



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y
cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-
hierro acuosa

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Escoms Espert, Carles

Tutor/a: Pérez Herranz, Valentín

Cotutor/a: Giner Sanz, Juan José

Director/a Experimental: Sáez Pardo, Fermín

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

AGRADECIMIENTOS

Estas líneas pretenden rendir un pequeño homenaje a aquellas personas que considero han contribuido de manera especial a la realización de este trabajo, o a mi formación académica o personal:

Al Dr. Valentín Pérez Herranz, por haberme enseñado muchas de las cosas que se de electroquímica, y por su ayuda en la realización de este trabajo.

A Fermín Sáez Pardo, por su inestimable ayuda con la programación, su paciencia, su dedicación, y su implicación en este trabajo. También me gustaría agradecerle el buen trato que ha tenido siempre conmigo.

Al Dr. Juan José Giner Sanz, para el que no hay suficientes palabras de agradecimiento para expresar todo lo que ha hecho por mí. Son muchas las cualidades que podría destacar de él, como su capacidad de trabajo, o su inteligencia, pero creo que hay una que merece ser destacada por encima de todas, y es la gran persona que es. Su rigor, su profesionalidad, y su pasión por la ciencia, han sido una fuente de inspiración constante a la hora de realizar este trabajo. Esto no habría sido lo mismo sin ti, Juanjo.

A Juan Collado, por todos los momentos vividos durante la carrera. Personas como él pueden contarse con los dedos de una mano, y yo tengo la suerte de tenerlo como amigo.

A mis hermanos, porque nada sería lo mismo sin ellos.

A mi abuela, por ser la alegría de la familia.

A mi padre por confiar siempre en mí. De él he aprendido que no hay que temerle a nada.

A Elora, el amor de mi vida, por estar siempre a mi lado, en las buenas y en las malas, y por quererme tal y como soy. Por todos los momentos vividos y por todos los que nos quedan por vivir. Te quiero.

A mi madre. Podría escribir páginas y páginas con cosas que tengo que agradecerte, y no terminaría nunca. De ti he aprendido el valor del trabajo, a nunca darme por vencido, y a levantarme después de cada caída. Tú me ha enseñado lo que es el amor verdadero, y lo importante que es ser humilde en la vida. Todo lo que soy es gracias a ti. Te quiero, mamá.

Y, por último, a Dios, por haber puesto a cada una de estas personas en mi vida, y por no apartarse nunca de mi lado.

A todos vosotros, gracias.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de
flujo de todo-hierro acuosa

RESUMEN

Dada la actual crisis energética, el mercado necesita de sistemas de almacenamiento de energía económicos, respetuosos con el medio ambiente y eficientes, que permitan compensar la intermitencia de las energías renovables y afrontar el aumento de la demanda energética. Ante esta problemática, las baterías de flujo redox, o RFBs (*Redox Flow Batteries*), poseen tiempos de almacenamiento de energía relativamente elevados y costes razonables, lo que las convierte en una potencial solución para el problema del almacenamiento de energía. Existen diferentes tipos de RFBs, en función de la química en la que se basan, como, por ejemplo, la de todo-hierro. Estas baterías emplean hierro en distintos estados de oxidación en ambos compartimentos. Por un lado, en la descarga de la batería, el hierro metálico se oxida a hierro (II), y el hierro (III) se reduce a hierro (II), generando una corriente de electrones por el circuito externo. Por otro lado, durante la carga de la batería, se invierte el sentido de estas reacciones, gracias al aporte de energía eléctrica externa (que se almacena en la batería). Algunas de las ventajas que conlleva emplear hierro frente a otros metales (e.g. vanadio o cerio), son su precio, su distribución geográfica homogénea, y la ausencia de problemas medioambientales y de seguridad derivados de su uso. Los inconvenientes asociados al empleo de baterías de todo-hierro son su bajo rendimiento farádico (causado por reacciones parásitas de evolución de gases) y su baja densidad energética (limitada por la solubilidad del hierro en el electrolito).

El presente trabajo tiene por objetivo comparar una serie de electrolitos como anolitos de una RFB de todo-hierro. Las características que debe tener un electrolito para ser considerado un “buen” anolito son: (1) Cinética rápida y reversible para la reacción de $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$; (2) elevada selectividad hacia la reacción de interés ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), de manera que se eviten reacciones parásitas que disminuyan el rendimiento farádico, como la evolución de gases; (3) elevada velocidad de transporte de materia, de manera que se minimicen las pérdidas por concentración; (4) elevada conductividad del electrolito y (5) gran solubilidad del hierro en el electrolito estudiado, con el objetivo de maximizar la densidad energética.

En este TFG se evaluaron los parámetros que cuantifican los criterios anteriores, para cada uno de los electrolitos considerados. Para la elección de electrolitos, se consideraron dos medios: sulfato y cloruro, con diferentes pHs. Los criterios relativos a la cinética, transporte de materia, selectividad hacia la reacción $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ y conductividad del electrolito fueron cuantificados experimentalmente, mientras que el criterio relativo a la solubilidad fue determinado por simulación, basada en cálculos de equilibrio termodinámico.

Palabras clave: Baterías de flujo redox, Baterías de todo-hierro, Cinética, Densidad energética, Electrolito.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

RESUM

A causa de l'actual crisi energètica, el mercat necessita sistemes d'emmagatzematge d'energia econòmics, respectuosos amb el medi ambient i eficients, que permeten compensar la intermitència de les energies renovables i fer front a l'augment de la demanda energètica. Davant d'aquesta problemàtica, les bateries de flux redox, o RFBs (*Redox Flow Batteries*), posseeixen temps d'emmagatzematge d'energia relativament elevats i costos raonables, la qual cosa els converteix en una solució potencial per al problema d'emmagatzematge d'energia. Existeixen diferents tipus de RFBs, en funció de la química en què es basen, com, per exemple, la de tot-ferro. Aquestes bateries empen ferro en diferents estats d'oxidació en ambdós compartiments. D'una banda, en la descàrrega de la bateria, el ferro metàl·lic s'oxida a ferro (II) i el ferro (III) es redueix a ferro (II), generant un corrent d'electrons pel circuit extern. D'altra banda, durant la càrrega de la bateria, s'inverteix el sentit d'aquestes reaccions, gràcies al subministrament d'energia elèctrica externa (la qual s'emmagatzema en la bateria). Alguns dels avantatges que comporta emprar ferro davant d'altres metalls, com el vanadi o el ceri, són el cost, la distribució geogràfica homogènia i l'absència de problemes mediambientals i de seguretat derivats del seu ús. Els inconvenients associats de les bateries de tot-ferro són el seu baix rendiment faràdic (causat per reaccions paràsites d'evolució de gasos) i la seua baixa densitat energètica (limitada per la solubilitat del ferro en l'electròlit).

El present treball té per objectiu comparar una sèrie d'electròlits com a anòlits d'una RFB de tot-ferro. Les característiques que ha de tindre un electròlit per a considerar-lo un "bon" anòlit són: (1) Cinètica ràpida i reversible per a la reacció de $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$; (2) selectivitat elevada cap a la reacció d'interés ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), de manera que s'eviten reaccions paràsites que disminuïsquen el rendiment faràdic, com ara l'evolució de gasos; (3) velocitat elevada de transport de matèria, de manera que es minimitzen les pèrdues per concentració; (4) conductivitat elevada de l'electròlit i (5) elevada solubilitat del ferro en l'electròlit estudiat, amb l'objectiu de maximitzar la densitat energètica.

En aquest TFG s'avaluaren els paràmetres que quantifiquen els criteris prèviament esmentats per a cadascun dels electròlits considerats. Per a l'elecció d'electròlits, es consideraren dos medis: clorur i sulfat, amb diferents pHs. Els criteris relatius a la cinètica, el transport de matèria, la selectivitat cap a la reacció $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, així com la conductivitat de l'electròlit, foren quantificats de manera experimental, mentre que el criteri relatiu a la solubilitat fou determinat per simulació, basada en càlculs d'equilibri termodinàmic.

Paraules clau: Bateries de flux redox, Bateries de tot-ferro, Cinètica, Densitat energètica, Electròlit.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de
flujo de todo-hierro acuosa

ABSTRACT

Given the current energy crisis, the market needs economical, environmentally friendly and efficient energy storage systems that can compensate for the intermittency of renewable energies and address the increase in energy demand. Redox flow batteries (RFBs), have relatively high energy storage times and reasonable costs, which makes them a potential solution to the problem of energy storage. There are different types of RFBs, depending on the chemistry on which they are based, such as the all-iron one. These batteries use iron in different oxidation states in both compartments. On the one hand, when the battery is discharged, the metallic iron is oxidized to iron (II), and the iron (III) is reduced to iron (II), generating a current of electrons through the external circuit. On the other hand, during battery charging, the direction of these reactions is reversed, thanks to the input of external electrical energy (which is stored in the battery). Some of the advantages of using iron over other metals, such as vanadium or cerium, are its price, its homogeneous geographical distribution, and the absence of environmental and safety problems derived from its use. The drawbacks of all-iron batteries are their low faradic efficiency (caused by parasitic gas evolution reactions) and their low energy density (limited by the solubility of iron in the electrolyte).

The present work aims to compare a series of electrolytes as anolytes of an all-iron RFB. The characteristics that an electrolyte must have to be considered a “good” anolyte are: (1) Fast and reversible kinetics for the $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ reaction; (2) high selectivity towards the reaction of interest ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), so that parasitic reactions that reduce faradic efficiency, such as gas evolution, are avoided; (3) high speed of matter transport, so that concentration losses are minimized; (4) high conductivity of the electrolyte and (5) great solubility of iron in the electrolyte, in order to maximise the energy density.

In this TFG, the parameters that quantify the previous criteria were evaluated, for each of the considered electrolytes. Two electrolytes were considered: chloride and sulfate, with different pHs. The criteria related to kinetics, mass transport, selectivity towards the $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ reaction and conductivity of the electrolyte were quantified experimentally, while the solubility of iron was estimated by simulation, based on thermodynamic equilibrium calculations.

Keywords: All-iron batteries, Electrolyte, Energy density, Kinetics, Redox flow batteries.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

NOMENCLATURA

α	Coeficiente de transferencia de carga	
A_e	Área de electrodo	cm^2
C^*	Concentración de especie activa en el bulk	mol/cm^3
D	Coeficiente de difusión	cm^2/s
ΔE_p	Diferencia de potencial entre picos	V
E	Potencial	V
E_p	Potencial de pico	V
E^0	Potencial formal	V
F	Constante de Faraday	C/mol
I	Intensidad	A
I_p	Intensidad de pico	A
i	Densidad de corriente	A/cm^2
i_L	Densidad de corriente límite	A/cm^2
k	Coeficiente global de transferencia de materia	cm/s
k^0	Constante cinética heterogénea estándar	cm/s
K	Densidad volumétrica de capacidad	$\text{C} \cdot \text{L}^{-1}$
Λ	Conductividad	mS/cm
n	Número de electrones transferidos	
R	Constante de los gases ideales	J/mol·K
R_0	Resistencia del electrolito	Ω
T	Temperatura	K
v	Velocidad de barrido	V/s

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

PARTE I. MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Crisis energética actual	1
1.1.1. Cronología de las crisis energéticas	1
1.1.2. Problemas y soluciones a la crisis de la energía	3
1.2. Energías renovables	4
1.2.1. Intermitencia de las energías renovables	6
1.3. Almacenamiento de la energía	7
1.3.1. Sistemas para el almacenamiento de la energía	7
1.3.2. Sistemas electroquímicos para el almacenamiento de la energía	8
1.3.2.1. Baterías de plomo-ácido	8
1.3.2.2. Baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd)	9
1.3.2.3. Baterías de iones de litio (Li-ion)	10
1.4. Baterías de flujo de redox	11
1.4.1 Historia de las baterías de flujo	11
1.4.2. Arquitectura de las RFBs	13
1.4.3. Componentes de una batería de flujo	14
1.4.3.1. Batería	14
1.4.3.2. Tanques de almacenamiento	16
1.4.3.3. Bombas	16
1.4.4. Ventajas e inconvenientes	16

1.4.5. Tipos de baterías de flujo (FBs)	17
1.4.5.1. Batería de flujo de cromo-hierro	17
1.4.5.2. Batería de flujo de todo-vanadio (VRFB)	18
1.4.5.3. Batería de flujo de zinc-bromo (ZBB)	18
1.4.6. Batería de flujo de todo-hierro (AIFB)	19
2. OBJETIVO. METODOLOGÍA. ESTRUCTURA. RELACIÓN CON LOS ODS	21
2.1. Objetivo	21
2.2. Metodología	21
2.3. Estructura	22
2.4. Relación con los ODS	22
3. METODOLOGÍA	25
3.1. Introducción	25
3.2. Caracterización experimental de electrolitos	25
3.2.1. Fundamentos teóricos	25
3.2.1.1. Determinación del tipo de reversibilidad de la reacción	26
3.2.1.2. Determinación de los parámetros cinéticos: k^0 y α	27
3.2.1.3. Determinación del coeficiente de difusión (D)	28
3.2.2. Técnicas empleadas	28
3.2.3. Montaje y procedimiento experimental	30
3.2.4. Optimización del procedimiento de medida	32
3.2.4.1. Optimización de la amplitud en EIS	32
3.2.4.2. Efecto de la concentración de hierro sobre la voltametría	35
3.2.4.3. Efecto de la concentración de electrolito sobre la voltametría	36
3.2.4.4. Efecto del pH sobre las voltametrías	37
3.3. Cálculo de la solubilidad del hierro.....	38
3.3.1. Spana	38
3.3.2. Sistemas de equilibrio	39
3.3.3. Metodología empleada	42

4. RESULTADOS	45
4.1. Resultados de la caracterización experimental	45
4.2. Solubilidades	55
4.3. Determinación de la densidad de capacidad máxima de la AIFB	63
4.4. Discusión de resultados	67
5. CONCLUSIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	75

PARTE 2. PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO DE ELABORACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE GRADO	81
1.1. Presupuestos parciales	82
1.1.1. Cuadro de precios de la mano de obra	82
1.1.2. Cuadro de precios de equipos e instrumentos	83
1.1.3. Cuadro de precios de los reactivos y materiales de laboratorio	85
1.1.4. Cuadro de precios para la gestión de residuos	87
1.1.5. Presupuesto de ejecución material, por contrata y base de licitación	88

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

Parte I
MEMORIA

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. CRISIS ENERGÉTICA ACTUAL

El modelo energético actual, caracterizado por una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, está quedando desfasado como consecuencia del progresivo agotamiento de las reservas globales de dichos combustibles y de los efectos adversos que se generan por su uso. La crisis energética en la que está sumida actualmente la humanidad, agravada por los numerosos conflictos bélicos que asolan el panorama geopolítico internacional, ha provocado un aumento significativo en los precios de la energía e interrupciones en el suministro. Todo ello ha generado una creciente preocupación sobre la seguridad energética global.

