{IV}$ , una a 0.5 M y otra a 0.05 M (Figura 29). Se prepararon a partir de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  97%, suponiendo que la sal estaba penta hidratada ( $x=5$ ).

Los espectros UV-visible de las dos disoluciones anteriores se pueden ver en la Figura 30. Esta figura muestra la saturación del instrumento de medida a concentraciones de, aproximadamente, 0.5M. Así pues, para medir el catolito de la batería, cuya concentración es 1.6M de V, las alícuotas extraídas del tanque positivo tienen que ser diluidas con ácido sulfúrico 3M entre 15 y 20 veces para obtener una concentración total de vanadio de aproximadamente 0.1 M (Choi, y otros, 2017).



Figura 29. Disoluciones 0.5 M y 0.05 M de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ , suponiendo  $x=5$ .

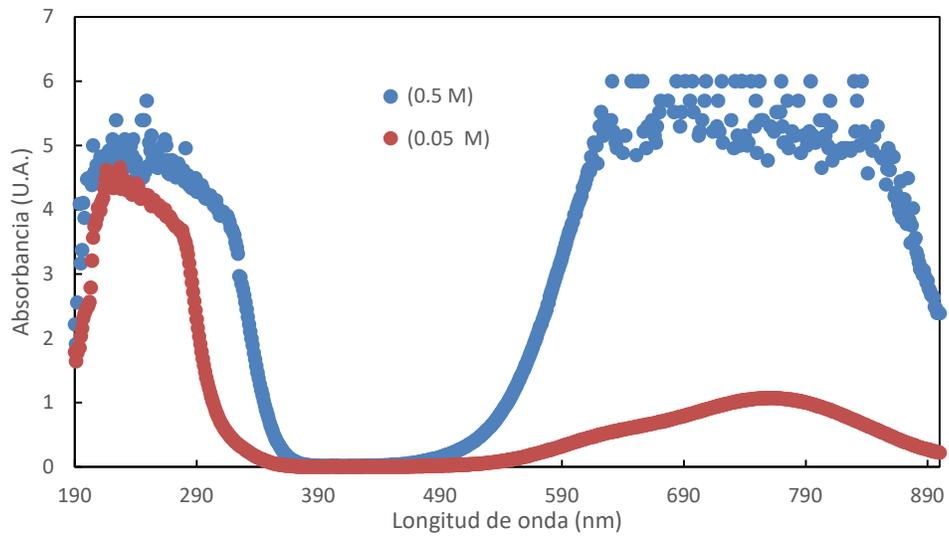


Figura 30. Espectros UV-VIS de las disoluciones 0.5 M (AA1) y 0.05 M (AA2) de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ , suponiendo  $x=5$ .

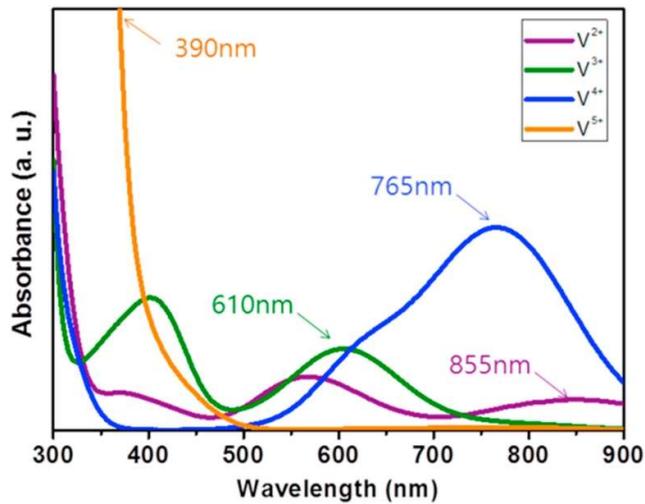


Figura 31. Espectros de las diferentes especies de vanadio (2M vanadio/3M ácido sulfúrico diluido 20 veces con agua destilada)

Por otra parte, como se puede ver en Figura 31, el  $V^V$  no absorbe entre los 500nm y los 900nm mientras que los iones de  $V^{IV}$  absorben fuertemente radiación lumínica a los 765nm. Se podría pensar que en una disolución de  $V^V$  y  $V^{IV}$ , conforme aumenta el % de  $V^{IV}$ , el espectro obtenido variará proporcionalmente, evolucionando desde el que se obtiene con una disolución exclusiva de iones  $V^V$  hasta el obtenido con una disolución formada únicamente por iones  $V^{IV}$ , de tal manera que fueran una combinación lineal entre los espectros de los cationes  $V^V$  y  $V^{IV}$ , tal como sucede con el anolito. Sin embargo, como se observa en la Figura 32, no hay una respuesta lineal del espectro cuando se varía la composición de  $V^V$  y  $V^{IV}$  en el catolito. Es más, la absorbancia a SoC intermedio excede a la de las disoluciones compuestas únicamente por  $V^V$  (SoC=100%) y  $V^{IV}$  (SoC=0%). Esto indica que hay una interacción entre ambas especies, se forma un tercer ion  $V_2O_3^{3+}$ .

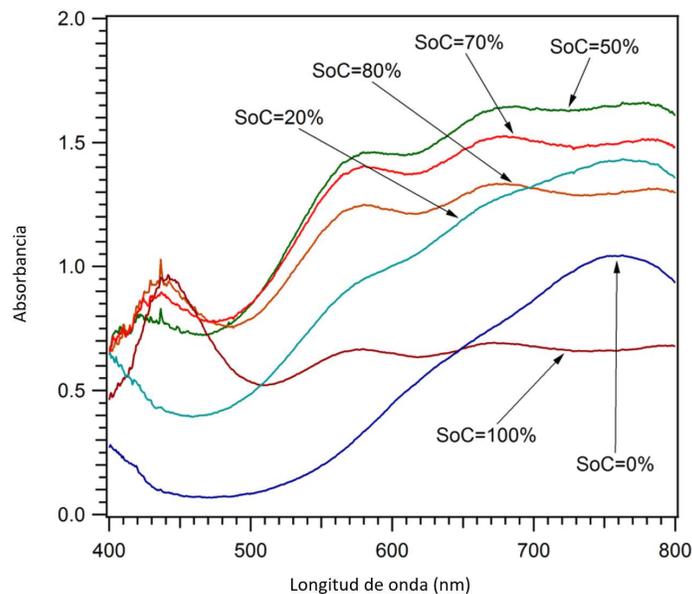


Figura 32. Espectro UV-VIS de una disolución de concentración total de vanadio 1M y 5M de  $H_2SO_4$  a diferentes SoC. Adaptado de (Tang, 2013).

Aunque la relación no sea lineal, se pueden construir curvas que relacionen la absorbancia con el SoC. Para ello, se deben realizar patrones de catolito a diferentes SoC (Figura 33), con una concentración total de vanadio de en torno a 0.1 M y 3M de  $H_2SO_4$ . Los patrones se preparan variando la fracción molar del  $V^V$  (SoC) desde 0 (batería descargada) hasta 1 (batería cargada). Esto se consigue mezclando disoluciones de  $V^V$  y  $V^{IV}$ .

Experimentalmente en el laboratorio, la disolución de  $V^{IV}$  se prepara a partir de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  y se comprueba con la recta de calibrado que la concentración total de vanadio es de alrededor de 0.1M. Para obtener el electrolito  $V^V$ , se llenan los dos compartimentos del reactor electroquímico con la disolución anterior, se efectúa la electrolisis y se extrae el electrolito del compartimento negativo, que estará formado iones de  $V^V$ .

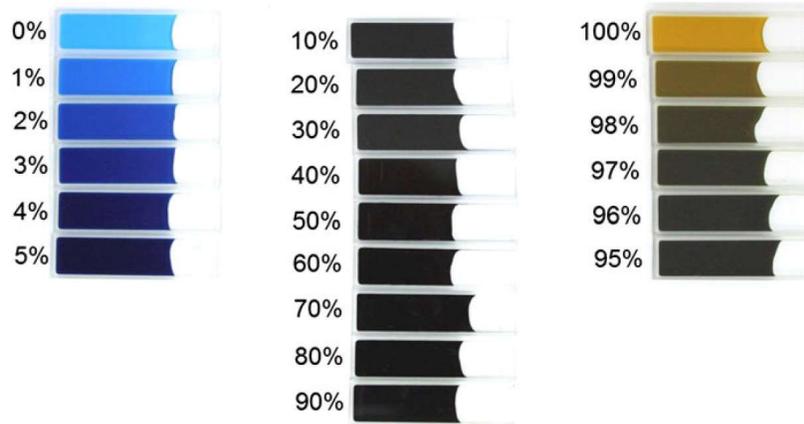


Figura 33. Patrones de catolito V(IV)/V(V) a diferentes estados de carga. (Liu, Xi, Wu, & Zhang, 2012).

Para obtener las curvas de calibrado se mide la absorbancia de los patrones a dos longitudes de onda, 760nm y 520 nm. Los valores medidos se representan en una misma gráfica frente al SoC, obteniéndose dos curvas de calibrado, como se muestra en la Figura 34 (Petchsingh, y otros, 2016) .

Al igual que sucede con el anolito, la curva de calibrado solo es válida para una concentración total de vanadio y una concentración de  $H_2SO_4$  determinadas. Si las concentraciones de las muestras que se midan son diferentes a las de la curva de calibrado, la información obtenida no será correcta, debido a que los espectros del catolito varían fuertemente cuando se modifica la cantidad total de vanadio o la concentración del electrolito soporte (Petchsingh, y otros, 2016).