1.1.1. Cronología de las crisis energéticas

1) Primera Crisis del Petróleo (1973)

En octubre de 1973, la Organización de Países Árabes Exportadores de Petróleo (OPEP) decidió no exportar más petróleo a los países que habían dado su apoyo a Israel durante la guerra del Yom Kipur. Las consecuencias se materializaron en una reducción drástica de la producción de petróleo, hecho que cuadruplicó los precios de este en unos pocos meses. El aumento del precio, sumado a la fuerte dependencia del petróleo por parte de los países industrializados, se tradujo en un efecto inflacionista y en la reducción de la actividad económica de los países afectados. Para tratar de reducir la dependencia del petróleo de regímenes autocráticos y países con gran inestabilidad política, en occidente se impulsaron políticas de conservación de la energía y se incentivó el desarrollo de fuentes de energía alternativas. A su vez, se creó la Agencia Internacional de la Energía (AIE) en 1974 para tratar de coordinar una respuesta internacional con el objetivo de asegurar el abastecimiento de petróleo, particularmente en situaciones de emergencia.

2) Segunda Crisis del Petróleo (1979)

Causada por la revolución iraní (1979) y agravada por los efectos de la guerra Irán-Irak. Los efectos de dicha guerra fueron la disminución de la producción de petróleo iraní y un profundo caos en el mercado petrolero. Las consecuencias se materializaron en un segundo gran incremento de los precios del petróleo, en un aumento de la inflación y en una desaceleración económica mundial. Algunas de las medidas que se tomaron para prevenir futuros efectos severos provocados por nuevas crisis energéticas fueron el incremento de la eficiencia energética y la diversificación de las fuentes de energía.

3) Crisis del Golfo (1990-1991)

Provocada por la invasión de Kuwait por parte de Irak en agosto de 1990. Arabia Saudita vio amenazadas sus reservas petroleras, comprometiendo la seguridad del suministro mundial de petróleo. Pese a que, temporalmente, se produjo un aumento de los precios del petróleo, gracias a la rápida victoria de la coalición liderada por los Estados Unidos, los precios volvieron a bajar.

4) Crisis del Gas Natural de Europa (2006-2009)

Auspiciada por las disputas entre Rusia y Ucrania (países productores de gas natural) sobre los precios y los pagos del gas natural, que debían suministrar a Europa. Las consecuencias fueron severas para países con inviernos duros y con una gran dependencia del gas de los países eslavos. En estos países, como por ejemplo Alemania y Austria, se produjeron cortes de suministro durante períodos críticos. Ante esta problemática, la Unión Europea apostó por diversificar las fuentes de energía y las rutas de suministro, así como desarrollar infraestructuras alternativas, como terminales de gas licuado (GNL).

5) Crisis Energética Mundial (2021-2022)

Tras la pandemia del COVID-19, que tuvo efectos severos sobre la economía mundial, se vio incrementada la demanda de la energía, a la vez que se producían problemas en la cadena de suministro global. Dichos efectos se vieron magnificados, en 2022, por la invasión rusa de Ucrania. Esto resultó en un clima político-económico incierto que conllevó un aumento significativo de los precios del gas natural y del petróleo, incrementando el precio de la energía en Europa a niveles desorbitados.

A partir de los hechos expuestos anteriormente, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las crisis energéticas, recurrentes en la historia moderna, han sido fundamentalmente desencadenadas por eventos geopolíticos y económicos.
- El núcleo común de estas crisis es la vulnerabilidad que crea el hecho de depender, a nivel global, de fuentes de energía no renovables como los combustibles fósiles, ya que el mercado no puede garantizar un suministro equitativo a un precio justo.
- Los diferentes países han seguido diferentes estrategias para dar respuesta a estas crisis energéticas, que han ido desde evolucionar hacia una mayor eficiencia energética, hasta diversificar el número de fuentes de energía, pasando por la transición hacia energías renovables para tratar de amortiguar impactos futuros.

1.1.2. Problemas y soluciones a la crisis de la energía

Las sucesivas crisis energéticas que han ocurrido desde la segunda mitad del siglo XX hasta la actualidad, ponen de manifiesto la necesidad de dar un giro de 180 grados para acabar con el statu quo del modelo energético actual que, debido a su fuerte dependencia de los combustibles fósiles, está llevando al mundo a una crisis energética sin precedentes en la historia reciente. El progresivo agotamiento de dichos combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), que constituyen el núcleo de toda la tecnología energética actual, plantea desafíos geopolíticos, económicos y medioambientales significativos.

El impacto ambiental negativo derivado del empleo de estos combustibles fósiles se manifiesta en el fenómeno del cambio climático. La combustión de los combustibles fósiles genera gases de efecto invernadero (GEI) (e.g. CO₂), que son opacos a la radiación infrarroja. El sol emite energía en forma de radiación electromagnética, en la que predominan longitudes de onda en el rango del visible y del ultravioleta (UV). Parte de esta radiación es reflejada y enviada de vuelta en la atmósfera, mientras que otro porcentaje llega a la superficie terrestre. Al calentarse, la tierra emite energía en forma de radiación infrarroja (IR). El CO₂ presente en la atmósfera es transparente a la radiación solar, pero es opaco a la radiación infrarroja, de manera que la absorbe; produciéndose un calentamiento continuo como si de un invernadero se tratase. Esto se traduce en un aumento progresivo de la temperatura, que tiene consecuencias severas tales como [1]: (1) Deshielo del ártico (si se mantienen las proyecciones actuales, se espera que este cambio ocurra a mediados del siglo XXI); (2) Subida del nivel del mar (como consecuencia del deshielo). Para el año 2100, los científicos proyectan un aumento entre 0,3 y 2 metros; (3) Aumento de la frecuencia de efectos climáticos severos (i.e. sequías recurrentes y olas de calor extremas), que anteriormente ocurrían cada 20 años; (4) Cambios en los patrones de precipitación.

Por tanto, queda patente la necesidad de un cambio de rumbo drástico en el paradigma energético. Toda esta problemática está empujando a la sociedad a desarrollar nuevas tecnologías, así como a buscar fuentes de energía alternativas que eliminen la dependencia de dicho tipo de combustibles, evitando que ciertos países monopolicen la energía, disminuyendo así las tensiones que se derivan de su explotación.

Algunos estudios de la IRENA (Agencia Internacional de Energías Renovables) [2], así como de la IEA (Agencia Internacional de la Energía) [3], apuntan a que, para alcanzar los Acuerdos de París (que buscan alcanzar la neutralidad climática para 2050), será necesario triplicar la cuota de renovables hasta situarla en el 90%, a nivel mundial, en el 2030. La IEA estima una reducción tanto de la demanda energética como de las emisiones de CO₂ respecto a las previsiones previas a la crisis energética (figura 1). Además, la agencia también estima un incremento del 60% en el uso de energías renovables en los próximos 10 años, hecho que es coherente con la reducción de emisiones de CO₂.

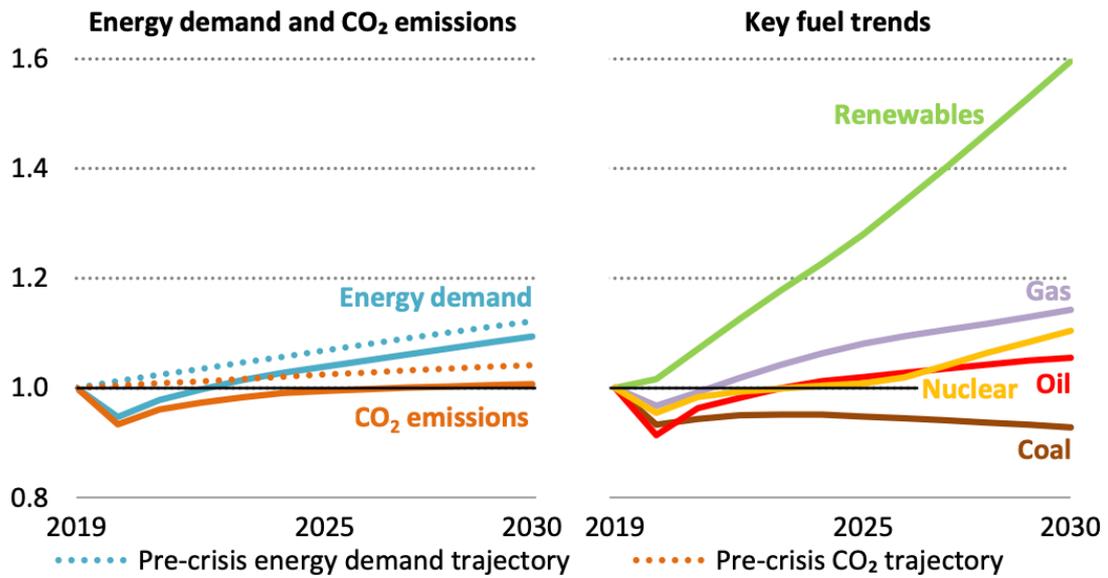


Figura 1. Predicción de las tendencias de la demanda energética global y las emisiones de CO₂ [3].

Las medidas a medio y largo plazo que se están llevando a cabo para tratar de dar solución al problema van desde el aumento en I+D en energías renovables, hasta el desarrollo de nuevas tecnologías prometedoras como la fusión nuclear, pasando por el desarrollo de infraestructuras de almacenamiento, de forma que se minimizan las pérdidas causadas por la intermitencia de las fuentes de energía renovables.

Es evidente que todo este conjunto de medidas no cristaliza en una única solución, sino que lo hace en un conjunto de soluciones, puesto que la dependencia de los combustibles fósiles es muy grande y las soluciones, aunque factibles, presentan algunas limitaciones importantes.

1.2. ENERGÍAS RENOVABLES

Las fuentes de energía renovables, por definición, son aquellas que se obtienen a partir de fuentes naturales virtualmente inagotables (sol, viento, agua o biomasa). Aunque técnicamente cualquier fuente de energía es agotable, fuentes de energía como el sol son consideradas renovables porque su tasa de reposición es mucho mayor a nuestro consumo. Algunas de las más conocidas y empleadas en la actualidad son [3]:

- (1) La energía solar, con dos vertientes claramente dominantes: la solar fotovoltaica (transforma la luz del sol en electricidad mediante paneles fotovoltaicos) y la solar térmica (emplea colectores para capturar la radiación solar, convirtiéndola directamente en calor).
- (2) La energía eólica, en la que, mediante un aerogenerador eólico se aprovecha la energía cinética del aire en movimiento, transformándola en electricidad.
- (3) Energía hidráulica, que aprovecha la energía mecánica del agua en movimiento, transformándola en energía eléctrica.

Estas, junto a muchas otras disponibles, presentan la ventaja de ser inagotables, de forma que favorecen un sistema energético eficiente y sostenible; no producen emisiones de efecto invernadero, por lo que no perjudican al planeta ni contribuyen al cambio climático; y no generan residuos, con lo que el impacto ambiental que se deriva de su operación es pequeño. No obstante, se ha de tener en cuenta el impacto asociado a su fabricación, así como la gestión del fin de vida de estos elementos.

Estas características constituyen un gran incentivo para que los países apuesten por su uso frente a las tradicionales formas de obtener energía basadas en combustibles fósiles. En general, los países que encabezan los ránquines de aplicación de tecnologías renovables forman parte del continente europeo (e.g. Suiza, Noruega, Suecia, Austria, etc.) [4].

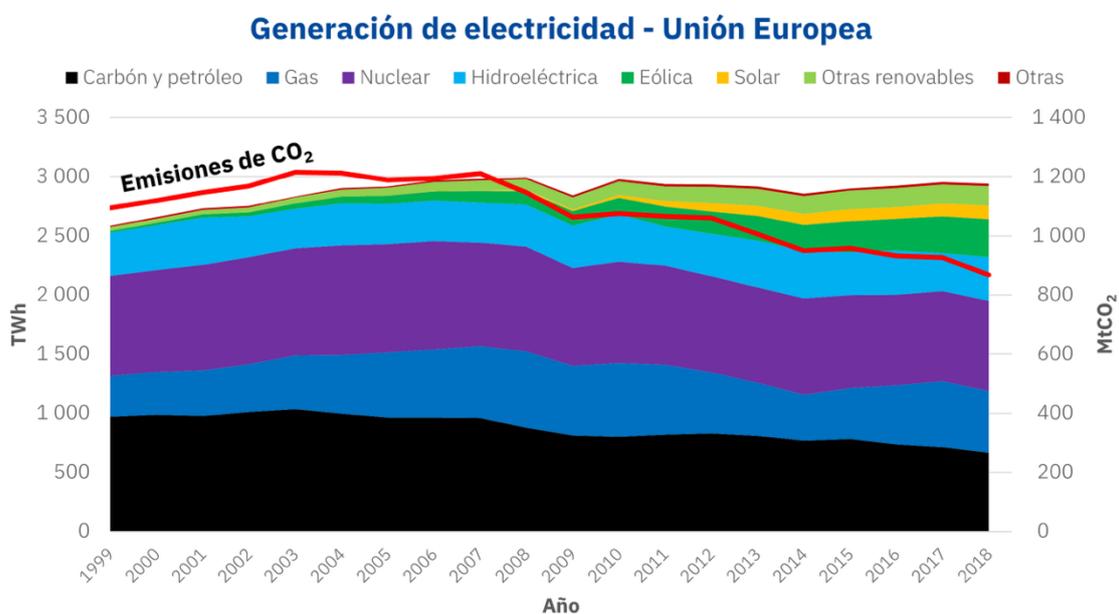


Figura 2. Mix energético para la generación de electricidad en la Unión Europea y emisiones de CO₂ (Fuente: Eurostat, 2019).

Desde el año 1999 hasta el 2018, en la UE, la generación de electricidad a partir de fuentes renovables se ha incrementado en un 135%, pasando del 16% al 33% de la electricidad total producida (figura 2). En lo que respecta a los combustibles fósiles, puede observarse un leve descenso en la generación de electricidad a partir de estos, evidenciando la fuerte dependencia de estos combustibles a la hora de generar electricidad. Además, se percibe una disminución en las emisiones de CO₂, que se redujeron en un 21% entre 1999 y 2018.

Aunque hasta el momento se han descrito las virtudes de las energías renovables, existe una fuerte problemática asociada a su uso: el problema de su intermitencia. Además, existe un desfase entre la producción y el consumo de la energía.

1.2.1. Intermitencia de las energías renovables

Como consecuencia de la naturaleza variable e impredecible de fuentes como el sol o el viento, la generación de electricidad mediante renovables no se puede producir de manera constante y controlada, ya que esta depende de condiciones naturales que no son predecibles ni se pueden controlar. Esto, junto a la fuerte inversión inicial que hay que realizar para empezar a producir energía, constituye una gran desventaja frente a las fuentes de energía convencionales como el petróleo, el carbón, o la energía nuclear, que permiten producir energía de forma continua.

Las principales causas de esta intermitencia dependen de la naturaleza en la que está basada cada una de estas fuentes de energía. Así, por ejemplo, en la solar fotovoltaica, la producción de energía depende de la cantidad de luz irradiada, por lo que en días lluviosos o de noche, la producción será inferior a la nominal o nula.

Por ejemplo, España, un país con una gran cantidad de horas de sol, utiliza de forma extensiva la energía solar. Sin embargo, el aporte de la energía solar al mix energético es variable según la época del año (bajo en los meses de invierno, y elevado en los meses de verano) (figura 3).

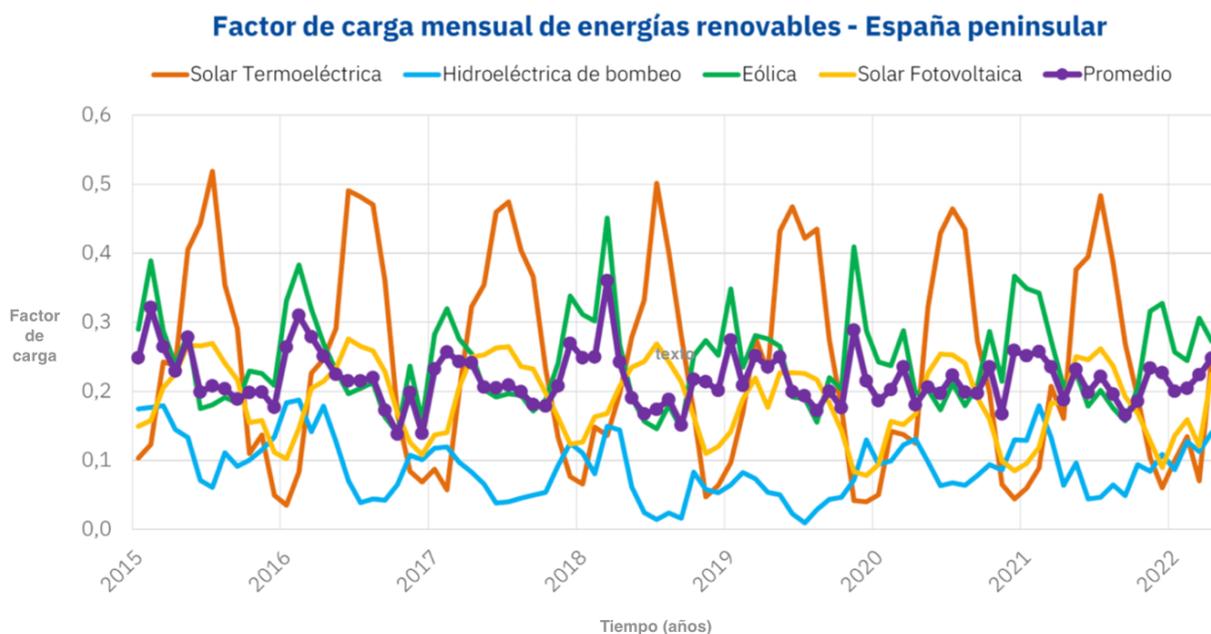


Figura 3. Producción de energía en España basada en energías renovables [5]

La intermitencia es causa de inestabilidad en la red eléctrica. Esta puede causar fluctuaciones en la oferta, además de un aumento en la complejidad para planificar y gestionar la demanda energética. Algunas de las soluciones que se pueden implantar para mitigar dicha intermitencia son:

- 1) Diversificación geográfica. Ubicando plantas solares y eólicas en diversas regiones para mitigar la variabilidad local, ya que la probabilidad de que todas las ubicaciones experimenten condiciones adversas de forma simultánea es baja.
- 2) Almacenamiento de la energía, de forma que se pueda almacenar el exceso de energía generada cuando la producción supera la demanda, para emplearla cuando la demanda supera a la producción.

1.3. ALMACENAMIENTO DE LA ENERGÍA

El almacenamiento de la energía consiste en la conversión de energía eléctrica en una forma de energía almacenable, el almacenamiento de dicha energía, y la posterior reconversión de esa energía en energía eléctrica [6].

Según Lourenssen y sus colaboradores [7], a la hora de diseñar un sistema de almacenamiento, se deben tener en cuenta las siguientes características: (1) escalabilidad: soportar grandes métodos de generación (más de 100 MW); (2) capacidad: almacenamiento de energía durante periodos largos; (3) asequibilidad: bajo coste; (4) durabilidad: una vida útil prolongada minimiza los costes de mantenimiento y operación (5) sostenibilidad: impacto ambiental reducido.

1.3.1. Sistemas para el almacenamiento de la energía

A continuación, se describen los sistemas más comunes para almacenar energía [8]:

- **Almacenamiento de energía por bombeo de agua.** Se almacena energía en forma de energía potencial gravitatoria, bombeando agua a una cota superior cuando hay energía a bajo precio durante períodos de baja demanda. Cuando la demanda supera la producción, se genera energía mediante turbinas gracias al agua que se había almacenado a una cota superior. Hoy en día, las plantas más modernas de bombeo hidroeléctrico cuentan con eficiencias de alrededor del 80%. La construcción de estas plantas está limitada por la disponibilidad de localizaciones que cuenten con reservas de agua a distintos niveles de altitud.
- **Almacenamiento de energía en aire comprimido (AEAC).** Se emplea un compresor para cargar un depósito de aire a una presión de aproximadamente 80 bares cuando hay un exceso de producción. En el momento en el que se requiere recuperar la energía almacenada para usarla, el aire se libera a través de un quemador de turbina de gas mezclándose con combustible, produciéndose la combustión. Los gases que resultan de dicha combustión se expanden en una segunda turbina, equipada con generadores que permiten transformar la energía mecánica en energía eléctrica. Como el aire para la combustión está a alta presión, la salida del quemador puede ser hasta tres veces más energética que la de un sistema de turbina de gas con etapa de compresión.
- **Hidrógeno.** El hidrógeno puede producirse por vías químicas como la gasificación de biomasa, el reformado de metano, o por vía electroquímica (i.e. electrólisis del agua). El hidrógeno gas (H_2) es un vector energético extremadamente interesante, debido a su potencial para almacenar energía a gran escala durante largos períodos. Este puede almacenar energía en forma de energía química, que es fácilmente transformable en calor, o puede emplearse en un motor de combustión interna alternativo para producir energía mecánica. También puede convertirse directamente en electricidad empleando pilas de combustible. No obstante, presenta algunos inconvenientes, como el gran consumo energético y el elevado coste que conlleva electrolizar agua para obtener hidrógeno, además de su baja eficiencia (47%) en comparación con otros sistemas electroquímicos (70-90%) [8].

1.3.2. Sistemas electroquímicos para el almacenamiento de la energía

La tecnología electroquímica de almacenamiento energético por autonomía es la batería. Una batería es un dispositivo electroquímico compuesto por una o más celdas electroquímicas, que contienen en su interior un electrolito (líquido o sólido). Estas pueden convertir la energía química almacenada en los electrolitos en corriente eléctrica y viceversa. Su funcionamiento se basa en reacciones redox (de intercambio de e^-). Cada una de estas celdas está formada por un electrodo positivo y un electrodo negativo. Durante la descarga de la batería, se produce la reacción de oxidación de las especies presentes en el electrodo negativo, generándose una corriente de electrones que fluye hacia el electrodo positivo (donde se produce la reacción de reducción) a través del circuito externo. Durante la carga de la batería, gracias al aporte externo de energía en forma de electricidad, se invierte el sentido de estas reacciones, dejando a las especies nuevamente disponibles para la siguiente descarga. De esta manera, se almacena la energía eléctrica aportada en forma de energía química.

Existen diferentes tipos de baterías en base a las especies que contienen y a las reacciones químicas que ocurren. Las más importantes serán descritas a continuación.

1.3.2.1. Baterías de plomo-ácido

La tecnología predominante desde los inicios de los años 2000 es la de plomo-ácido (Figura 4). Las reacciones electroquímicas que se producen son:

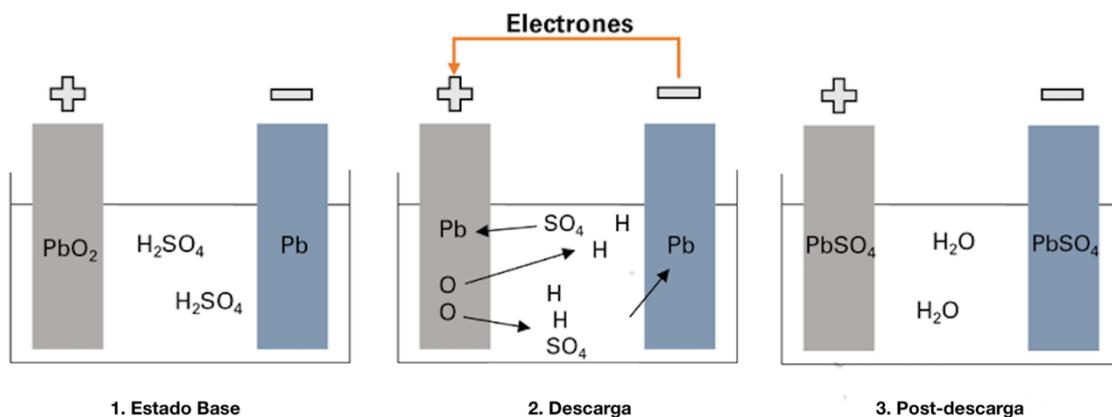
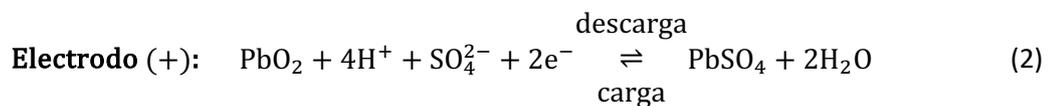
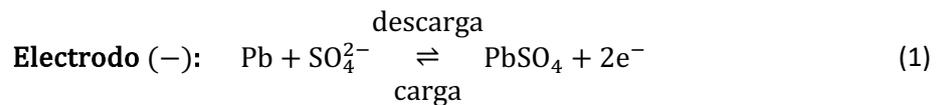


Figura 4. Esquema de funcionamiento de una batería de plomo-ácido tradicional [9].

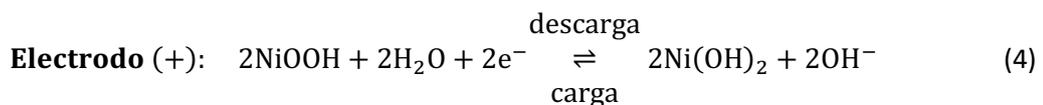
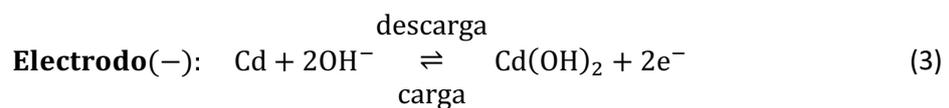
En la descarga de la batería, el plomo del electrodo negativo (Pb metálico) reacciona con el H_2SO_4 , oxidándose y generándose una corriente de electrones aprovechable por el circuito externo, que a su vez es capaz de reducir el óxido de plomo IV presente en el electrodo (+). Como ambos electrodos se basan en el mismo par redox, al cabo de un tiempo, ambos terminan recubiertos de sulfato de plomo, momento en el cual cesa la reacción electroquímica y se detiene la descarga de la batería (figura 4). Tal y como se ha comentado anteriormente, en la carga de la batería, gracias al aporte de energía eléctrica, pueden invertirse estas reacciones, regenerándose las especies para volver a empezar un nuevo ciclo de descarga-carga. Estos dos procesos pueden darse de manera cíclica hasta que los cristales de $PbSO_4$ son demasiado grandes. En este caso, se dice que la batería se ha “sulfatado”, y hay que sustituirla por una nueva.

Pese a que las baterías de plomo-ácido son las más desarrolladas, su implementación a escala industrial es difícil debido al fenómeno de sulfatación, una densidad energética baja (100-300 Wh/L) [10], la emisión de gases (ya que durante el proceso de descarga pueden emitirse gases peligrosos como el hidrógeno, por lo que es necesaria ventilación) y el impacto ambiental del plomo, ya que es un metal tóxico.

1.3.2.2. Baterías de níquel-cadmio (Ni-Cd)

Estas baterías están compuestas por un ánodo de cadmio metálico (Cd), un cátodo de hidróxido de óxido de níquel ($NiO(OH)$), y un electrolito de hidróxido potásico (KOH). Durante la descarga, el cadmio se oxida a cadmio (II) y el $NiO(OH)$ se reduce a $Ni(OH)_2$. Durante la carga, análogamente a la batería de plomo-ácido, estas reacciones se invierten (figura 5). Su principal inconveniente radica en la toxicidad del cadmio y su impacto ambiental.

Las reacciones que ocurren son:



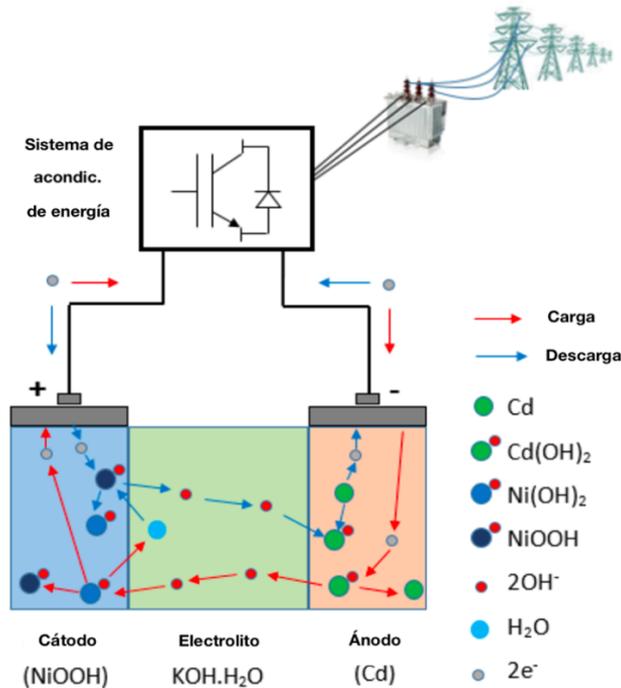
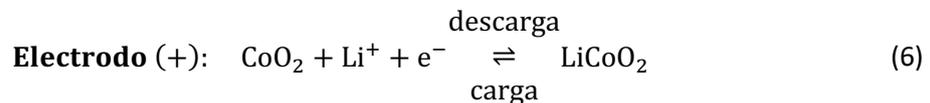
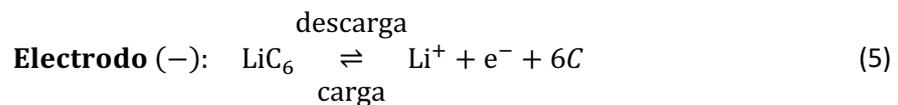


Figura 5. Esquema de funcionamiento de una batería de níquel-cadmio [11]

1.3.2.3. Baterías de iones de litio (Li-ion)

Estas están compuestas por un electrodo (-) de grafito, un electrodo (+) formado por un óxido de metal de litio (LiCoO₂, LiNiO₂), y un electrolito compuesto por una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico (como el LiPF₆). Durante la descarga, los átomos de litio se oxidan a Li⁺, liberando electrones que fluyen por el circuito externo hasta el electrodo (+), donde reaccionan con el óxido de cobalto (CoO₂) para formar óxido de litio y cobalto (LiCoO₂). Durante la carga, se invierten dichas reacciones (figura 6).