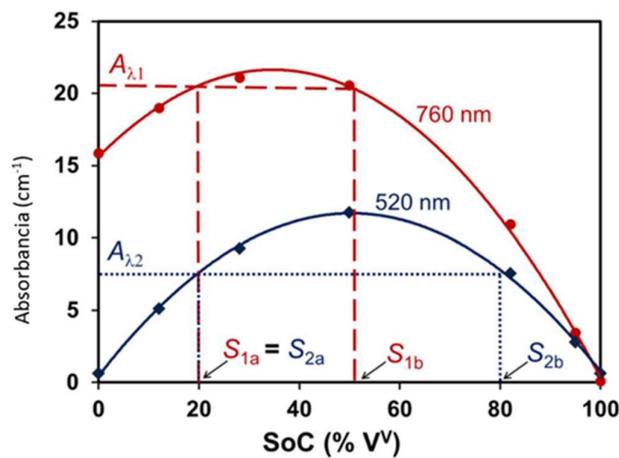


Figura 34. Curvas absorbancia vs SoC a 760nm y 520nm de una disolución de 0.850 M de vanadio y 4M de  $H_2SO_4$ . Adaptado de (Petchsingh, y otros, 2016)

### 5.3.1 Determinación del V<sup>IV</sup> presente en el catolito

Para determinar el SoC del catolito (i.e. porcentaje molar de V<sup>IV</sup>) se toma una muestra de catolito y se diluye con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3M hasta alcanzar la concentración de vanadio a la que se han hecho las curvas de calibrado. Posteriormente, se mide la absorbancia de la muestra diluida a 760nm y 520 nm. A partir de las curvas de calibrado, se obtienen 4 valores posibles de SoC, dos de la curva de 760nm y dos de la de 520nm. Estos 4 valores son debidos a que las curvas de calibrado no son unas rectas, son dos ecuaciones cuadráticas (Figura 34) (Petchsingh, y otros, 2016).

De los cuatro valores posibles de SoC, dos valores serán iguales, cada uno obtenido de una curva distinta. Este será el valor de SoC real. Este procedimiento se muestra de forma esquemática en la Figura 34.

Con el SoC del catolito determinado y la concentración total de vanadio en el electrolito de la batería se puede calcular la concentración de V<sup>IV</sup> de la siguiente forma:

$$[V^{IV}] = [V]_{total-batería} \cdot (1 - SoC_{catolito}) \quad (42)$$

### 5.3.2 Determinación del V<sup>V</sup> presente en el catolito

De la misma forma, a partir del SoC calculado y la concentración total, se obtiene la concentración de V<sup>V</sup>:

$$[V^V] = [V]_{total-batería} \cdot SoC_{anolito} \quad (43)$$

## 5.4 EXPERIMENTOS ADICIONALES

En el laboratorio se realizaron dos experimentos, uno para comprobar el grado de hidratación del vanadil sulfato y el otro experimento para determinar la estabilidad de los iones V<sup>3+</sup>.

### 5.4.1 Caracterización del VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O

El vanadil sulfato del laboratorio está en forma hidratada. Para hacer una estimación de las moléculas de agua que contiene la sal VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, se sometieron muestras de este compuesto a temperaturas superiores a los 100°C durante varios días.

El primer experimento se llevó a cabo a 110°C. Se pesaron en vacío 8 placas Petri, se añadió una cantidad de VOSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O de aproximadamente 10g a cada una y se volvieron a pesar. Las muestras se rotularon y se introdujeron en la estufa en posiciones aleatorias. Se registró la posición de cada muestra en la estufa para colocar siempre cada una en su sitio tras ser pesada. Una vez sacadas de la estufa las muestras se pesaban inmediatamente en una balanza de precisión y se dejaban en un desecador relleno con gel de sílice naranja y sellado con grasa y silicona. Transcurridas una o dos horas, se volvían a pesar y se dejaban de nuevo en la estufa. Para evitar que las muestras se hidrataran con la humedad del aire, se colocaba un vidrio de reloj sobre la placa Petri, para que no entrase la humedad en el trayecto que hay entre la estufa o el desecador y la báscula.

La Figura 35 ilustra la pérdida de peso de las ocho muestras que contenían alrededor de 10 g de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durante su estancia en la estufa a  $110^\circ\text{C}$ . Esta se ha calculado restando al peso de las placas Petri con las muestras, nada más sacarse de la estufa, el peso de la placa Petri en vacío.

La pérdida de masa de las muestras se debe a la evaporación del agua de cristalización que se encuentra dentro de la red cristalina del  $\text{VOSO}_4$ , la cual no está covalentemente enlazada con ninguna molécula ni ión. De forma general, se comprueba que a partir de 250 horas en estufa el peso de las muestras se estabiliza. Por tanto, a  $110^\circ\text{C}$  bastará con 250 horas de estufa para eliminar el agua del vanadil sulfato.

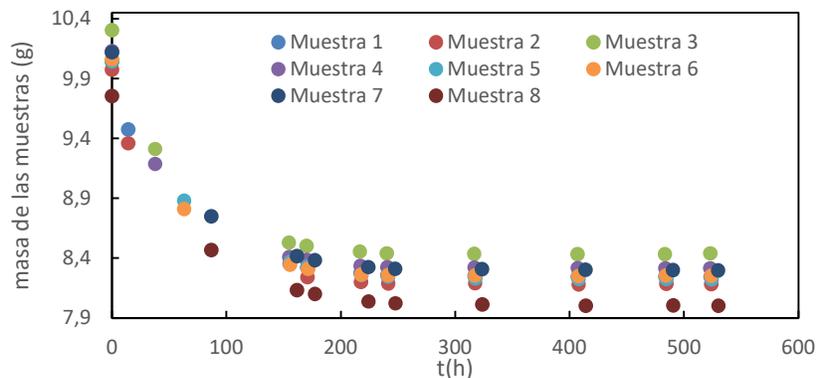


Figura 35. Evolución de la masa (pesada nada más sacada de la estufa) de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  según el tiempo de residencia en estufa a  $110^\circ\text{C}$

La masa de agua perdida se obtiene restando la masa al final del experimento a la masa inicial de cada muestra. Y el grado de hidratación se ha calculado según la ecuación (44).

$$x = \frac{\text{mol de } \text{H}_2\text{O}}{\text{mol de } \text{VOSO}_4 \text{ deshidratado}} = \frac{\left(\frac{\text{Agua perdida (g)}}{18 \text{ (g/mol)}}\right)}{\left(\frac{\text{Masa final (g)}}{163 \text{ (g/mol)}}\right)} \quad (44)$$



Figura 36. Muestra de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  antes del experimento de deshidratación (izquierda) y al finalizar (derecha).

El grado de deshidratación que se ha obtenido en este experimento es de  $1.986 \pm 0.004$ , lejos de su valor habitual  $x=5$ . Por lo que se realizó otro experimento a mayor temperatura,  $150^\circ\text{C}$ .

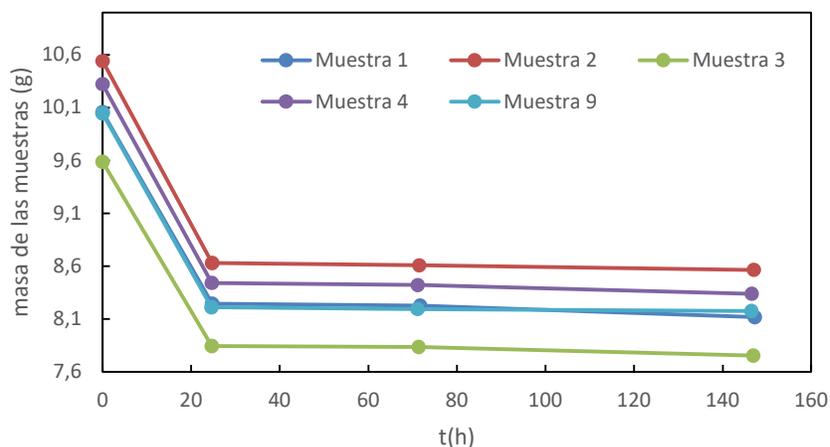


Figura 37. Evolución de la masa (pesada nada más sacada de la estufa) de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  según el tiempo de residencia en estufa a  $150^\circ\text{C}$ .

Como se puede ver en la Figura 37, en ese segundo experimento, tras las primeras 24 horas, el peso de las muestras no varía significativamente.

El grado de deshidratación tampoco varía de forma notable con respecto al obtenido en el experimento a  $110^\circ\text{C}$ . En este segundo experimento, el grado de deshidratación determinado es de  $2.12 \pm 0.02$  (Figura 38), mientras que el fabricante indica que el grado de hidratación está entre 3 y 5, siendo más común encontrarlo con  $x=5$ . Esto puede ser debido a que aunque las moléculas no están enlazadas covalentemente con el vanadil sulfato, pueden estar unidas fuertemente a la red cristalina del  $\text{VOSO}_4$ , por lo que se necesitarían temperaturas muy elevadas para eliminar el agua.