Las reacciones que ocurren son:



Las baterías de iones de litio presentan mejores prestaciones que las baterías mencionadas anteriormente, como su elevada densidad energética (200 Wh/kg), o su bajo ratio de autodescarga (0,03%), frente a un 20% en el caso de níquel cadmio [11]. Además, su tamaño y su peso reducidos, la posicionan como una excelente candidata para dispositivos electrónicos portátiles (e.g. teléfonos móviles, ordenadores portátiles, entre otros). Sin embargo, el alto coste y la limitación de no poder realizar descargas profundas son los principales inconvenientes de esta tecnología, limitando su uso para el almacenamiento de energía a gran escala [12].

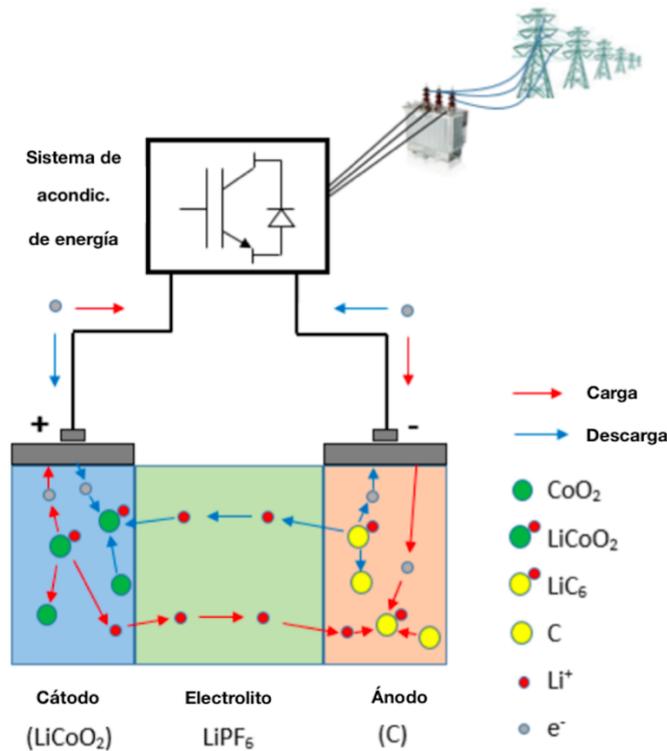


Figura 6. Esquema de funcionamiento de una batería de iones de litio [11]

1.4. BATERÍAS DE FLUJO REDOX

Aunque las baterías de flujo redox son conocidas desde el siglo XIX, recientemente han visto incrementada su popularidad debido al creciente interés por las energías renovables, hasta posicionarse a la vanguardia en el desarrollo de nuevos sistemas para almacenar energía.

Una batería de flujo es una batería recargable en la que el electrolito, que contiene una o más especies electroactivas disueltas, fluye a través de una celda electroquímica que se encarga de convertir la energía química en electricidad [13]. El electrolito se almacena en tanques externos y es bombeado a la batería cuando quiere iniciarse un proceso de carga-descarga.

1.4.1. Historia de las baterías de flujo

Las baterías de flujo son conocidas desde hace, al menos, 140 años. La primera batería de flujo de la que se tiene constancia data del año 1884, y se empleó como fuente de energía para la propulsión del dirigible 'La France'. Su química corresponde con $(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}||\text{Cl}_2|\text{Cl}^-)$ [8]. Solo un año después, en 1885, Bradley patentó una batería de flujo basada en la química $(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}||\text{Br}_2|\text{Br}^-)$ [8]. En 1933, Pissoort incluyó, aunque sin evidencia experimental, el vanadio en varios estados de oxidación como patente de una batería [8]. Un poco antes de la década de los 50, en 1949, una patente titulada "Method of storing electrical energy" fue otorgada a Kangro. Esta patente es de gran relevancia ya que contiene el primer resultado experimental para una batería de flujo. Mencionaba un sistema $(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}||\text{Cr}^{4+}|\text{Cr}^{3+})$. Kangro también mencionó alternativas al cromo como el manganeso y el vanadio, con varios estados de oxidación [8].

En el año 1958, Pieper decidió enfocarse en el sistema $(\text{Ti}^{4+}|\text{Ti}^{3+}||\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$, investigando diferentes mezclas para electrolitos y desarrollando hasta 11 baterías de flujo distintas [8]. En el año 1974, Thaller, del *Lewis Research Center* de la Nasa, publicó un artículo titulado “Electrically rechargeable redox Flow cells”. Este artículo describía una batería de flujo basada en $(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}||\text{Br}^{3+}|\text{Br}^{2+})$, y otra en $(\text{Ti}^{4+}|\text{Ti}^{3+}||\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$. Además, se describió la posibilidad de emplear una configuración con dos o cuatro tanques de almacenamiento [8]. En 1977, Gileadi y sus colaboradores publicaron un artículo en el que desarrollaban una batería de flujo $(\text{H}^+|\text{H}_2||\text{Cl}_2|\text{Cl})$. Tan solo un año más tarde, en 1978, Pellegrini y Spaziante patentaron dos tipos de baterías de flujo $(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}||\text{Cr}^{4+}|\text{Cr}^{3+})$ (que ya había descrito Kangro en 1949) y $(\text{Ti}^{4+}|\text{Ti}^{3+}||\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$, con especial atención en el proceso de control de estas [8].

En los inicios de la década de los 80, concretamente en 1981, Hruska y Savinell publicaron un artículo titulado “*Investigation of Factors Affecting Performance of the Iron-Redox Battery*”. Este artículo mencionaba por primera vez las baterías de flujo de todo-hierro $(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}||\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$ [8]. Paralelamente a Hruska y Savinell, Maria Skyllas-Kazakos, de la universidad de New South Wales, publicó en 1986 un artículo corto llamado “*New All-Vanadium Redox Flow Cell*”. En este trabajo se mostraban las primeras curvas de carga y descarga de una novedosa batería de todo vanadio $(\text{V}^{5+}|\text{V}^{4+}||\text{V}^{3+}|\text{V}^{2+})$, consistente en electrodos de grafito, disoluciones de vanadio 0,1 M en ácido sulfúrico 2 M y una membrana de intercambio aniónico. Un año después, la misma investigadora publicó una versión mejorada de la batería en la que se empleaba vanadio 1,5 M, consiguiendo eficiencias coulombicas muy similares a las que proporcionan las baterías de vanadio hoy en día (i.e. alrededor del 90%) [8].

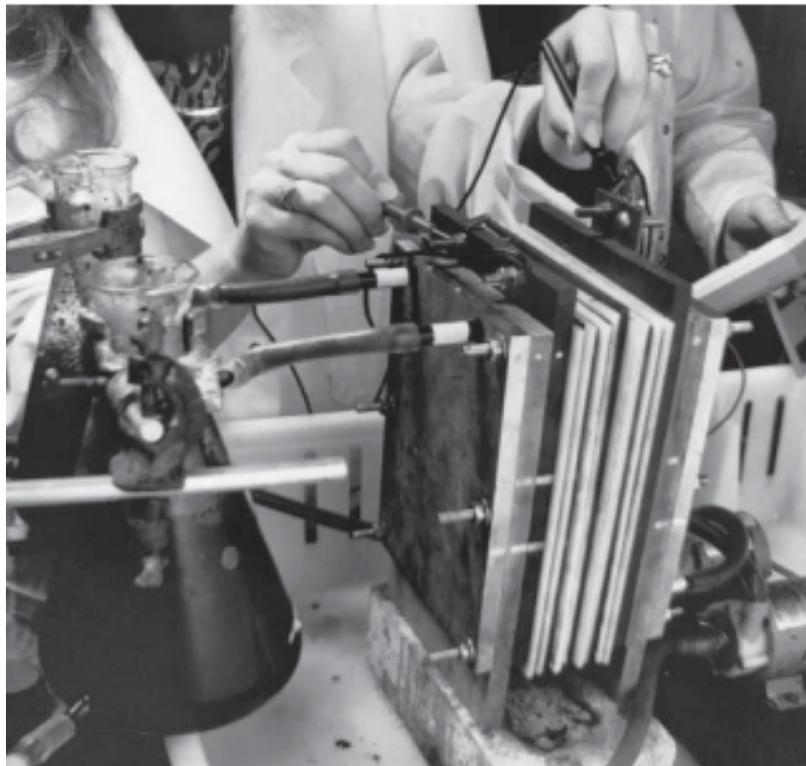


Figura 7. Primera batería de flujo de todo Vanadio [8]

Al final de la década de los 80 del siglo pasado, concretamente en 1988, Masuda y sus colaboradores publicaron un artículo que versaba sobre la primera batería de flujo orgánica. Esta empleaba un complejo del rutenio basado en ligandos bipyridínicos con el acetonitrilo [8]. En 1995, en el Reino Unido se empezaron a desarrollar de manera extraoficial baterías para almacenamiento a gran escala basadas en polisulfuros/bromuros ($S_x^{2-} | S | Br_2 | Br$) [8]. Entrados en el nuevo siglo, en 2004, Hazza, de la Universidad de Southampton, empezó a desarrollar una batería de flujo de todo plomo ($Pb^{2+} | Pb | PbO_2 | Pb^{2+}$). Justo en el mismo año, Clarke y sus colaboradores patentaron el principio de funcionamiento de la batería de flujo de Zinc-Cerio ($Zn^{2+} | Zn | Ce^{4+} | Ce^{3+}$) [8]. Para finalizar esta introducción sobre la historia de las baterías de flujo cabe mencionar que, recientemente, sobre todo a partir de 2010, se ha estado investigando en químicas para baterías de flujo tan novedosas como exóticas, como por ejemplo las baterías de flujo fotocatalíticas, las térmico-regenerativas o las basadas en microorganismos. A modo de síntesis, en la figura 8, pueden observarse los eventos más significativos en la historia de las baterías de flujo [8].

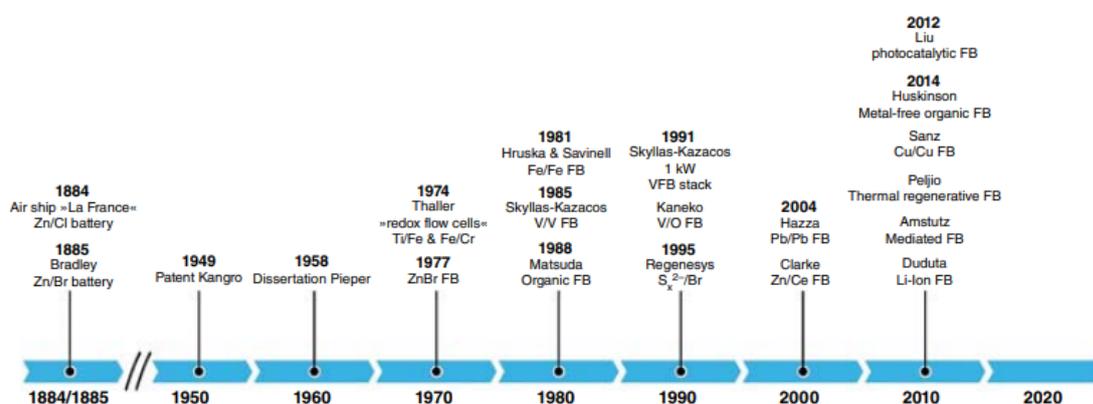


Figura 8. Eventos de mayor importancia en el desarrollo de las baterías de flujo [8]

1.4.2. Arquitectura de las RFBs

La arquitectura de las baterías de flujo se fundamenta en el uso de disoluciones, en contraste con las baterías de estado sólido, que almacenan la energía en los materiales del electrodo. Estas disoluciones contienen pares redox activos, que están separados y contenidos en tanques de almacenamiento externos. Los electrolitos contenidos en cada uno de los tanques se conocen como negolito (electrodo negativo) y posolito (electrodo positivo), en función del par redox que contengan y de la reacción que se vaya a dar. El posolito contiene al par redox con mayor potencial estándar de reducción, mientras que el negolito contiene el par redox con menor potencial estándar de reducción.

Estas baterías de flujo constan de tres elementos claramente diferenciados (figura 9): (1) los tanques de almacenamiento, donde se almacena la energía en forma de energía química; (2) las bombas, que impulsan el fluido desde los tanques hacia la batería y (3) la propia batería, donde se transforma la energía química en energía eléctrica, o viceversa, a través de reacciones redox.

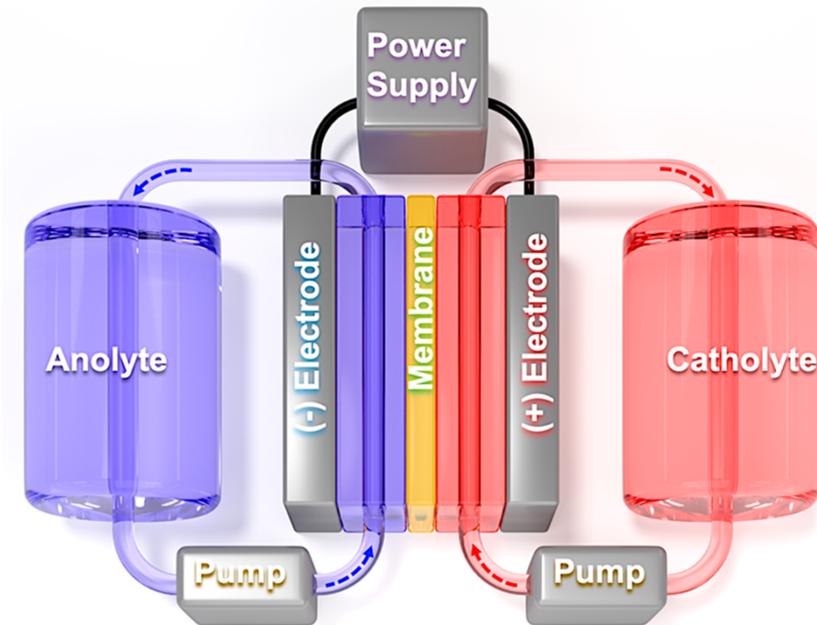


Figura 9. Diagrama esquemático de una batería de flujo (RFB) [14]

Durante la carga de la batería, la energía eléctrica aportada externamente, permite la reducción de las especies electroactivas presentes en el negolito al mismo tiempo que se da la oxidación de las especies presentes en el posolito. Esta reacción no ocurre de manera espontánea, y, por lo tanto, necesita de dicho aporte de energía eléctrica para que se produzcan ambas reacciones. De esta forma, se consigue almacenar la energía eléctrica en forma de energía química. En la descarga de la batería, ocurre el proceso contrario. En esta ocasión, la evolución de la reacción es espontánea, es decir, se produce la oxidación de las especies electroactivas presentes en el negolito, y a su vez, la reducción de las especies presentes en el posolito. Esto genera una corriente de electrones por el circuito externo, llevando a cabo la conversión de energía química a energía eléctrica.

1.4.3. Componentes de una batería de flujo

Las baterías de flujo redox (RFB) están formadas por los siguientes elementos:

- Batería.
- Tanques de almacenamiento.
- Bombas.

1.4.3.1. Batería

Consiste en una o varias celdas unitarias idénticas conectadas eléctricamente en serie. Estas están basadas en placas bipolares planas (i.e. cada una de estas placas, al polarizarse, se comporta como ánodo o cátodo en cada lado de la placa), donde cada par de placas está separado por una membrana.

A su vez, estas celdas están constituidas por varios sub-componentes (figura 10):

- Electrodo y placas bipolares: Para conseguir una configuración en stack, se disponen n placas bipolares con electrodos porosos en ambas caras. Las semirreacciones ocurren en la superficie de estos electrodos porosos, cuya estructura aumenta significativamente la superficie de reacción. El material más empleado para su construcción es el grafito, por su elevada conductividad, su elevado sobrepotencial para la evolución de gases, su resistencia química y su bajo coste. La conexión eléctrica de los electrodos positivo y negativo es realizada a través de los bornes de los colectores de corriente. Al aplicar corriente, cada una de las caras de las placas intermedias se polariza, actuando como ánodo/cátodo, obteniéndose un stack con $n+1$ celdas unidad [8].
- Marcos de flujo: Su función es conducir y distribuir los electrolitos a través del interior de la celda hacia los electrodos, garantizando un flujo uniforme a la cinética de las reacciones que tienen lugar. Generalmente de metal, como puede ser el cobre. Conectados eléctricamente a las placas bipolares finales [15].
- Membrana: Constituye una barrera física entre los dos electrolitos, para evitar la mezcla de ambos, y, a su vez, ha de ser permeable a determinados iones para asegurar la continuidad eléctrica. Las membranas más empleadas son las membranas de intercambio catiónico perfluoradas, aunque en algunos casos también se emplean membranas de intercambio aniónico [8].

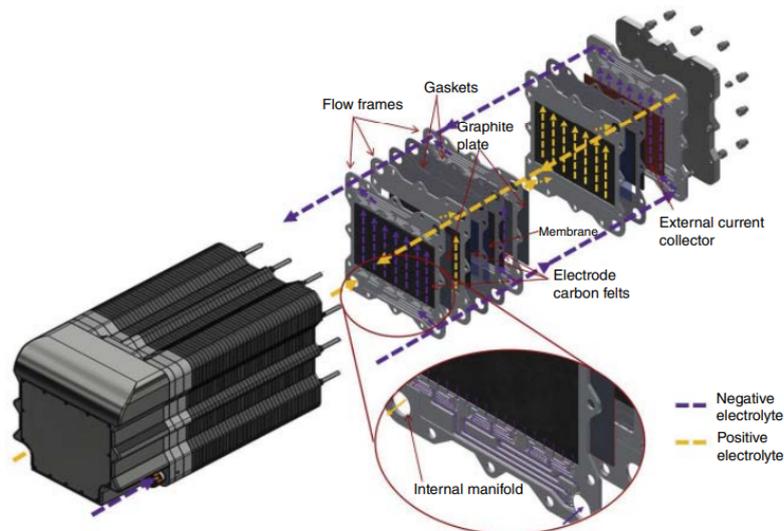


Figura 10. Batería de una RFB de todo Vanadio con un área de 600 cm² [8]

1.4.3.2. Tanques de almacenamiento

En estos tanques se almacenan los electrolitos (negolito y posolito), que contienen la energía química que posteriormente será convertida a energía eléctrica durante la descarga de la batería. La cantidad de energía que puede almacenar la batería es directamente proporcional al volumen del tanque. Alternativamente, en algunos sistemas, los tanques pueden dividirse en dos compartimentos sellados mediante un dispositivo flotante, lo que permite la extracción del electrolito gastado de un compartimento mientras se alimenta el electrolito fresco al otro compartimento [16].

1.4.3.3. Bombas

Las bombas transportan los electrolitos desde los tanques hasta la batería. Generalmente, la eficiencia de las bombas es del 50%, lo que representa aproximadamente un 2-3% del consumo energético total [17]. A menor concentración de las especies electroactivas, se requiere una mayor cantidad de electrolito y caudales más altos, lo que puede resultar en pérdidas significativas para la bomba. Aunque la tipología de bomba más común son las centrífugas, a escalas pequeñas las más empleadas son las de desplazamiento positivo [17]. Sus componentes deben ser no conductores y resistentes a la corrosión. En grandes instalaciones, deben impulsar el fluido a una presión considerable, para compensar las pérdidas por caída de presión que experimenta el electrolito al atravesar las celdas.

1.4.4. Ventajas e inconvenientes

Algunas de las ventajas de las baterías de flujo redox frente a otros sistemas de almacenamiento de energía son [8,18]:

- La ventaja más significativa viene dada por la capacidad de poder desacoplar la potencia de la batería de la cantidad de energía almacenada. Así, en el caso de requerir aumentar la capacidad de almacenar energía, simplemente se pueden emplear tanques más grandes que contengan un mayor volumen de electrolito. En caso de querer aumentar la potencia de la batería, se pueden conectar varias baterías en serie.
- Minimización de las pérdidas por autodescarga en condiciones de circuito abierto cortando el flujo de electrolito.
- Operación a la temperatura y presión del lugar donde esté confinada.
- Recarga de forma instantánea, simplemente volviendo a cargar el tanque de electrolito con electrolito cargado. Esta ventaja es muy útil, por ejemplo, para la electrificación del transporte donde se requiere, muchas veces, que la recarga sea instantánea.
- Los electrodos y electrolitos no se dañan permanentemente si la batería se sobrecarga o se descarga profundamente.

Por el contrario, estos sistemas también presentan una serie de inconvenientes que es necesario remarcar [8,18]:

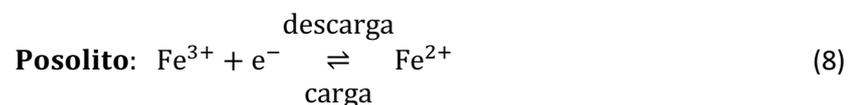
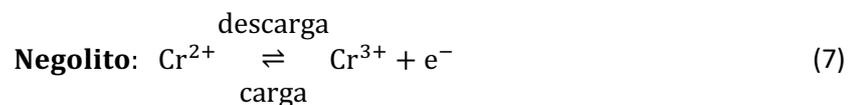
- Baja densidad volumétrica de energía (limitada muchas veces por la solubilidad de la especie activa en el electrolito). Como consecuencia, muchas veces se requiere una instalación de gran tamaño.
- Complejidad del sistema debido a la necesidad de bombas y sensores.
- Tecnología poco madura.
- Algunos electrolitos empleados son tóxicos (e.g. plomo).
- Las tasas de carga y descarga de las baterías de flujo son muy lentas: esto se puede mejorar aumentando el área de los electrodos, lo que a su vez incrementará el coste del sistema.

1.4.5. Tipos de baterías de flujo (FBs)

La clasificación de las baterías de flujo puede hacerse atendiendo al tipo de flujo. Estas se dividen en baterías de flujo puro y flujo híbrido. En las baterías de flujo puro, el electrolito es almacenado en el exterior de la celda, y solo fluye hacia esta para realizar las operaciones de carga/descarga. A su vez, dentro de la clasificación de flujo puro, encontramos las baterías de flujo redox (RFB), (cuyo máximo exponente es la de todo-vanadio (VRFB)), y las de otros flujos puros (v.g. bromuro de hidrógeno). Por otro lado, las baterías de flujo son de flujo híbrido si sólo uno de los electrolitos se almacena en el exterior de la celda (en estado líquido) y, cuando es necesario, circula hacia esta donde se encuentra el otro electrolito (en estado sólido o gaseoso). Un ejemplo es la de Zinc-Bromo. A continuación, se detallarán tres ejemplos de baterías de flujo redox que existen actualmente.

1.4.5.1. Batería de flujo de cromo-hierro

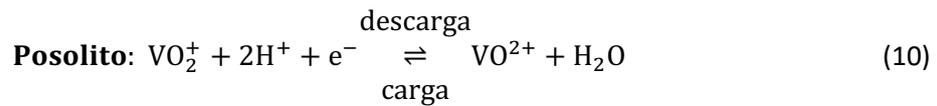
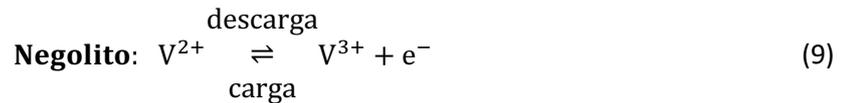
Emplea $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}$ como pares redox para el posolito y negolito, respectivamente, ambos acidificados con ácido clorhídrico [19]. En ambos electrolitos, las reacciones implicadas son de transferencia de un único electrón:



Una membrana de intercambio iónico separa los dos electrolitos para evitar el mezclado de las especies electroactivas. El voltaje de celda en condiciones de circuito abierto para esta batería es de 1,18 V. Dado que la cinética de reducción de Cr^{3+} a Cr^{2+} es lenta en la mayoría de los electrodos, se requiere de la presencia de un catalizador en el electrodo de cromo. Este catalizador también debe presentar un alto sobrepotencial para la evolución de gases, puesto que la evolución de hidrógeno es altamente competitiva a la reducción del Cr^{3+} a Cr^{2+} . Normalmente, los catalizadores más empleados son oro, talio o bismuto.

1.4.5.2. Batería de flujo de todo-vanadio (VRFB)

La química en la que se basa este tipo de baterías de flujo emplea el mismo metal en ambos compartimentos. El negolito contiene $V^{2+}|V^{3+}$ como par redox, mientras que el posolito emplea $V^{4+}|V^{5+}$. Ambas emplean ácido sulfúrico como electrolito soporte. El balance de carga se mantiene gracias a la migración de un protón a través de la membrana de Nafión[®], que mantiene separados los electrolitos. Las reacciones de carga/descarga para cada uno de los electrolitos son:

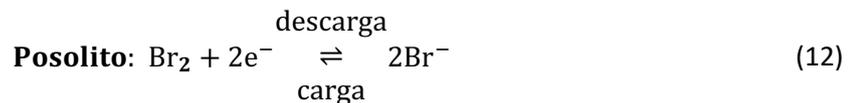
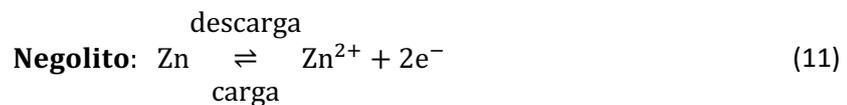


El voltaje a circuito abierto de esta batería es de 1,26 V. Algunas de las ventajas que presenta frente a la batería de cromo-hierro son: (1) se evita la contaminación cruzada entre electrolitos, ya que se emplea el mismo elemento en distintos estados de oxidación para cada uno de los electrolitos; (2) no se requieren catalizadores gracias a la cinética relativamente rápida de los pares redox de vanadio; (3) presentan un ratio muy bajo de evolución de gases durante la carga de la batería. Estas ventajas hacen de las VRFBs una tecnología prometedora para almacenamiento de energía a gran escala.

Uno de sus mayores inconvenientes, y a la vez uno de sus mayores retos, es su baja densidad energética específica (25-30 Wh·kg⁻¹) [20], comparada con otro tipo de baterías como la de iones litio. La densidad energética depende de la concentración de las especies de vanadio, pero esta está limitada por la concentración de H₂SO₄, ya que, si la concentración es de 2 M o más, se produce la precipitación del óxido de vanadio (V) en el posolito.

1.4.5.3. Batería de flujo de zinc-bromo (ZBB)

La batería de zinc-bromo (ZBB) es una de las RFBs más novedosas. La operación de estas baterías se basa en las reacciones siguientes:

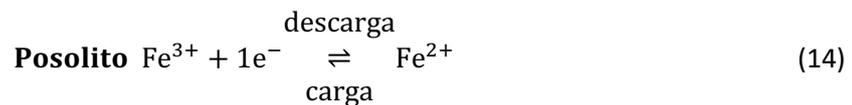
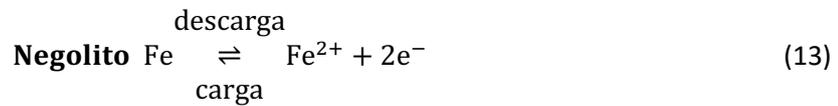


Durante la carga, el zinc se deposita en el negolito mientras que en el posolito los bromuros son oxidados a bromo gas. Durante la descarga, ocurre el proceso inverso. El voltaje a circuito abierto de la batería es de 1,82 V [8]. Aunque la densidad energética específica teórica es de 440 Wh·kg⁻¹, en la práctica está entorno a 65-75 Wh·kg⁻¹ [21], característica que la hace más interesante que la de todo-vanadio.

Uno de los problemas que presenta la ZBB es una tasa de autodescarga elevada, causada por la migración de los bromuros al compartimento del anolito. Para evitar esta problemática, se requiere un separador microporoso y una membrana de intercambio.

1.4.6. Batería de flujo de todo-hierro (AIFB)

Estas baterías emplean hierro en distintos estados de oxidación en ambos compartimentos. En la descarga de la batería, el hierro metálico es oxidado a hierro (II) en el negolito y el hierro (III) es reducido a hierro (II) en el posolito, generando una corriente de electrones por el circuito externo. Por otro lado, durante la carga de la batería se invierte el sentido de estas reacciones, gracias al aporte de energía eléctrica externa (que se almacena en la batería). Las reacciones que se dan lugar en cada electrolito son:



Algunas de las ventajas que conlleva emplear baterías de flujo de todo hierro son las ya mencionadas: buena distribución geográfica del hierro [22], así como un menor coste comparado con otras especies empleadas en otras químicas en las que se puede basar una RFB (e.g. Vanadio). Además, dado que las especies presentes en ambos electrolitos son las mismas en distintos estados de oxidación, no presentan el problema de la contaminación cruzada. Otra de las ventajas de esta química es que no presenta ningún tipo de toxicidad ni es perjudicial para el medio ambiente, lo que la convierte en una excelente candidata frente a otras que sí presenten problemas medioambientales.

El mayor de los inconvenientes de las baterías de flujo de todo-hierro es la naturaleza de los iones Fe^{3+} , especialmente en lo que a pH se refiere. Los iones férricos requieren condiciones de pH estrictamente inferiores a 3 para evitar que estos precipiten. Por tanto, este tipo de química basada en todo-hierro puede presentar problemas en lo que a baja densidad energética se refiere, debido a la baja solubilidad del Fe^{3+} en el electrolito [23]. Otro de los inconvenientes que presenta la AIFB es su baja eficiencia culómbica, debida especialmente a la reacción parásita de evolución de H_2 en el posolito durante la carga.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

CAPÍTULO 2. OBJETIVO. METODOLOGÍA. **ESTRUCTURA. RELACIÓN CON LOS ODS**

2.1. OBJETIVO

Este trabajo tiene por objetivo caracterizar una serie de electrolitos basados en sulfatos y cloruros para ser empleados como anolitos en una batería de flujo redox acuosa de todo-hierro.