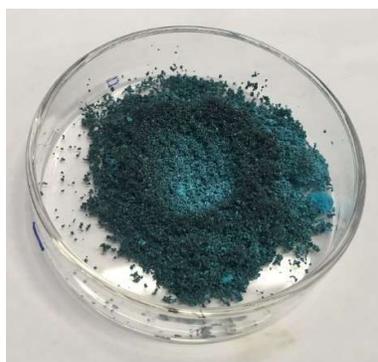


Figura 38. Muestra de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  al finalizar el experimento a  $150^\circ\text{C}$  donde se aprecia una costra de un color más oscuro.

Por este motivo, para determinar el grado de hidratación exacto habrá que acudir a la absorción atómica para, a través de una recta calibrado, averiguar la concentración total de  $\text{VOSO}_4$  en una disolución que se haya preparado disolviendo una masa conocida de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en ácido sulfúrico.

Por último, se realizó un tercer experimento para determinar la rapidez con que las muestras deshidratadas vuelven a absorber humedad mientras están en el desecador.

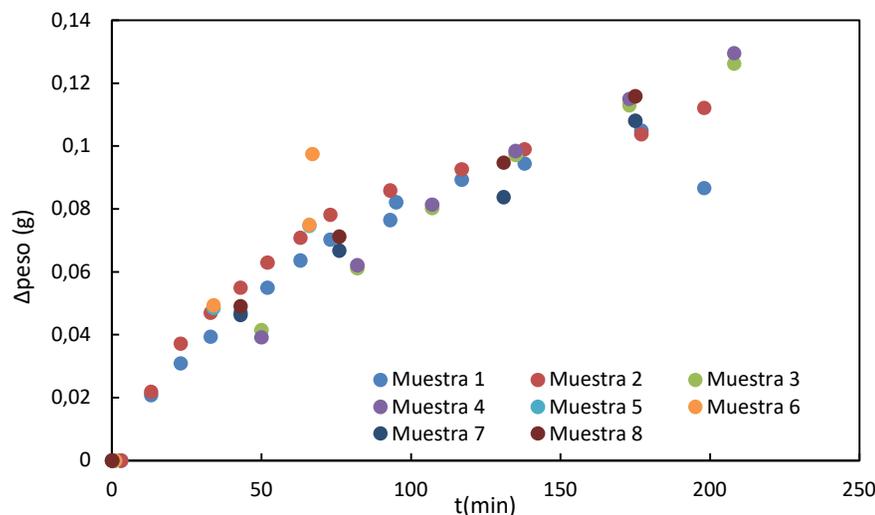


Figura 39. Evolución del peso de las muestras durante su estancia en el desecador.

Como se aprecia en la Figura 39, una vez sacadas las muestras de la estufa e introducidas en el desecador, su peso se incrementa debido a la absorción de agua dentro del desecador. Durante los primeros 60 minutos, el peso de las muestras aumenta rápidamente, hasta 0,1g. Esto muestra que cuando se quiera utilizar el  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  para preparar disoluciones, se debe pesar lo antes posible una vez sacado de la estufa (evitando que esté más tiempo del necesario en el desecador) y que se debe trabajar con una precisión de una sola cifra decimal, ya que el resto de las cifras decimales que ofrece la balanza cambian rápidamente debido a la absorción de agua del ambiente.

#### 5.4.2 Estabilidad del $\text{V}^{3+}$

Dado que en el laboratorio se disponía de  $\text{VCl}_3$ , se prepararon disoluciones de este compuesto a varias concentraciones, para averiguar si hay una relación lineal entre la concentración y la absorbancia y determinar también la cinética de oxidación de los iones  $\text{V}^{3+}$  por el oxígeno atmosférico.

Se prepararon 13 patrones:

Tabla 2. Patrones preparados.

Nombre de la muestra	Concentración (mol/L)
Cal III 0	1,03
Cal III 1	0,82
Cal III 2	0,59
Cal III 3	0,38
Cal III 4	0,18
Cal III 5	0,20
Cal III 6	0,15
Cal III 7	0,10
Cal III 8	0,05
Cal III 9	0,04
Cal III 10	0,03
Cal III 11	0,02
Cal III 12	0,01

## Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

Las muestras se prepararon disolviendo la cantidad apropiada de  $VCl_3$  en  $H_2SO_4$  3M. Una vez preparadas, se guardaron en pequeñas botellas de plástico.

Las muestras se midieron en cubetas de cuarzo de un centímetro de anchura. Una cubeta con  $H_2SO_4$  3M se colocó en la referencia del espectrofotómetro y otra cubeta con la muestra, en la zona de medida de muestras. Se comprobó que las concentraciones inferiores o iguales a 0.2M de  $V^{3+}$ , proporcionaban un espectro completo, es decir, el espectrofotómetro no satura en ninguna longitud de onda (Figura 26).

Los patrones se midieron varios días, para comprobar la estabilidad de los iones  $V^{3+}$ . A partir de los datos obtenidos tras medir los patrones de concentración igual o inferior a 0.2 M de  $V^{3+}$ , se construyeron rectas de calibrado a 403 nm y 610nm, es decir, en los picos de absorción del espectro

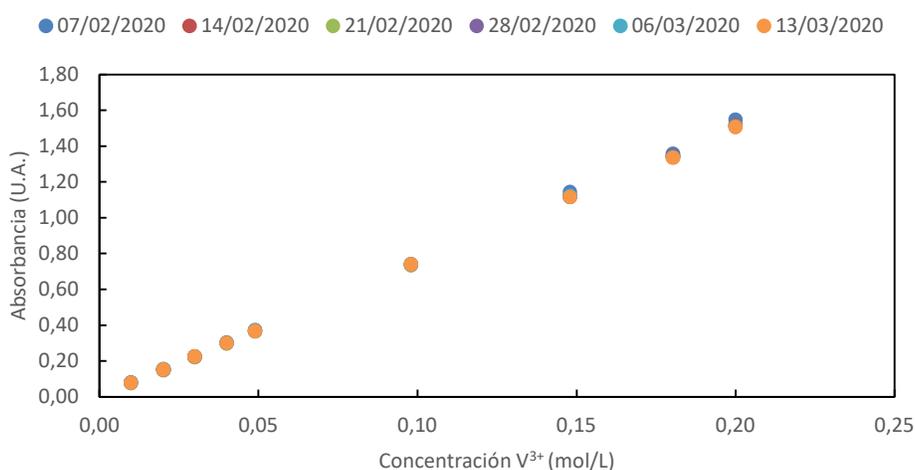


Figura 40. Recta calibrado  $V^{3+}$  a 610nm elaborada a partir de los mismos patrones, medidos en diferentes fechas.

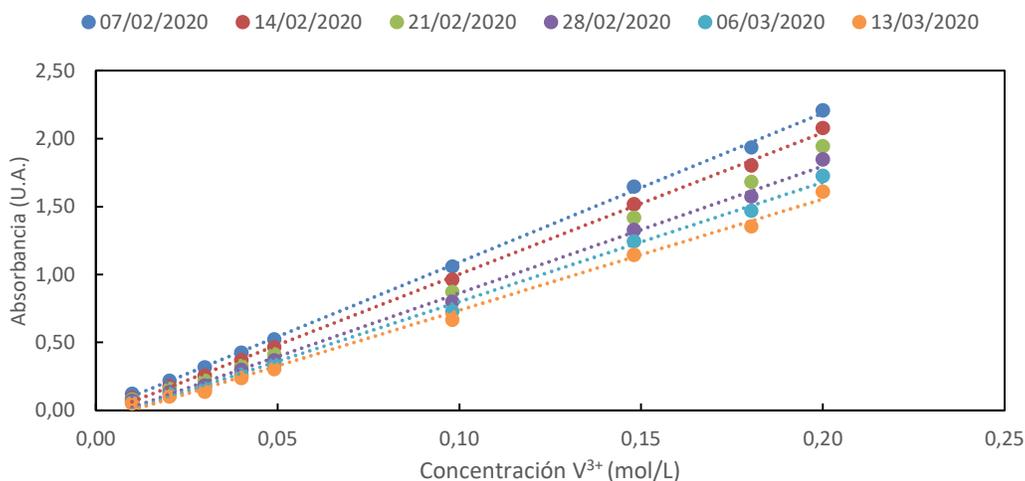


Figura 41. Recta calibrado  $V^{3+}$  a 403nm elaborada a partir de los mismos patrones, medidos en diferentes fechas.

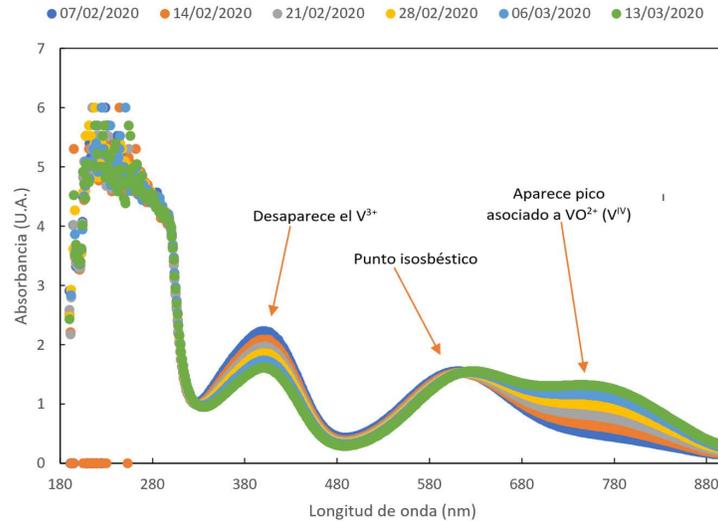


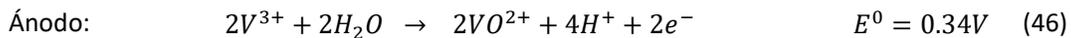
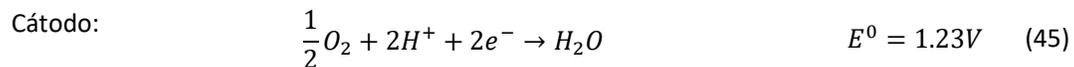
Figura 42. Evolución del espectro UV-Vis de la muestra Cal III 5.