2.2. METODOLOGÍA

Las características de un “buen” anolito para una AIFB son: (1) cinética rápida y reversible para la reacción de $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, de manera que se minimicen las pérdidas por activación; (2) elevada selectividad hacia la reacción de interés ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), de manera que se eviten reacciones indeseadas o parásitas como la evolución de gases; (3) elevada velocidad de transporte de materia, de manera que las pérdidas por concentración sean mínimas; (4) elevada conductividad del electrolito y (5) elevada solubilidad del hierro en el electrolito estudiado, con el objetivo de maximizar la densidad energética de la batería de flujo.

En este trabajo se cuantificaron las propiedades asociadas a cada uno de estos requisitos para los diferentes electrolitos considerados. Para cuantificar los requisitos (1) y (3) se emplearon las técnicas de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancias electroquímicas para determinar la constante cinética heterogénea estándar (k^0), el coeficiente de transferencia de carga (α) y el coeficiente de difusión (D). En el caso del requisito (2), se empleó únicamente la voltametría cíclica para determinar la ventana electroquímica de trabajo para cada uno de los electrolitos. Para el requisito (4), se midió la conductividad del electrolito empleando un conductímetro. Por último, para estudiar la solubilidad del hierro en cada electrolito de la serie considerada (5), se estimó la solubilidad del Fe en los diferentes electrolitos mediante cálculos de equilibrio químico.

2.3. ESTRUCTURA

El presente trabajo está estructurado en 5 capítulos:

- En el primer capítulo, se introduce el modelo energético actual y la actual crisis energética, presentando las fuentes de energía renovable como una posible solución a la crisis. Se diserta sobre el problema de la intermitencia de las energías renovables, y se presentan diversas soluciones al problema, que giran en torno al almacenamiento de la energía. Se hace hincapié en las baterías como sistemas para almacenar energía, en particular, las baterías de flujo redox basadas en la química de todo-hierro.
- En el segundo capítulo, se define el objetivo general del presente trabajo, la metodología seguida para llevarlo a cabo, la estructura general del trabajo por capítulos y la relación con los objetivos de desarrollo sostenible (ODS).
- En el tercer capítulo, se detalla la metodología empleada para la caracterización de electrolitos basados en sulfatos y cloruros, así como el procedimiento seguido para evaluar la solubilidad del Fe.
- En el cuarto capítulo, se presentan los resultados de la caracterización experimental de los electrolitos y de la solubilidad del hierro en estos. Se extraen los parámetros relativos a la cinética, transporte de masa y evolución de gases para cada uno de los electrolitos considerados (caracterización experimental), y se determina la densidad volumétrica de capacidad energética máxima de una AIFB, basada exclusivamente en cálculos de equilibrio químico. A partir de estos resultados, se infiere cuál de los electrolitos es el óptimo para emplearlo como anolito en una batería de todo hierro.
- En el quinto capítulo, se extraen las conclusiones del trabajo.

2.4. RELACIÓN CON LOS ODS

La ONU estableció, para el año 2030, una serie de metas a alcanzar destinadas a “lograr un futuro mejor y más sostenible para todos”. Estos objetivos van desde erradicar la pobreza en el mundo, pasando por generar energía asequible y no contaminante, conseguir la igualdad entre las personas, hasta salvaguardar la vida de los ecosistemas terrestres y marinos.

Este trabajo contribuye directamente a alcanzar algunos de ellos, e, indirectamente, contribuye a otros de los 17 objetivos de desarrollo que se plantean. A continuación, se muestran los ODS con mayor vinculación con el presente trabajo:

- **7. Energía asequible y no contaminante.** La AIFB permitiría almacenar energía en períodos en los que la producción excede a la demanda para emplearla en períodos en los que la producción es inferior a la demanda. Además, permitiría almacenar energía proveniente de lugares donde se generen excesos de energía en lugares en los que las condiciones de generación de energía sean difíciles. Como el hierro es un metal relativamente económico, en comparación con otros metales empleados en RFBs [24], esta constituye una forma asequible para almacenar energía. Su química basada únicamente en hierro, que no presenta ningún tipo de toxicidad ni es perjudicial para el medio ambiente, convierten a las AIFBs en excelentes candidatas frente a otras baterías cuya gestión de fin de ciclo sí genera problemas medioambientales. En particular, este trabajo contribuye a alcanzar las metas 7.1, 7.2, 7.3 y 7.b de este ODS.

- **9. Industria, innovación e infraestructura.** La gran ventaja de las RFBs es la capacidad de poder separar la potencia de la batería de la capacidad de almacenar energía. La capacidad de almacenar energía es directamente proporcional al volumen de electrolito en los tanques. Es decir, a mayor volumen de electrolito, mayor capacidad de almacenar energía tendrá la batería. Esto convierte a las RFBs en excelentes candidatas para ser empleadas en la industria, donde muchas veces se necesitan almacenar grandes cantidades de energía con tiempos relativamente prolongados. En cuanto a las metas específicas de este objetivo, este trabajo contribuye a conseguir las metas 9.1, 9.4 y 9.5.
- **11. Ciudades y comunidades sostenibles.** Las baterías de flujo son excelentes para el almacenamiento de energía a gran escala, lo que es crucial para integrar fuentes de energía renovables, como la solar y la eólica, en la red eléctrica. Esto ayuda a las ciudades a depender menos de los combustibles fósiles, reduciendo así las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorando la calidad del aire. Estas baterías pueden proporcionar una fuente de energía estable y confiable, incluso durante interrupciones en el suministro eléctrico. Esto es esencial para que servicios críticos (como hospitales, sistemas de transporte y servicios de emergencia) funcionen sin interrupciones. Este trabajo contribuye específicamente a alcanzar la meta 11.6 de este ODS.
- **13. Acción por el clima.** El hecho de emplear baterías de flujo para almacenar energía renovable está ligado a reducir la dependencia de los combustibles fósiles, lo que ayuda a minimizar los impactos del cambio climático. Además, estas están estrechamente relacionadas con las energías renovables, ya que ayudan a mitigar el problema de su intermitencia, permitiendo almacenar la energía producida al cubrir la demanda en exceso, y empleándola en momentos de mayor necesidad. Particularmente, este trabajo contribuye a alcanzar la meta 13.1 de este objetivo.

En la figura 11 se representan, en color, los ODS a los que contribuye este TFG, y en blanco y negro, los ODS a los que el presente trabajo no realiza, de manera directa, ninguna contribución.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa



Figura 11. ODS con mayor vinculación a este TFG. Los ODS con color son los que están directamente relacionados con este TFG.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha descrito anteriormente, las dos líneas principales de este trabajo son la caracterización experimental de electrolitos basados en sulfatos y cloruros para emplearlos como anolitos en baterías de flujo de todo-hierro, y el cálculo de la solubilidad de las especies de hierro en estos electrolitos. En este capítulo se pretende detallar la metodología seguida para lograr los objetivos planteados en el presente trabajo.

3.2. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE ELECTROLITOS

Las características que ha de presentar un electrolito para ser considerado un buen anolito para emplearlo en una batería de flujo de todo hierro son: (1) cinética rápida y reversible para la reacción de interés $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, de manera que se minimicen las pérdidas por activación; (2) elevada selectividad hacia la reacción de interés ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), de manera que se eviten reacciones indeseadas o parásitas como la evolución de gases; (3) elevada velocidad de transporte de materia, de manera que las pérdidas por concentración sean mínimas; (4) elevada conductividad del electrolito y (5) elevada solubilidad del hierro en el electrolito estudiado, con el objetivo de maximizar la densidad energética de la batería de flujo.

En este trabajo se consideraron los siguientes 4 electrolitos:

- H_2SO_4 1M
- H_2SO_4 0,001M
- HCl 1M
- HCl 0,1M

La elección de estos electrolitos se realizó atendiendo a dos razones: Estudiar el efecto del medio (sulfato y cloruro), y estudiar el efecto del pH dentro de cada uno de estos medios, manteniendo constante la fuerza iónica.

3.2.1. Fundamentos teóricos

A continuación, se introducirán los fundamentos necesarios para la determinación de los parámetros relativos a la cinética electroquímica (k^0 , α) y al transporte de materia (D), necesarios para caracterizar, desde el punto de vista electroquímico, cada uno de los electrolitos en la serie considerada.

3.2.1.1. Determinación del tipo de reversibilidad de la reacción

Una buena batería de flujo redox requiere de características cinéticas favorables que permitan minimizar las pérdidas de activación.

La reversibilidad electroquímica indica una transferencia de electrones rápida que mantiene el equilibrio termodinámico entre la superficie del electrodo y la interfase. Para sistemas reversibles, la corriente está limitada únicamente por la transferencia de materia. Por el contrario, una reacción irreversible electroquímica indica una transferencia de carga lenta. En este caso, la corriente está limitada por la transferencia de carga. Además, en la literatura, se define el término cuasireversible, que se refiere a una situación intermedia entre ambos extremos. En este caso, se habla de control mixto, es decir, la corriente está a la vez limitada por la transferencia de carga y de materia.

La reversibilidad electroquímica (para una velocidad de barrido dada) se puede determinar a partir de la diferencia de potencial entre picos en una voltametría cíclica (CV). Para ello, tal y como puede observarse en la figura 12 (a), deberá realizarse una voltametría cíclica a una velocidad de barrido razonable (e.g. 50 mV/s), identificando la posición y la altura de los picos respecto a la línea base. Posteriormente, tal y como se refleja en la figura 12 (b), se determinará el tipo de reversibilidad electroquímica de la reacción en base a la diferencia de potencial entre picos (ΔE_p).

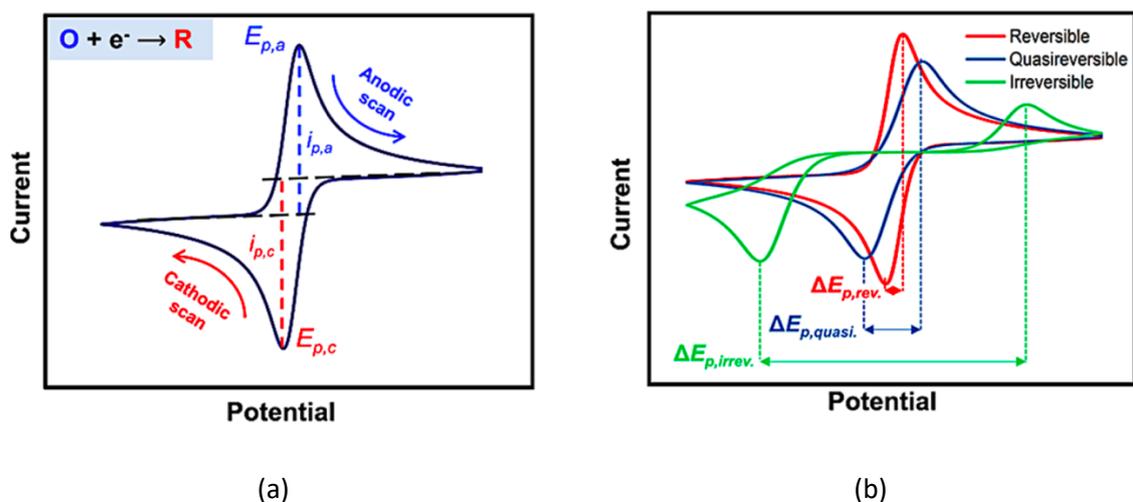


Figura 12. (a) Determinación de los potenciales de pico y (b) determinación de la reversibilidad de la reacción [14]

Según Wang y sus colaboradores [14], para sistemas electroquímicamente reversibles, la corriente está limitada únicamente por el transporte de materia, y los potenciales de pico, así como la diferencia de potencial entre los picos, son independientes de la velocidad de barrido (v). Para determinar si una reacción es reversible, se tendrán que identificar el potencial de ambos picos ($E_{p,a}$ =potencial del pico anódico y $E_{p,c}$ =potencial del pico catódico), y calcular la separación entre picos ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$). Wang y sus colaboradores [14] proporcionan un criterio para clasificar la reacción según su reversibilidad electroquímica (para una velocidad de barrido dada) a partir de la diferencia de potencial entre picos:

$$\text{Reversible si } \Delta E_{p,rev.} \leq (57/n) \text{ mV} \quad (15)$$

$$\text{Irreversible si } \Delta E_{p,irrev.} \geq (200/n) \text{ mV} \quad (16)$$

$$\text{Cuasireversible si } \Delta E_{p,rev.} < \Delta E_{p,cuasi} < \Delta E_{p,irrev.} \quad (17)$$

Donde n denota el número de electrones transferidos en la reacción.

3.2.1.2. Determinación de los parámetros cinéticos: k^0 y α

De las características mencionadas en el apartado introductorio de este capítulo, la característica (1), puede ser cuantificada evaluando la velocidad de transferencia de carga, que se encuentra embebida en k^0 , la constante cinética heterogénea estándar. Este coeficiente cuantifica la velocidad de transferencia de electrones entre las especies electroactivas y la superficie del electrodo [34]. Valores bajos de k^0 están relacionados con cinéticas lentas, lo que se traduce en elevados sobrepotenciales de activación, y, por tanto, bajos desempeños en RFBs.

Wang y sus colaboradores [14], dan una estimación de ordenes de magnitud para constantes cinéticas en función de la reversibilidad electroquímica para una determinada vel. de barrido. Así, las reacciones electroquímicas reversibles presentan elevados valores de la constante cinética para una vel. de barrido de 50 mV/s ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s), las cuasirreversibles presentan valores menores para dicha constante a la misma vel. de barrido ($10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s), mientras que las reacciones electroquímicas irreversibles, presentan valores inferiores también a 50 mV/s ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s). Los parámetros cinéticos (k^0 y α) se pueden medir mediante CV: para ello, se realizan CVs a distintas velocidades de barrido, y, empleando modelos matemáticos, pueden estimarse dichos parámetros. Una simulación de la forma que presentan dichas voltametrías en función de la reversibilidad electroquímica puede observarse en la figura 13.

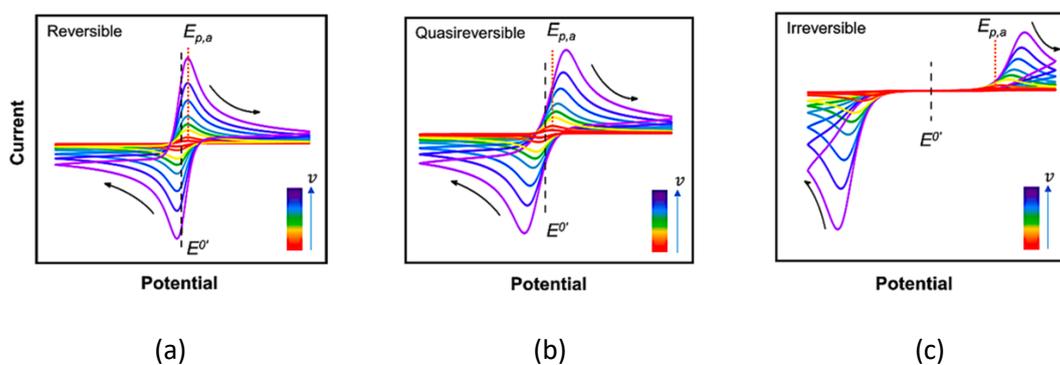


Figura 13. Simulación de voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido para (a) sistema reversible; (b) sistema cuasireversible y (c) sistema irreversible [14]

Para reacciones irreversibles, la constante cinética (k^0), puede ser estimada a partir de la relación entre la intensidad de pico (I_p) y la diferencia entre el potencial de pico (E_p), y el potencial formal ($E^{0'}$), tal y como se puede ver en la ecuación 18 [25], donde A_e es el área del electrodo (en cm^2), C^* la concentración de especie activa en el bulk (en mol/cm^3), F la constante de Faraday (96485 C/mol), R la constante de los gases ideales (8,314 J/mol·K) y T la temperatura en grados Kelvin.

$$\ln(I_p) = \ln(0,227FA_e k^0 C^*) - \left(\frac{\alpha F}{RT}\right) \cdot (E_p - E^{0'}) \quad (18)$$

De acuerdo con la expresión 18, al representar el $\ln(I_p)$ frente a $E_p - E^{0'}$, se debe obtener una recta. De la pendiente de dicha recta, se puede estimar α , y de su ordenada en el origen, k^0 .