Como se aprecia en la Figura 40, las rectas de calibrado a 610nm no varían significativamente con el transcurso del tiempo. La pendiente de la recta de calibrado es  $7.537 \pm 0.028$ .

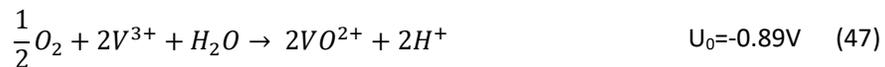
Sin embargo, en las curvas de calibrado a 403nm (Figura 41) sí se aprecia claramente como varían a lo largo del tiempo, disminuyendo el valor de la pendiente desde 10.968 hasta 8.183 tras 35 días en las botellas desde su preparación. Lo que indica que se ha producido algún cambio en estos patrones desde que se prepararon.

A partir de la evolución del espectro de una de las muestras (Figura 42) se puede advertir que el cambio que se ha producido en los patrones es la oxidación de los iones  $V^{3+}$  a iones  $VO^{2+}$  por acción del oxígeno del aire que queda dentro de las botellas que encierran las muestras. Este fenómeno produce una atenuación progresiva de la intensidad de la absorbancia medida a 403 nm. Esto es debido a la desaparición de los iones trivalentes de vanadio y a la aparición del pico característico del  $VO^{2+}$  a 765 nm, que aumenta de intensidad conforme avanza el tiempo. Por este motivo, las rectas de calibrado hechas a 403 nm varían conforme aumenta el tiempo de exposición al oxígeno atmosférico.

Las semirreacciones que tiene lugar son (Pozio & Prosini, 2016):



La reacción total es descrita por la siguiente ecuación química:



A partir de los potenciales estándar de las celdas se advierte que, efectivamente este proceso es espontáneo, ya que  $U^0 = E^0_{\text{ánodo}} - E^0_{\text{cátodo}} < 0$

Con los datos recabados durante este experimento se han calculado las constantes cinéticas de oxidación.

A partir de la ecuación (47), se puede proponer una ecuación cinética de oxidación de los iones trivalentes del tipo:

$$-\frac{d[V^{3+}]}{dt} = r = k \cdot [V^{3+}]^{n1} \cdot [O_2]^{n2} \cdot [H_2O]^{n3} = k' \cdot [V^{3+}]^{n1} \quad (48)$$

Como el agua y el aire ( $O_2$ ) están en exceso, la ecuación de velocidad solo depende del reactivo limitante, los iones trivalentes de vanadio. Se obtiene una ecuación de pseudo orden  $n1$  donde el resto de parámetros quedan englobados en la nueva constante  $k'$ .

Como se puede ver en la Figura 43, ninguna serie presenta al final del estudio una conversión superior al 0.65, por lo que no se puede utilizar el método integral para determinar la cinética de esta reacción de oxidación. En su lugar se utiliza el método de las velocidades iniciales de reacción. Teniendo en cuenta la ecuación (48), se puede obtener una expresión linealizada del modelo de las velocidades iniciales:

$$\log(r_0) = \log(k') + n1 \cdot \log([V^{3+}]_0) \quad (49)$$

Donde  $r_0$ , es la velocidad de reacción inicial,  $k'$ , es la constante cinética aparente,  $n1$  es orden parcial del  $V^{3+}$  y  $[V^{3+}]_0$ , es la concentración inicial de iones trivalentes de vanadio en los patrones.

Con la recta de calibrado construida a 610nm, no se puede determinar la concentración de  $V^{3+}$  en cada instante, ya que no varía con el tiempo, es decir, no tiene en cuenta el efecto de la oxidación de estos iones (punto isobéptico). Para calcular la concentración de  $V^{3+}$  en la disolución se emplea la recta de calibrado obtenida el primer día a 403nm (50). Esta recta se elaboró nada más preparar los patrones (no había oxidación) y solo tiene en cuenta los iones de  $V^{3+}$ .

$$Absorbancia = 10.968 \cdot [V^{3+}] - 0.0056 \quad (50)$$

A partir de los valores de absorbancia de las muestras medidas en distintos días, se calcula la concentración de cinco de los patrones y se representa en una gráfica el grado de conversión ( $X_A$ ) frente al tiempo (Figura 43).

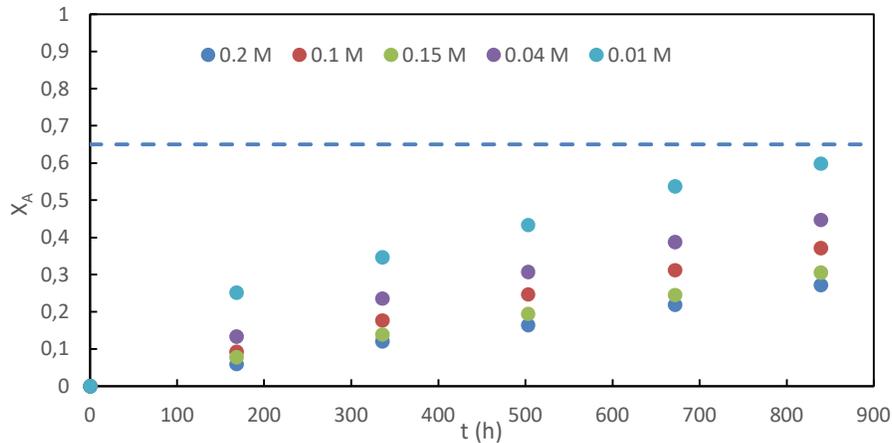


Figura 43. Variación del grado de conversión de la reacción de oxidación en cinco patrones de diferente concentración con el tiempo.

Al representar el logaritmo de la velocidad inicial ( $\log(r_0)$ ) frente al logaritmo de la concentración inicial de cada patrón ( $\log([V^{3+}]_0)$ ), Figura 44, se observa una relación lineal, que indica que las suposiciones y modelo utilizados son correctos.

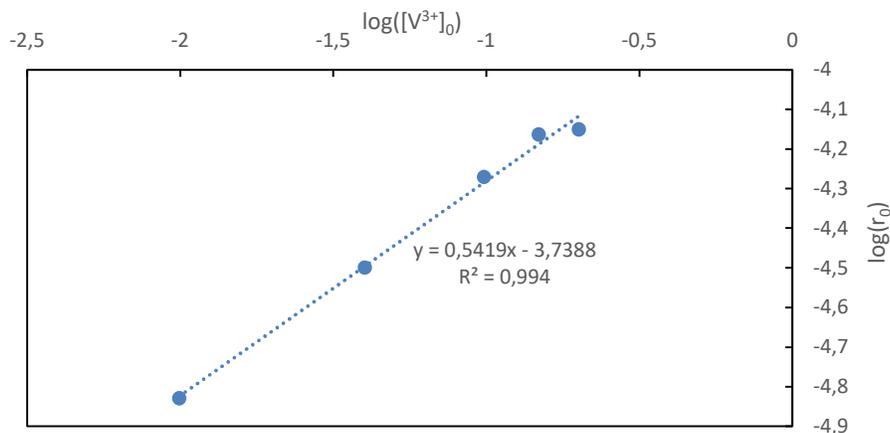


Figura 44. Representación de el logaritmo de la velocidad inicial ( $\log(r_0)$ ) frente a la concentración inicial de cada patrón ( $[V^{3+}]_0$ ), para obtener la constante cinética y el orden parcial de reacción.

La constante  $k'$  se puede hallar de la siguiente manera:

$$k' = 10^{\text{ordena en el origen}} \quad (51)$$

El orden parcial con respecto a los iones trivalentes de vanadio,  $n_1$ , se obtiene directamente de la pendiente de la Figura 44 (ecuación (48)). Su valor es de 0.54.

Utilizando la ecuación (51), se obtiene el coeficiente cinético aparente de esta reacción de oxidación, cuyo valor es  $k' = 1.82 \cdot 10^{-4} \frac{M^{0.46}}{h}$ .

Con este experimento se pone de manifiesto que no solo el  $V^{2+}$  del anolito se oxida con el  $O_2$  atmosférico, también lo hace el  $V^{3+}$ . Por tanto, la purga del tanque de almacenamiento del anolito debe hacerse con  $N_2$  para que desplace el aire del interior y no se dé la oxidación, evitando de esta manera pérdidas de eficiencia de la batería por estas reacciones parasitas.