3.2.1.3. Determinación del coeficiente de difusión (D)

La difusividad de las especies implicadas en la reacción electroquímica es crucial para el desempeño de una RFB, ya que un transporte lento se traduce en mayores pérdidas de concentración. El coeficiente de difusión indica la facilidad de difundirse de las especies activas desde el electrolito hasta la superficie del electrodo. Para reacciones irreversibles, se cumple la siguiente relación entre I_p y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (\sqrt{v}) [25]:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{\alpha} \cdot A_e \cdot C^* \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{v} \quad (19)$$

Según esta expresión, al representar I_p frente a \sqrt{v} se debe obtener una recta que pasa por el origen, de cuya pendiente se puede estimar D (si y solo si se conoce α).

3.2.2. Técnicas empleadas

Para caracterizar cada uno de los electrolitos se empleó, fundamentalmente, la técnica de voltametría cíclica (CV). No obstante, también se empleó la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) para corregir el efecto de la resistencia no compensada. A continuación, se da una breve descripción del fundamento de cada una de ellas.

1) Voltametría cíclica (CV)

Esta técnica consiste en la realización de un barrido de potencial entre dos límites establecidos, a la vez que se registra la corriente resultante. El potencial, que se aplica entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo de referencia (RE), varía de manera lineal entre estos dos límites a una velocidad de barrido dada. Como resultado de la aplicación del potencial, se genera una respuesta en forma de corriente (intensidad) entre el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE), que se registra junto con el potencial aplicado. Como su propio nombre indica, al alcanzar uno de los límites, el sentido del barrido se invierte hasta llegar al otro límite, completándose así un ciclo. La representación gráfica de la corriente frente al potencial aplicado, conocida como voltamograma, permite extraer la información y los parámetros electroquímicos relevantes [37].

2) Espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS)

En este TFG se ha aplicado EIS con el objetivo de medir la resistencia no compensada (R_0) (figura 14), para posteriormente corregir los CVs. La caída de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo es la resistencia óhmica (también conocida como resistencia no compensada). La resistencia óhmica depende de la conductividad del electrolito y de la geometría del electrodo y de la celda. Por tanto, la EIS se empleó para determinar dicha R_0 y corregir los voltamogramas con la resistencia no compensada. R_0 se puede obtener del diagrama de Nyquist de la intersección a altas frecuencias del espectro con el eje real (Z_{real}), tal y como se refleja en la figura 15.

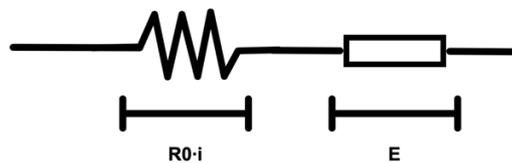


Figura 14. Esquema eléctrico de la resistencia no compensada (elaboración propia).

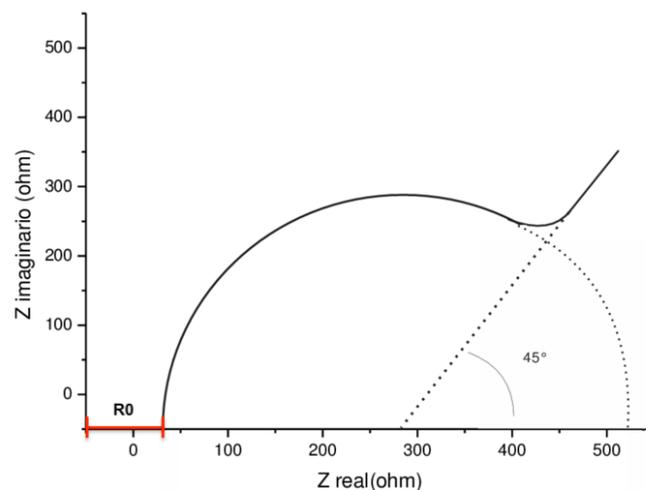


Figura 15. Determinación de R_0 en el diagrama de Nyquist.

3.2.3. Montaje y procedimiento experimental

El montaje empleado para la caracterización electroquímica consta de los siguientes elementos (figura 16): (1) Potenciostato/galvanostato Autolab 302N con módulo FRA2; (2) contraelectrodo de platino (CE); (3) electrodo de trabajo de carbono vitrificado (WE); (4) electrodo de referencia (Ag/AgCl) 3M ; (5) celda; (6) camisa intercambiadora de calor; (7) baño termostataado; (8) bomba impulsora de fluido; (9) ordenador para la adquisición de datos. Como puede observarse en la figura 16, se trabajó con una configuración de 3 electrodos. El área del electrodo de trabajo es de $A_e = 7,10 \text{ mm}^2$, mientras que la del contraelectrodo de platino es de $A_e = 113,10 \text{ mm}^2$.

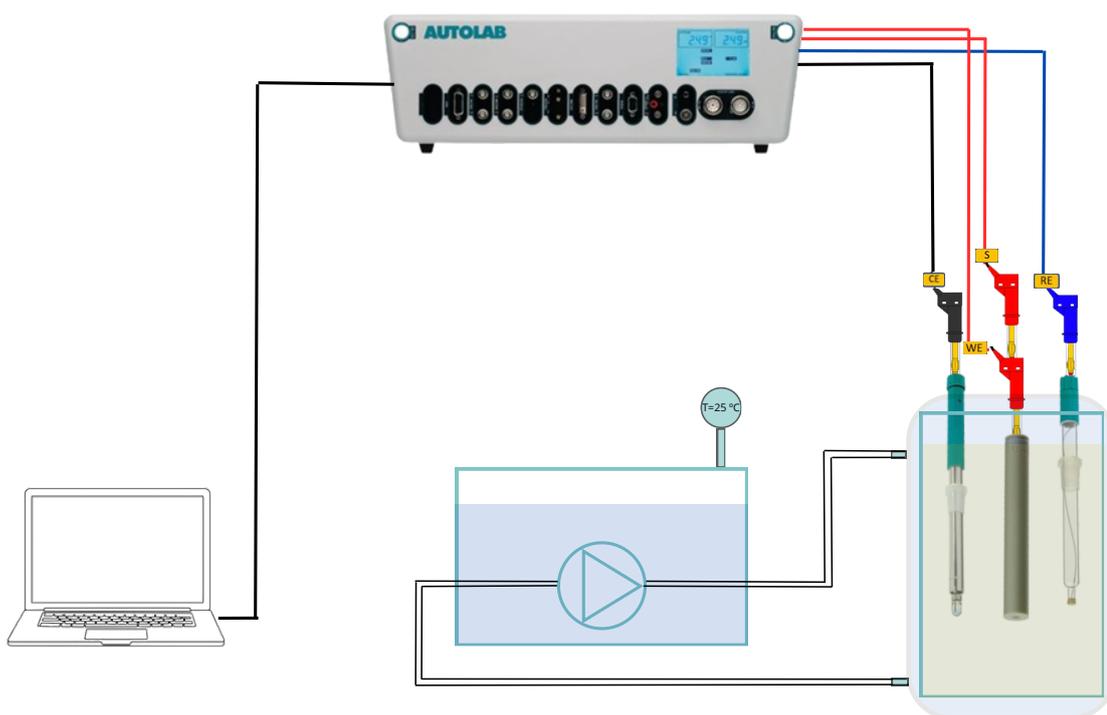


Figura 16. Esquema del montaje empleado para la caracterización electroquímica experimental.

Para las caracterizaciones de cinéticas electroquímicas, el estado superficial del electrodo es crítico. Por ello, fue necesario realizar un pretratamiento que asegurase la reproducibilidad de los experimentos. Para ello, se limpiaron los electrodos sumergiéndolos en agua destilada durante 5 minutos. Posteriormente, se llenó la celda con H_2SO_4 3 M (figura 17), y se realizó una activación electroquímica, consistente en la realización de una voltametría cíclica con 100 ciclos, en el rango $[-0,25\text{ V} ; 1,5\text{ V}]$ contra una referencia de Ag/AgCl 3 M a una velocidad de barrido de 200 mV/s, seguida de otra voltametría cíclica, esta vez con 20 ciclos, en el rango $[-0,25\text{ V} ; 1,7\text{ V}]$ contra una referencia de Ag/AgCl 3 M y a una velocidad de barrido de 200 mV/s.



Figura 17. Montaje para el pretratamiento de los electrodos con H_2SO_4 3 M.

Para la realización de estos experimentos, se estableció que la temperatura del baño fuese de $25\text{ }^\circ\text{C}$, y, en consecuencia, también la de la celda. En todo momento, durante la realización de los ensayos de caracterización de electrolitos, se monitoreó con un termómetro que la temperatura de la celda fuese constante e igual en todos los días en los que se realizaron dichos experimentos. Esto es debido a que la cinética de la reacción depende fuertemente de la temperatura (ecuación de Arrhenius). Una vez realizado el pretratamiento, la celda fue montada y llenada con 100 mL del electrolito en cuestión. Los electrolitos empleados para la caracterización experimental fueron:

- H_2SO_4 1M + 50 mM de FeSO_4 + 50 mM de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- H_2SO_4 0,001 M + Na_2SO_4 0,999 M + 50 mM de FeSO_4 + 50 mM de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- HCl 1M + 50 mM de FeCl_2 + 50 mM de FeCl_3
- HCl 0,1M + NaCl 0,9 M + 50 mM de FeCl_2 + 50 mM de FeCl_3

Se realizaron todas las conexiones con el equipo de medida, como se detalla en la figura 18, y se llevan a cabo las medidas para la caracterización de cada uno de los electrolitos, que consistieron en:

- i. Medida de EIS para determinar el valor de la resistencia no compensada (R_0) y corregir los CVs.
- ii. Voltametrías cíclicas, con 3 ciclos, a potenciales entre $-0,1\text{ V}$ y 1 V respecto a una referencia de Ag/AgCl, a distintas velocidades de barrido, para determinar los parámetros cinéticos (α y k^0) y el coeficiente de difusión (D), cuya obtención se respalda en los fundamentos teóricos del presente capítulo.
- iii. Voltametrías lineales para determinar la ventana electroquímica de cada electrolito, y cuantificar la evolución de gases de cada uno de ellos.

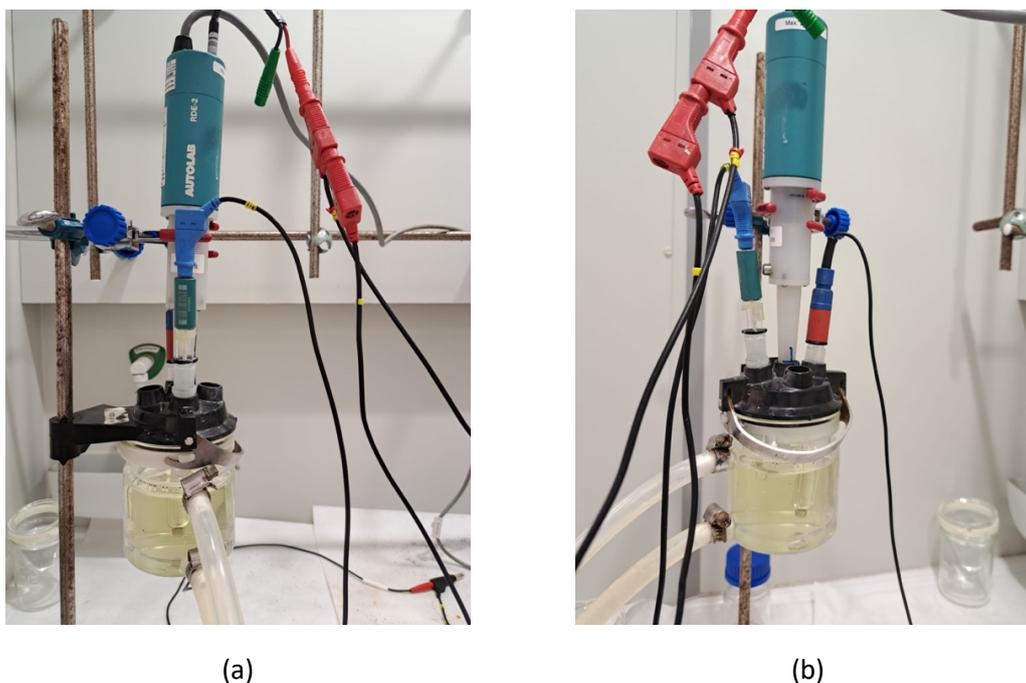


Figura 18. Detalles del montaje y las conexiones realizadas.

3.2.4. Optimización del procedimiento de medida

Previamente a la realización de los ensayos de caracterización de los electrolitos de la serie considerada, se llevaron a cabo estudios para determinar la influencia de determinadas variables sobre las voltametrías/impedancias, así como la optimización de ciertos parámetros relativos a las mismas. El objeto de dichos estudios es tratar de comprender y cuantificar, individualmente, cada una de las variables que pueden afectar a las medidas, para poder tener una comprensión mucho más profunda en el momento de analizar los resultados de este trabajo.

3.2.4.1. Optimización de la amplitud en EIS

Según J. Giner y sus colaboradores [38], el concepto de impedancia está definido por la ley de Ohm generalizada. Esta ley requiere el cumplimiento de 3 condiciones para ser válida: causalidad, linealidad y estabilidad. Puesto que la mayoría de los sistemas electroquímicos son altamente no lineales (ya que son gobernados por la ecuación de Butler-Volmer, que es una función exponencial), para lograr la linealidad se deben emplear perturbaciones de baja amplitud durante las mediciones EIS. Esto presenta un inconveniente, ya que perturbaciones de pequeña amplitud se traducen en relaciones señal-ruido bajas. En consecuencia, la calidad de una medida de EIS vendrá determinada por un compromiso entre una amplitud lo suficientemente grande para obtener una buena relación señal-ruido, y, a su vez, una amplitud lo suficientemente pequeña para evitar efectos no-lineales significativos.