Cuando la batería está totalmente descargada el anolito está compuesto exclusivamente por iones  $V^{3+}$ , por lo que, aun estando descargada la batería, es necesario que la purga de  $N_2$  siga activa. De no ser así, tras largos periodos de tiempo el anolito puede ser completamente oxidado, teniendo que regenerar este electrolito. Lo que conlleva un gasto adicional de energía y el desecho de parte de este electrolito.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo son:

- Se ha conseguido cumplir el objetivo principal de este TFG, que es el diseño de una plataforma de baterías de flujo redox de todo vanadio (4W) a escala de laboratorio para investigación.
- Se han dimensionado y posteriormente se han seleccionado de catálogo los principales elementos de una batería de flujo: celda electroquímica, depósitos de almacenamiento, sistemas de bombeo y canalizaciones.
- La batería diseñada posee un área de electrodo de  $25\text{cm}^2$ , proporciona un potencia de 4W, puede operar a una densidad de corriente máxima de  $130\text{ mA/cm}^2$ , que para este sistema son 3.25 A, ofrece un voltaje de celda de 1.3V, tiene una capacidad de 2.92 A.h y tiene una duración máxima de 0.9 horas. Aunque estas dos últimas características pueden ampliarse ya que se ha dejado un cierto margen en la capacidad de los tanques de almacenamiento.
- Esta batería se ha diseñado de tal manera que sus características no difieran demasiado de las utilizadas por otros investigadores para que los resultados obtenidos puedan ser comparables.
- Se ha especificado como se interconectan los diferentes elementos de la batería y la disposición en espacio del laboratorio reservado a ella.
- Se han descrito todos los procedimientos experimentales para poner en marcha la batería: producción del electrolito mediante electrolisis de  $\text{VOSO}_4$ , modo de operar la batería una vez montada, determinación de la concentración de vanadio total por espectroscopia de absorción atómica y la cuantificación de las diferentes especies de vanadio mediante espectrofotometría UV-visible, a partir de las cuales se puede determinar el estado de carga de la batería(SoC).
- En los experimentos adicionales que se realizaron en el laboratorio, se ha llegado a la conclusión de que los iones de  $\text{V}^{3+}$  se oxidan en contacto con el oxígeno del aire por lo que el tanque del anolito tendrá que estar purgado continuamente con  $\text{N}_2$ , incluso cuando la batería esté descargada. Tras el estudio, se ha concluido que el orden parcial con respecto a los iones trivalentes de vanadio en esta reacción de oxidación es de 0.54 y la constante cinética aparente es  $k' = 1.82 \cdot 10^{-4} \frac{\text{M}^{0.46}}{\text{h}}$ .
- En el experimento de deshidratación del  $\text{VOSO}_4$ , no se llegaron a resultados concluyentes, ya que el grado de deshidratación que se obtuvo (en torno a 2), era inferior a los valores indicados por el fabricante (3-5), por lo que se tendrá que determinar exactamente por espectroscopia de absorción atómica.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Advanced Sensor Technologies, I. U. (9 de 12 de 2015). *HDPE Chemical Compatibility & Resistance Chart*. Recuperado el 24 de 05 de 2020, de Advanced Sensor Technologies, Inc. U.S.A:  
[https://www.astisensor.com/HDPE\\_Chemical\\_Compatibility\\_Resistance\\_Chart.pdf](https://www.astisensor.com/HDPE_Chemical_Compatibility_Resistance_Chart.pdf)
- Agarwal, H., Florian, J., Goldsmith, B. R., & Singh, N. (2019). V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> Redox Kinetics on Glassy Carbon in Acidic Electrolytes for Vanadium Redox Flow Batteries. *ACS Energy Letters*, 4(10), 2368-2377.
- Alotto, P., Guarnieri, M., & Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 325-335.
- Blanc, C., & Rufer, A. (2010). Understanding the vanadium redox flow batteries. En J. Nathwani, & A. Ng (Edits.), *Paths to Sustainable Energy* (págs. 333-358). Shanghai: InTech.
- C. Zhang, T. Z. (2015). Effects of operating temperature on the performance of vanadium redox flow batteries. *Applied energy*, 155, 349-353.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., & Ding, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in natural science*, 19(3), 291-312.
- Chen, Y. S., Ho, S. Y., Chou, H. W., & Wei, H. J. (2018). Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 390, 168-175.
- Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S., Jung, H.-Y., . . . Kim, H.-T. (2017). A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 263-274.
- Cole-Parmer. (26 de 05 de 2020). *Cole-Parmer: Masterflex Fitting, HDPE, Straight, Hose Barb Union, 1/8"ID ;10/PK*. Obtenido de Cole-Parmer:  
<https://www.coleparmer.com/i/masterflex-fitting-hdpe-straight-hose-barb-union-1-8-id-10-pk/4062253?pubid=SI>
- Darwin Microfluidics. (22 de 05 de 2020). *Darwin Microfluidics*. Obtenido de Darwin Microfluidics: <https://darwin-microfluidics.com/products/reglo-icc-independent-channel-control-pump?variant=30298631634989>
- Dassisti, M., Cozzolino, G., Chimienti, M., Rizzuti, A., Mastrorilli, P., & L'Abbate, P. (2016). Sustainability of vanadium redox-flow batteries: Benchmarking electrolyte synthesis procedures. *international journal of hydrogen energy*, 41(37), 16477-16488.

- De Leon, C. P., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A., & Walsh, F. C. (2006). Redox flow cells for energy conversion. *Journal of power sources*, 160(1), 716-732.
- deltalab. (24/05 de 2020). *Deltalab*. Obtenido de <http://www.deltalab.es/producto/botellas-cilindricas-con-tapon-de-estrella-boca-ancha/>
- Drifton. (24 de 05 de 2020). *Tubo Pharmed Ismaprene (7.5 m): Drifton*. Obtenido de Drifton: <https://drifton.es/tienda-online/18-tubos-de-bombas-baacutesicos/803-tubo-pharmed-ismaprene-75-m/>
- Energy Information Administration. (2019). *Energy Information Administration: The United States uses a mix of energy sources*. Recuperado el 06 de 2020, de Energy Information Administration: <https://www.eia.gov/energyexplained/us-energy-facts/>
- Enérgya-VM. (2020). *Enérgya-VM: La pila de hidrógeno: ¿Es el hidrógeno el combustible del futuro?* Obtenido de Enérgya-VM: <https://www.energyvm.es/la-pila-de-hidrogeno-es-el-hidrogeno-el-combustible-del-futuro/>
- Fuel Cell Store . (06 de 2020). *Fuel Cell Store :Nafion™ 115*. Obtenido de Fuel Cell Store : <https://www.fuelcellstore.com/nafion-115?search=nafion%20115>
- Fuel Cell Store. (15 de 05 de 2020). *Fuel Cell Store: Flow Battery Hardware*. Obtenido de Fuel Cell Store: <https://www.fuelcellstore.com/flow-battery-hardware-test-cell>
- Geiser, J., Natter, H., Hempelmann, R., Morgenstern, B., & Hegetschweiler, K. (2019). Photometrical Determination of the State-of-Charge in Vanadium Redox Flow Batteries Part I: In Combination with Potentiometric Titration. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(12), 1683-1694.
- Giner Sanz, J. J., Ortega Navarro, E. M., & Pérez Herranz, V. (2017). Modelado semiempírico de una monocelda de una pila de combustible comercial de tipo PEM de 300 W. doi:10.4995/Thesis/10251/90421
- Heo, J., Han, J.-Y., Kim, S., Yuk, S., Choi, C., Kim, R., . . . Kim, H.-T. (2019). Catalytic production of impurity-free V 3.5+ electrolyte for vanadium redox flow batteries. *Nature communications*, 10(1), 1-9.
- Hung, Y., Bu, Y., Kubin, J., & Weinman, D. (2017). Effects of current scan rate on the polarization curve of vanadium redox flow batteries. *2017 International Energy and Sustainability Conference (IESC)* (págs. 1-4). IEEE.
- Inkbird Tech. Co., Ltd. (27 de 05 de 2020). *Inkbird Tech. :ITC-306T* . Obtenido de Inkbird Tech. Co., Ltd: <https://www.ink-bird.com/products-temperature-controller-itc306t.html>
- International Chemistry Co., LTD. (29 de 05 de 2020). *International Chemistry Co., LTD.: BOOSTER - High Current Applications*. Obtenido de International Chemistry Co., LTD.: <https://www.autolabj.com/construction.files/20a.htm>
- International Energy Agency. (2019). *International Energy Agency: World Energy Outlook*. Obtenido de International Energy Agency: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>

- Ismatec. (25 de 07 de 2006). *Chemical Resistance Properties of Tubing: Ismatec*. Recuperado el 24 de 05 de 2020, de Ismatec: <http://www.ismatec.com/images/pdf/tubing/ChemicalResistance.pdf>
- Ismatec. (25 de 05 de 2020). *Ismatec: Tygon® ST R-3607*. Obtenido de Ismatec: [http://www.ismatec.com/int\\_e/tubing/misc/e\\_tygon\\_st.htm](http://www.ismatec.com/int_e/tubing/misc/e_tygon_st.htm)
- Ismatec. (22 de 05 de 2020). *Ismatec® Reglo Peristaltic Pumps*. Obtenido de Ismatec: [http://www.ismatec.com/download/documents/4189\\_Ismatec\\_Reglo\\_SS.pdf](http://www.ismatec.com/download/documents/4189_Ismatec_Reglo_SS.pdf)
- Ismatec. (24 de 05 de 2020). *Standard Tubing Pharmed: Ismatec*. Obtenido de Ismatec: [http://www.ismatec.com/int\\_e/tubing/0\\_standard\\_tubing/pharmed.htm#](http://www.ismatec.com/int_e/tubing/0_standard_tubing/pharmed.htm#)
- Jiang, B., Wu, L., Yu, L., Qiu, X., & Xi, J. (2016). A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, *510*, 18-26.
- Jingyu Xia, S. X. (2016). Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—Part 2: Cell research. *Electrochimica Acta*, *191*, 695-704.
- Kausar, N. (2002). Studies of V (IV) and V (V) species in vanadium cell electrolyte. University of New South Wales.
- Kim, S., Thomsen, E., b, G. X., Nie, Z., Bao, J., Recknagle, K., & Wang, W. (2013). 1 kW/1 kWh advanced vanadium redox flow battery utilizing mixed acid. *Journal of Power Sources*, *237*, 300-309.
- Latha, T. J., & Jayanti, S. (2014). Ex-situ experimental studies on serpentine flow field design for redox flow battery systems. *Journal of Power Sources*, *248*, 140-146.
- Leung, P. K., Li, X., Ponce de León, C., Berlouis, L., Low, C. T., & Walsh, F. C. (2012). Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, *2*, 10125-10156.
- Li, X., Zhang, a. H., Mai, Z., Zhanga, H., & Vankelecom, I. (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy Environ. Sci*, *4*, 1147.
- Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., & Vankelecom, I. (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy & Environmental Science*, *4*(4), 1147-1160.
- Liu, H. X. (2011). Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery. *Electrochimica Acta*, *56*(24), 8783-8790.
- Liu, L., Xi, J., Wu, Z., & Zhang, W. (2012). State of charge monitoring for vanadium redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, *42*(12), 1025-1031.
- Liu, Y., Goulet, M.-A., Tong, L., Liu, Y., Ji, Y., Wu, L., . . . Xu, T. (2019). A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical. *Chem*, *5*(7), 1861-1870.
- Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. (2019). Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, *25*, 100844.
- Metrohm. (26 de 05 de 2020). *Metrohm: Amplificador de corriente de 20 A* . Obtenido de Metrohm: <https://www.metrohm.com/es-es/productos/Booster20A>

- Metrohm. (26 de 05 de 2020). *Metrohm: Autolab PGSTAT302N*. Obtenido de Metrohm: <https://www.metrohm.com/es-es/products-overview/electrochemistry/autolab-modular-line/AUT302NS>
- Navarro, R., Guzman, J., Saucedo, I., Revilla, J., & Guibal, E. (2007). Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes. *Waste Management*, 27(3), 425-438.
- Ngamsai, K., & Arpornwichanop, A. (2014). Study on mechanism and kinetic of air oxidation of V (II) in electrolyte reservoir of a vanadium redox flow battery. *Energy Procedia*, 61, 1642-1645.
- Ngamsai, K., & Arpornwichanop, A. (2015). Investigating the air oxidation of V (II) ions in a vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 295, 292-298.
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C., & Skyllas-Kazacos, M. (2013). Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101, 27-40.
- Petchsingh, C., Quill, N., Joyce, J., Ni Eidhin, D., Oboroceanu, D., Lenihan, C., . . . Buckley, N. (2016). Spectroscopic measurement of state of charge in vanadium flow batteries with an analytical model of VIV-VV absorbance. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1), A5068-A5083.
- Pozio, A., & Prosini, P. P. (2016). Impact of Air Oxygen Presence on the Stability of the V<sup>3+</sup> Ions in the Vanadium Redox Flow Batteries. *ENEA*.
- Q. Xu, T. Z. (2014). Performance of a vanadium redox flow battery with and without flow fields. *Electrochimica Acta*, 142, 61-67.
- Red Eléctrica de España. (19 de 12 de 2019). *Red Eléctrica de España: España cierra 2019 con un 10 % más de potencia instalada de generación renovable*. Obtenido de Red Eléctrica de España: <https://www.ree.es/es/sala-de-prensa/actualidad/notas-de-prensa/2019/12/espana-cierra-2019-con-un-10-mas-de-potencia-instalada-de-generacion-renovable>
- Roznyatovskaya, N., Noack, J., Mild, H., Fühl, M., & ., P. F. (2019). Vanadium Electrolyte for All-Vanadium Redox-Flow Batteries: The Effect of the Counter Ion. *Batteries*, 5(1), 13.
- S. Kumar, S. J. (2016). Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow. *Journal of Power Sources*, 307, 782-787.
- Scarazzato, T., Espinosa, D. C., & Pérez-Herranz, V. (2017). Treatment of a cyanide-free copper electroplating solution by electrodialysis: study of ion transport and evaluation of water and inputs recovery.
- Seva, N. C. (2011). *Universidad de Murcia: EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN*. Obtenido de Universidad de Murcia: <https://www.um.es/documents/4874468/11830096/tema-8.pdf/eee4b9f8-898f-4f94-bed3-315fafa02d87>
- Shigematsu, T. (2011). Redox flow battery for energy storage. *SEI technical review*, 73(7), 13.

- Skyllas-Kazacos, M., & Kazacos, M. (2011). State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources*, 196(20), 8822-8827.
- Skyllas-Kazacos, M., Cao, L., Kazacos, M., Kausar, N., & Mousa, A. (2016). Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery—a review. *ChemSusChem*, 9(13), 1521-1543.
- Smith, S. (2011). *PerkinElmer, Inc: Analysis of Vanadium, Nickel, Sodium, and Iron in Fuel Oils using Flame Atomic Absorption Spectrophotometry*. Obtenido de PerkinElmer, Inc: [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP\\_PinAAcleMetalsinFuelOils.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_PinAAcleMetalsinFuelOils.pdf)
- Sorinas, M. (2003). Estudio de alternativas en el reciclaje de baterías de plomo fuera de uso.
- Sukkar, T., & Skyllas-Kazacos, M. (2003). Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222(1-2), 235-247.
- Sun, B., & Skyllas-Kazacos, M. (1992). Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. *Electrochimica Acta*, 37(13), 2459-2465.
- Sun, B., & Skyllas-Kazacos, M. (1992). Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment. *Electrochimica acta*, 37(7), 1253-1260.
- Tang, Z. (2013). Characterization techniques and electrolyte separator performance investigation for all vanadium redox flow battery.
- Technologies and Applications for Smart Charging of Electric and Plug-in Hybrid Vehicles. (2017). En O. Veneri (Ed.), *Technologies and Applications for Smart Charging of Electric and Plug-in Hybrid Vehicles* (pág. 161). Springer.
- UniEnergy Technologies. (2020). *UniEnergy Technologies: REFLEX FLOW BATTERY PRELIMINARY DATA SHEET*. Obtenido de UniEnergy Technologies.: [http://www.uettechnologies.com/images/UET\\_ReFlex\\_Preliminary\\_Datasheet\\_v4.6.pdf](http://www.uettechnologies.com/images/UET_ReFlex_Preliminary_Datasheet_v4.6.pdf)
- UniEnergy Technologies. (2020). *UniEnergy Technologies: ReFlex™*. Obtenido de UniEnergy Technologies.: <http://www.uettechnologies.com/products/reflex>
- Wang, K., Zhang, Y., Liu, L., Xi, J., Wu, Z., & Qiu, X. (2018). Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 3: The effects of total vanadium concentration and sulfuric acid concentration. *Electrochimica Acta*, 259, 11-19.
- Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., & Liu, Q. (2011). Redox flow batteries: a review. *Journal of applied electrochemistry*, 41(10), 1137.
- Xie, W., Darling, R. M., & Perry, M. L. (2016). Processing and pretreatment effects on vanadium transport in nafion membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(1), A5084-A5089.

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio  
para investigación

---

# PRESUPUESTO

## **CAPÍTULO 1. PRESUPUESTO**

En este capítulo se detallan el presupuesto necesario para implementar la plataforma experimental de baterías de flujo redox de todo vanadio de 4W que se ha diseñado y el presupuesto del trabajo de diseño de esta plataforma, es decir, el coste de la etapa de diseño objeto de este Trabajo Final de Grado.

Para elaborar los presupuestos de ambos proyectos se han presupuestado los materiales utilizados, la maquinaria e instrumentos y la mano de obra necesaria durante la realización. A partir de estos elementos se ha calculado el presupuesto de ejecución material (PEM), el presupuesto de ejecución por contrata (PEC) y finalmente el presupuesto base de licitación.

Consideraciones:

- Los precios no incluyen IVA (21%), ya que este se tiene en cuenta en el presupuesto de ejecución por contrata (PEC).
- La limpieza, climatización, consumo de electricidad en el laboratorio, etc, se incluyen en los gastos generales.
- En los objetos que no han sido adquiridos concretamente para este proyecto, no se considerará el precio completo de compra si no que se calculará la amortización de los mismos considerando una vida útil de 10 años y que cada año tiene 250 días laborables y cada día tiene 8 horas laborables.
- El beneficio industrial es nulo, ya que se trata de un trabajo académico.

Los códigos utilizados para identificar los diferentes elementos del presupuesto se resumen en la siguiente tabla.

Código	Descripción
MO	Mano de obra
MT	Materiales
MA	Maquinaria e instrumentación

### **1.1 PRESUPUESTO DE ELABORACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE GRADO**

En este presupuesto están incluidos los diferentes experimentos que se realizaron en el laboratorio, además del trabajo empleado en el diseño completo de la batería.

### 1.1.1 Cuadro de precios mano de obra

En la Tabla 3 se detalla el precio de la mano de obra necesaria para la realización del Trabajo.

Para calcular el coste de la mano de obra se han tenido en cuenta las "RECOMENDACIONES EN LA ELABORACIÓN DE PRESUPUESTOS EN ACTIVIDADES DE I+D+I REVISIÓN 2018" de la Universitat Politècnica de Valencia.

Tabla 3. Presupuesto mano de obra del proyecto.

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (h)	Subtotal (€)	
MO1	h	Graduado en Ingeniería Química	12,16	300	3648	
MO2	h	Tutor del TFG	40	10	400	
MO3	h	Cotutor del TFG	23,8	30	714	
<b>Precio Total Mano de Obra</b>						<b>4762</b>

**TOTAL PARTIDA: 4762€.**

El presupuesto correspondiente a la mano de obra del proyecto asciende a **CUATRO MIL SETECIENTOS SESENTA Y DOS EUROS.**

### 1.1.2 Cuadro de precios de la maquinaria e instrumentación

Puesto que los equipos necesarios para llevar a cabo el proyecto no han sido adquiridos ad hoc, sino que se encuentran en el laboratorio para su uso general, para su cálculo no se tiene en cuenta el precio total de adquisición, sino que se calcula en base a la amortización.

Tabla 4. Presupuesto de la maquinaria e instrumentación del proyecto.

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (h)	Subtotal (€)	
MA1	d	AUTOLAB PGSTAT 302 N + Booster 20A	12	1	12	
MA2	d	Espectrofotómetro	4	2	8	
MA3	h	Equipo absorción atómica	5,48	3	16,44	
MA4	h	Ordenador personal	0,15	200	30	
MA5	d	Balanza precisión	0,44	1	0,44	
<b>Precio Total Maquinaria-Instrumentación</b>						<b>66,88</b>

**TOTAL PARTIDA: 66.88€**

El presupuesto correspondiente a la maquinaria e instrumentación del proyecto asciende a **SESENTA Y SEIS EUROS CON OCHENTA Y OCHO CENTIMOS.**

### 1.1.3 Cuadro de precios del material

La determinación del coste del material se ha hecho en base a los materiales adquiridos específicamente y utilizados en este proyecto.

Tabla 5. Presupuesto del material utilizado en el proyecto.

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (u)	Subtotal (€)	
MA1	ud	Matraz aforado de 1000mL	18,88	1	18,88	
MA2	ud	Matraz aforado de 100mL	11,85	2	23,70	
MA3	ud	Matraz aforado de 25mL	9,09	1	9,09	
MA4	ud	Matraz aforado de 20mL	5,16	1	5,16	
MA5	ud	Caja de guantes látex 100 ud	9,05	0,5	4,52	
MA6	ud	Vaso de Precipitado 50 mL	2,24	2	4,49	
MA7	ud	Cubetas de cuarzo 10mm anchra	90,85	2	181,70	
MA8	L	Ácido Sulfúrico 96%	19,67	0,334	6,57	
MA9	ud	VOSO <sub>4</sub> xH <sub>2</sub> O 97% 500g	511,92	1	511,92	
MA10	ud	VCl <sub>3</sub> 99+ 25g	98,75	1	98,75	
MA11	kg	KCl polvo	58,46	0,1	5,85	
<b>Precio Total Material</b>						<b>870,62</b>

**TOTAL PARTIDA: 870.62€**

El presupuesto correspondiente a los materiales del proyecto asciende a **OCHOCIENTOS SETENTA EUROS CON SESENSA Y DOS CENTIMOS.**

#### 1.1.4 Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación

En este apartado se determina el presupuesto de ejecución material, sumando los presupuestos parciales que se han calculado en los apartados anteriores.

Concepto	Subtotal (€)	Importe (€)
Mano de Obra	4762	
Maquinaria-Instrumentación	66,88	
Materiales	870,62	
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)		5699,50

El Presupuesto de Ejecución Material (PEM) asciende a la cantidad de: **CINCO MIL SIESCIENTOS NOVENTA Y NUEVE EUROS CON CINCUENTA CÉNTIMOS.**

Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	5.699,50 €
15% Gastos Generales (GG)	854,93 €
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	6.554,43 €
IVA (21%)	1.376,43 €
Presupuesto Base de Licitación	6554,43€ + 1376,43€
Total	7930,86€

El Presupuesto Total asciende a la cantidad de: **SIETE MIL NOVECIENTOS TREINTA EUROS CON OCHENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**

#### 1.2 PRESUPUESTO DE REALIZACIÓN DE LA INSTALACION DE BATERÍAS DE FLUJO REDOX A ESCALA DE LABORATORIO DE TODO VANADIO

En este apartado se especifica el coste que supondría realizar la batería diseñada. Se tendrán en cuenta las mismas consideraciones que en el presupuesto anterior.

##### 1.2.1 Cuadro de precios mano de obra

En la Tabla 6, se detalla el coste de la mano de obra necesaria para el montaje de la batería de flujo redox en el laboratorio.

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

Tabla 6. Presupuesto mano de obra del proyecto.

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/h)	Cantidad (h)	Subtotal (€)	
MO1	h	Graduado en Ingeniería Química	12,16	5	60,8	
MO2	h	Tutor del TFG	40	0,5	20	
MO3	h	Cotutor del TFG	23,8	1	23,80	
<b>Precio Total Mano de Obra</b>						<b>104,60</b>

**TOTAL PARTIDA: 104.6€.**

El presupuesto correspondiente a la mano de obra del proyecto asciende a **CIENTO CUATRO EUROS CON SESENTA CENTIMOS**

### 1.2.2 Cuadro de precios de la maquinaria e instrumentación

Tabla 7. Presupuesto de la maquinaria e instrumentación del proyecto.

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (ud)	Subtotal (€)	
MA1	ud	Cutter	12,27	1	12,27	
MA2	ud	Taladro	28,92	1	28,92	
MA3	ud	Kit de brocas	12,39	1	12,39	
<b>Precio Total Maquinaria-Instrumentación</b>						<b>53,58</b>

**TOTAL PARTIDA: 53.58€**

El presupuesto correspondiente a la maquinaria e instrumentación del proyecto asciende a **CINCUENTA Y TRES EUROS CON CINCUENTA Y OCHO CENTIMOS.**

### 1.2.3 Cuadro de precios del material

Para el cálculo del coste de los materiales y elementos del proyecto, se ha estimado unos costes directos complementarios de 2.5% en concepto de gastos de envío, ya que muchos de los elementos se envían desde Estados Unidos.

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio  
para investigación

Código	Unidad (u)	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (ud)	Subtotal (€)	
MA1	ud	Hardware de batería de flujo(celda electroquímica) de 25cm <sup>2</sup> de área activa y toma de corriente de 220V para calentadores. FuelCellStore (código 72108115)	4696,00	1	4696,00	
MA2	ud	Membrana de intercambio catiónico Nafion®115 30*30 cm	155,18	1	155,18	
MA3	ud	Termostato digital con sonda Inkbird ITC-306T	36,99	1	36,99	
MA4	ud	Bomba peristáltica Ismatec modelo ISM4212 de 2 canales de bombeo independientes y 12 rodillos	3674,01	1	3674,01	
MA5	ud	Tubos de 40cm para bomba peristáltica Ismatec Tygon SC0224 (ID)3,17 mm (OD)6,4mm pack de 12	97,19	1	97,19	
MA6	ud	Tubos de extensión Ismatec PharMed®(ismaprene) modelo MF0012 (ID) 3,2 mm (OD) 6,4mm longitud 7,62m	136,42	1	136,42	
MA7	ud	Tanque PEAD Deltalab 44440000 250 mL	1,15	2	2,30	
MA8	ud	Empalme barbado PEAD 1/8"-1/8" (ID) Masterflex SI-40622-53 pack de 10	17,61	1	17,61	
MA9	ud	Conexión en 'Y' para tubos de (ID) 4mm pack 25	14,95	1	14,95	
MA10	ud	Tubo para N2 ID 4mm longitud 10 m	21,51	1	21,51	
MA11	ud	Cubeto polipropileno 3L rectangular (24x30cm)	12,90	1	12,90	
MA12	ud	Cinta Teflón	0,64	2	1,28	
MA13	ud	Silicona transparente	3,30	1	3,30	
	%	Costes Directos Complementarios	8869,64	2,5	221,74	
<b>Precio Total Material</b>						<b>9091,38</b>

**TOTAL PARTIDA: 9091.38€**

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación

---

El presupuesto correspondiente a los materiales del proyecto asciende a **NUEVE MIL NOVENTA Y UN EUROS CON TREINTA Y OCHO CENTIMOS.**

**1.2.4 Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación**

Concepto	Subtotal (€)	Importe (€)
Mano de Obra	104,6	
Maquinaria-Instrumentación	53,58	
Materiales	9091,38	
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)		9249,56

El Presupuesto de Ejecución Material (PEM) asciende a la cantidad de: **NUEVE MIL DOSCIENTOS CUARENTA Y NUEVE EUROS CON CINCUENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**

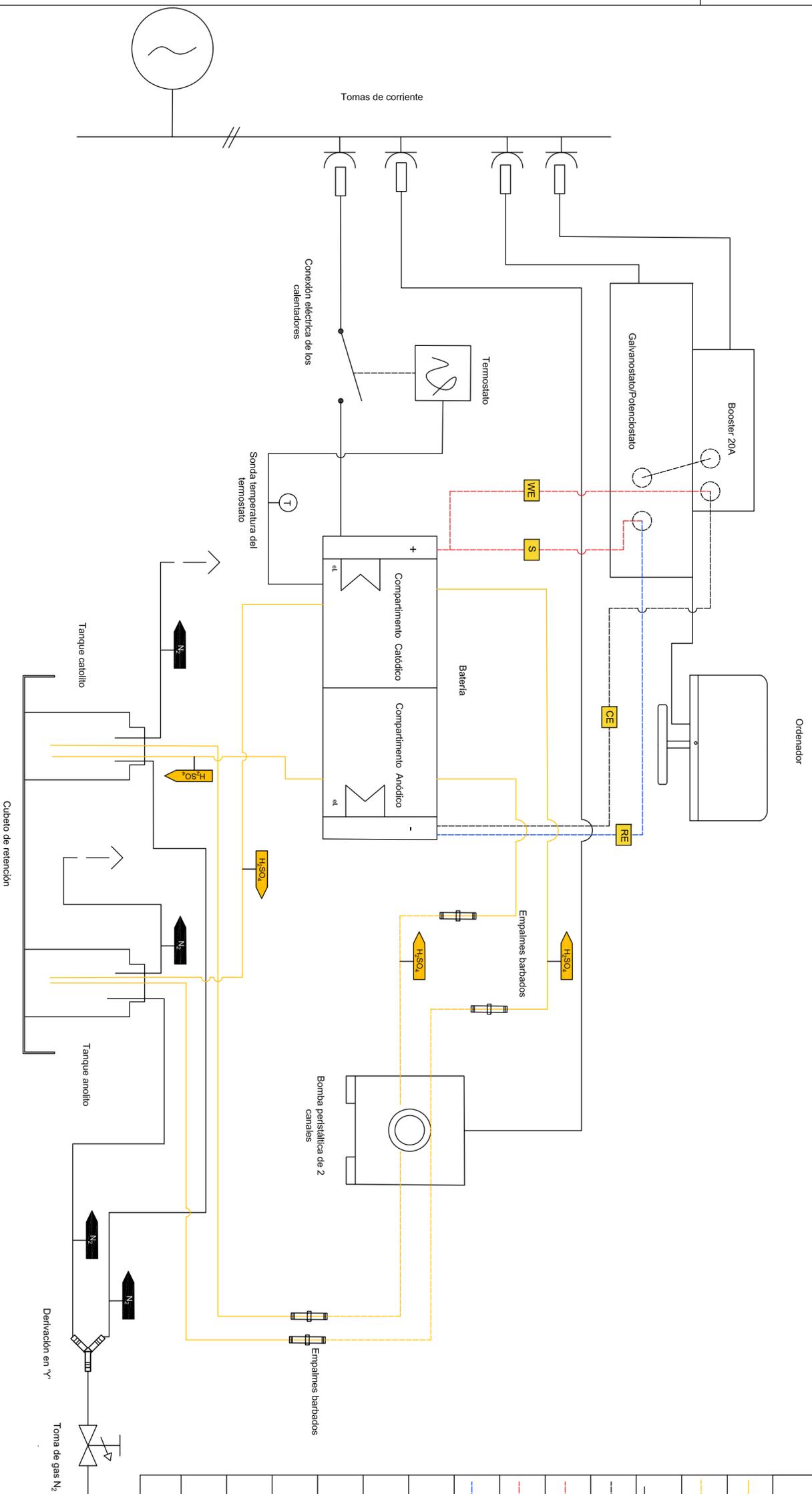
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	9.249,56 €
15% Gastos Generales (GG)	1.387,43 €
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	10.636,99 €
IVA (21%)	2.233,77 €
Presupuesto Base de Licitación	10636,99€ + 2233,77€
Total	12870,76€

El Presupuesto Total asciende a la cantidad de: **DOCE MIL OCHOCIENTOS SETENTA EUROS CON SETENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**

Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio  
para investigación

---

# PLANOS



	Circulación de electrolito corrosivo H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3M
	Tuberías de extensión
	Tubos montados en la bomba peristáltica
	Circulación de N <sub>2</sub>
	Cable del contraelectrodo
	Cable del electrodo de trabajo
	Cable del electrodo sensor.
	Cable del electrodo de referencia
	Empalme barbado 1/8"-1/8" (diámetro interior)
	Conexión en "Y"
	Batería
	Bomba peristáltica de 2 canales
	Termostato con sonda de temperatura
	Válvula de regulación de N <sub>2</sub>
	Tanque electroli de 250ml

TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



Proyecto: Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación.

Fecha:

Junio 2020

Plano:

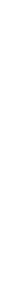
Diagrama de flujo de la instalación.

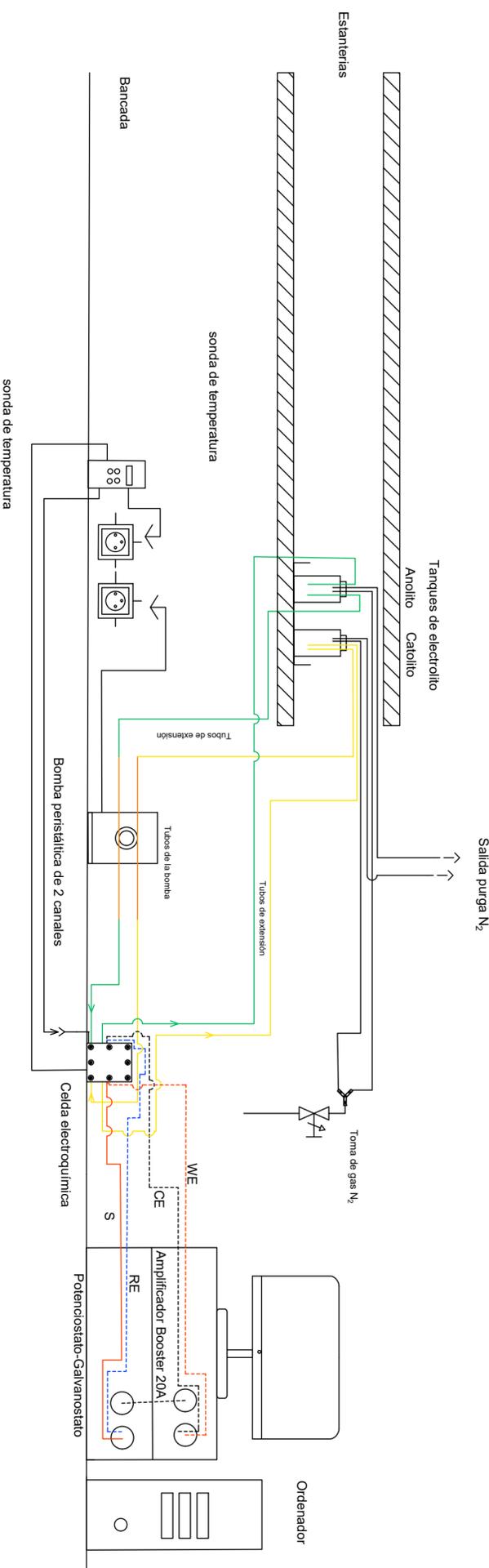
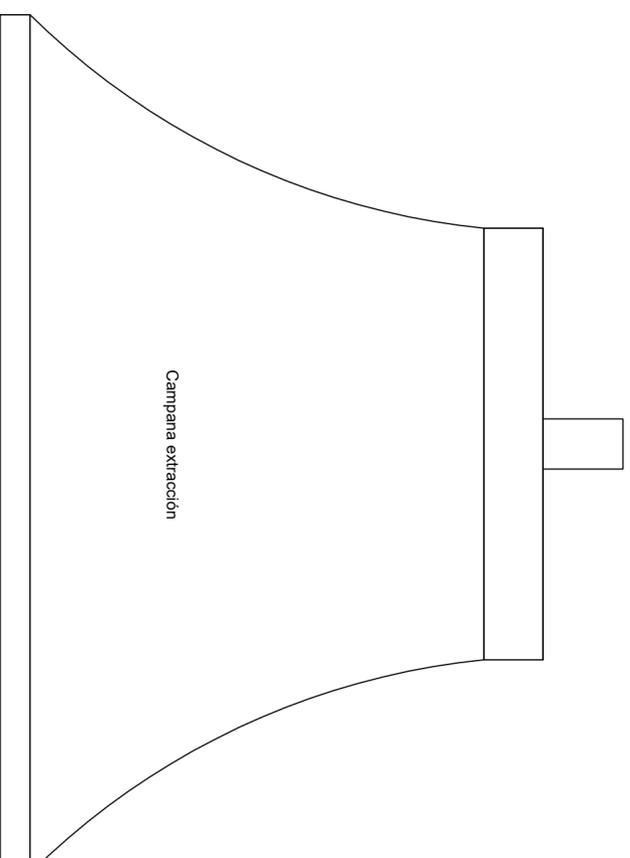
Escala:

Nº Plano:

Ignacio Patiño Cantero

Autor proveyecto

	Tubería de extensión (circulación de catolito)
	Tubería de extensión (circulación de anolito)
	Tubería silicona 4mm ID (Circulación de N <sub>2</sub> )
	Tubos de la bomba peristáltica
	Cable de electrodo de trabajo (WE)
	Cable del contra-electrodo (CE)
	Cable de electrodo de referencia (RE)
	Cable de electrodo de sensor (S)



FRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERIA QUIMICA



Proyecto:  
Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación.

Fecha: Junio 2020 Escala: 1/10

Nº Plano: Disposición de los elementos de la batería en el laboratorio

Ignacio Palfino Cantero  
Autor proyecto