Para hallar la perturbación de amplitud óptima, se realizaron medidas de EIS potenciostática (i.e fijando el potencial y midiendo la intensidad) de un mismo electrolito (5 mM FeCl_2 + 5 mM FeCl_3 + 1 M NH_4Cl) empleando 3 perturbaciones de amplitudes diferentes (1 mV, 10 mV, 100 mV). En la figura 19 puede observarse el diagrama de Nyquist obtenido al realizar las tres medidas de EIS. Puesto que, para la realización de este estudio, la EIS se empleó con el único objetivo de

determinar la resistencia no compensada (R_0), puede afirmarse que, en base a lo observado en la figura 19, no hay diferencia alguna en la intersección a altas frecuencias con el eje real en los diagramas obtenidos para las 3 amplitudes. En conclusión, puede afirmarse que, a nivel de la obtención del valor de R_0 en EIS, cualquiera de las 3 amplitudes (1 mV, 10 mV, 100 mV) conduce al mismo valor de R_0 . No obstante, a bajas frecuencias, sí se observan diferencias significativas en los distintos espectros de EIS. Para cada una de las amplitudes de perturbación, 5 frecuencias fueron seleccionadas (1840|791|0,687|0,222|0,01 Hz). La figura 20 muestra las figuras de Lissajous para las cinco frecuencias seleccionadas y para cada amplitud de perturbación. La combinación de una baja amplitud de perturbación (1 mV) y bajas frecuencias (10 mHz, 222 mHz y 687 mHz) se traduce en relaciones señal-ruido bajas (i.e. el ruido se vuelve significativo). Al aumentar la amplitud de la perturbación (10mV y 100 mV), el ruido deja de ser significativo a las frecuencias estudiadas. Sin embargo, la combinación de elevadas amplitudes de perturbación (100 mV) y bajas frecuencias (10 mHz), se traducen en efectos no-lineales significativos. En consecuencia, la amplitud de perturbación óptima es de 10 mV, ya que presenta una buena relación señal-ruido, sin generar efectos no lineales significativos.

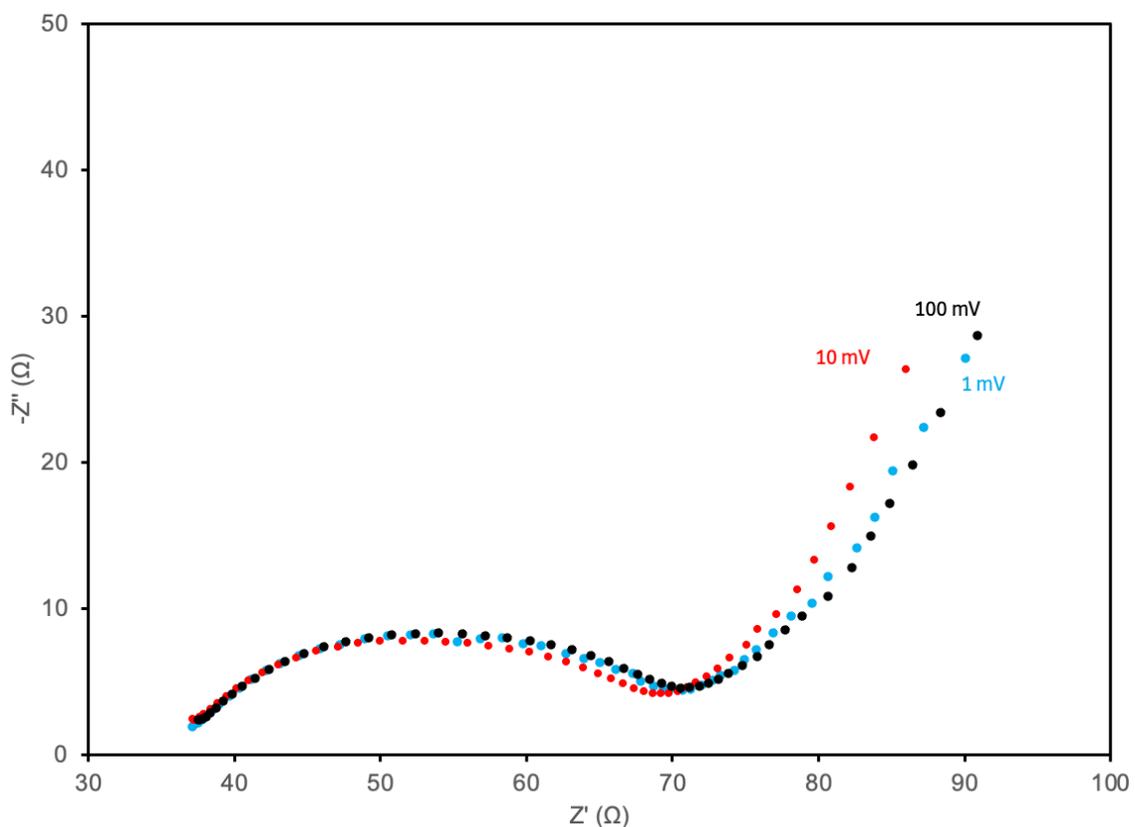


Figura 19. Espectros EIS potenciostática obtenidos para un electrolito (5 mM FeCl_2 + 5 mM FeCl_3 + 1 M NH_4Cl), a diferentes amplitudes de perturbación.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

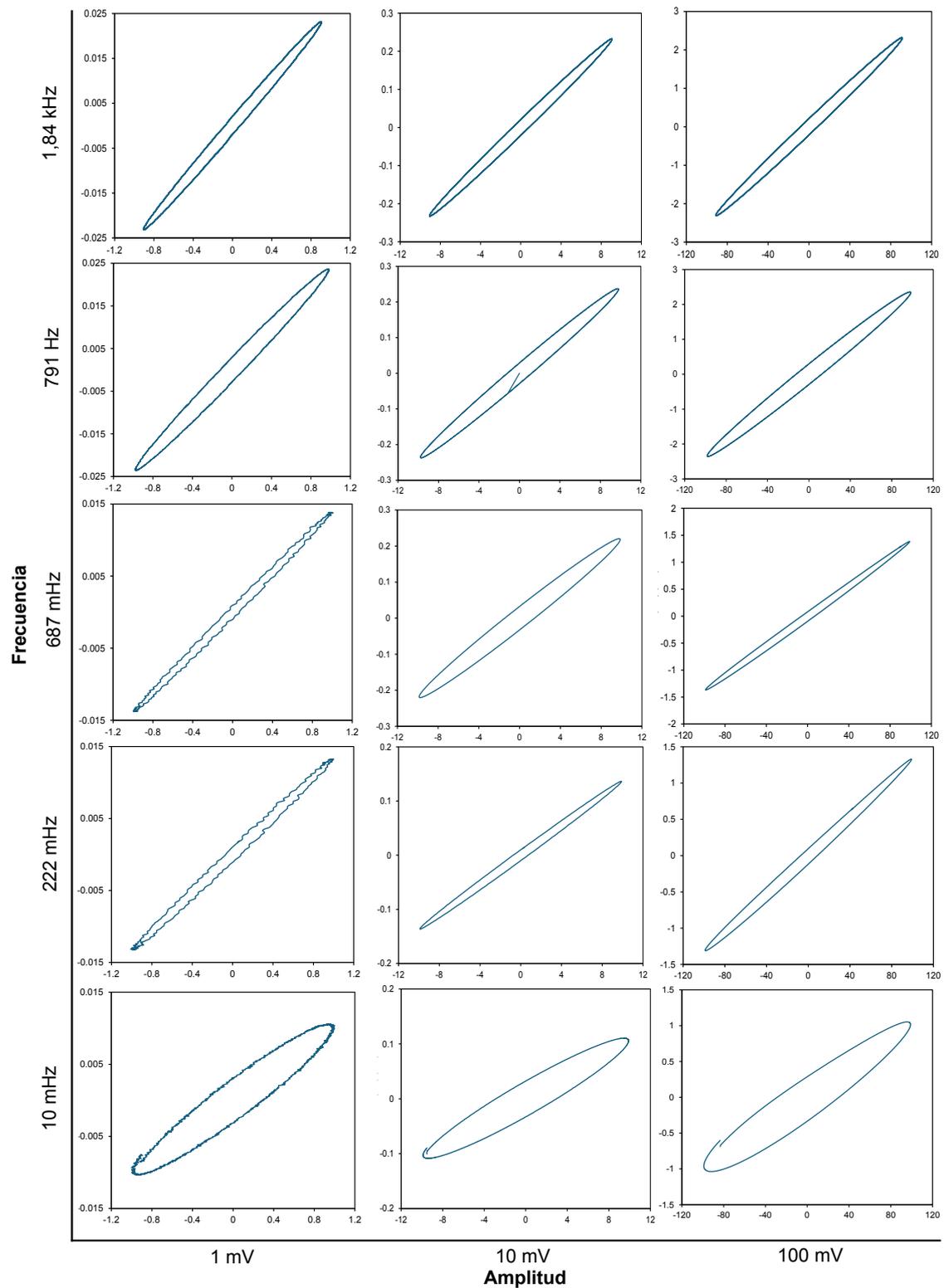


Figura 20. Curvas de Lissajous a distintas frecuencias para distintas amplitudes de perturbación. En cada gráfico individual se representa la intensidad (mA) en el eje de ordenadas frente al potencial (mV) en el eje de abscisas.

3.2.4.2. Efecto de la concentración de hierro sobre la voltametría

Para identificar si los picos de los voltamogramas corresponden a las reacciones de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (anódico) y de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (catódico), se varió la concentración de la mezcla de hierro introducido desde 25 hasta 150 mM, manteniendo constante la concentración de electrolito (H_2SO_4 1 M). Para ello se realizaron medidas de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 10 mV/s para cada uno de los electrolitos con distinta concentración de hierro (figura 21).

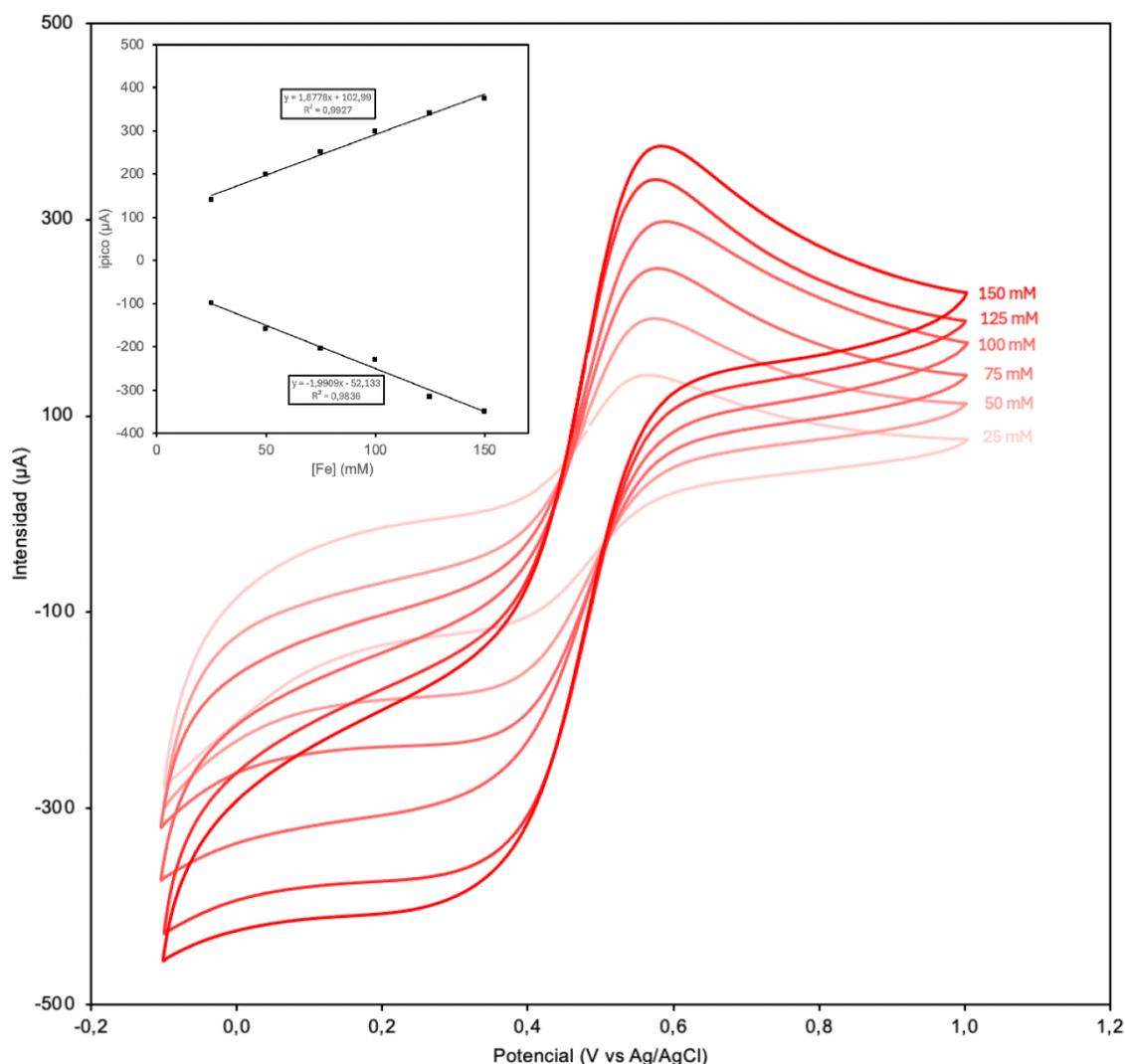


Figura 21. Voltamogramas obtenidos para un electrolito ($\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M) donde varía la concentración de Fe desde 25 mM hasta 125 mM. En el inserto puede observarse la relación entre la intensidad de los picos y la concentración de Fe

Del análisis de la figura 21 pueden extraerse 2 conclusiones: (1) como se quería demostrar, los picos de la rama anódica ($\sim 0,6$ V vs Ag/AgCl) y de la rama catódica ($\sim 0,4$ V vs Ag/AgCl), son debidos al hierro presente en el electrolito. Puesto que, en las voltametrías para la caracterización de los electrolitos, la información de la cinética electroquímica se extrae directamente de la intensidad y del potencial de estos picos, es importante asignar que estos picos son debidos al hierro presente en el electrolito. Además, como puede verse en el inserto

de la figura 21, se observa una relación lineal creciente de la intensidad absoluta de estos picos frente a la concentración de hierro en el electrolito (i.e. cuanto mayor es la concentración de hierro, mayor es la intensidad (en valor absoluto) de estos picos). Además, puede observarse que la pendiente de dichas rectas (en valor absoluto) es muy similar, por lo que puede decirse que la intensidad de los picos crece en la misma proporción en las ramas anódica y catódica del voltamograma, con el aumento de la concentración de Fe.

3.2.4.3. Efecto de la concentración de electrolito sobre la voltametría

El efecto de la concentración del electrolito sobre los voltamogramas fue estudiado mediante la variación de la concentración total de H_2SO_4 del electrolito, manteniendo constante la concentración de hierro. Concretamente, se realizaron voltametrías cíclicas a cuatro electrolitos con una mezcla equimolar de 50 mM de Fe^{2+} y Fe^{3+} , introducidos como sulfatos (i.e. FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Estos electrolitos diferían en la concentración de electrolito soporte (i.e. H_2SO_4), que era de 0,01 M, 0,1 M, 0,5 M y 1 M, respectivamente.

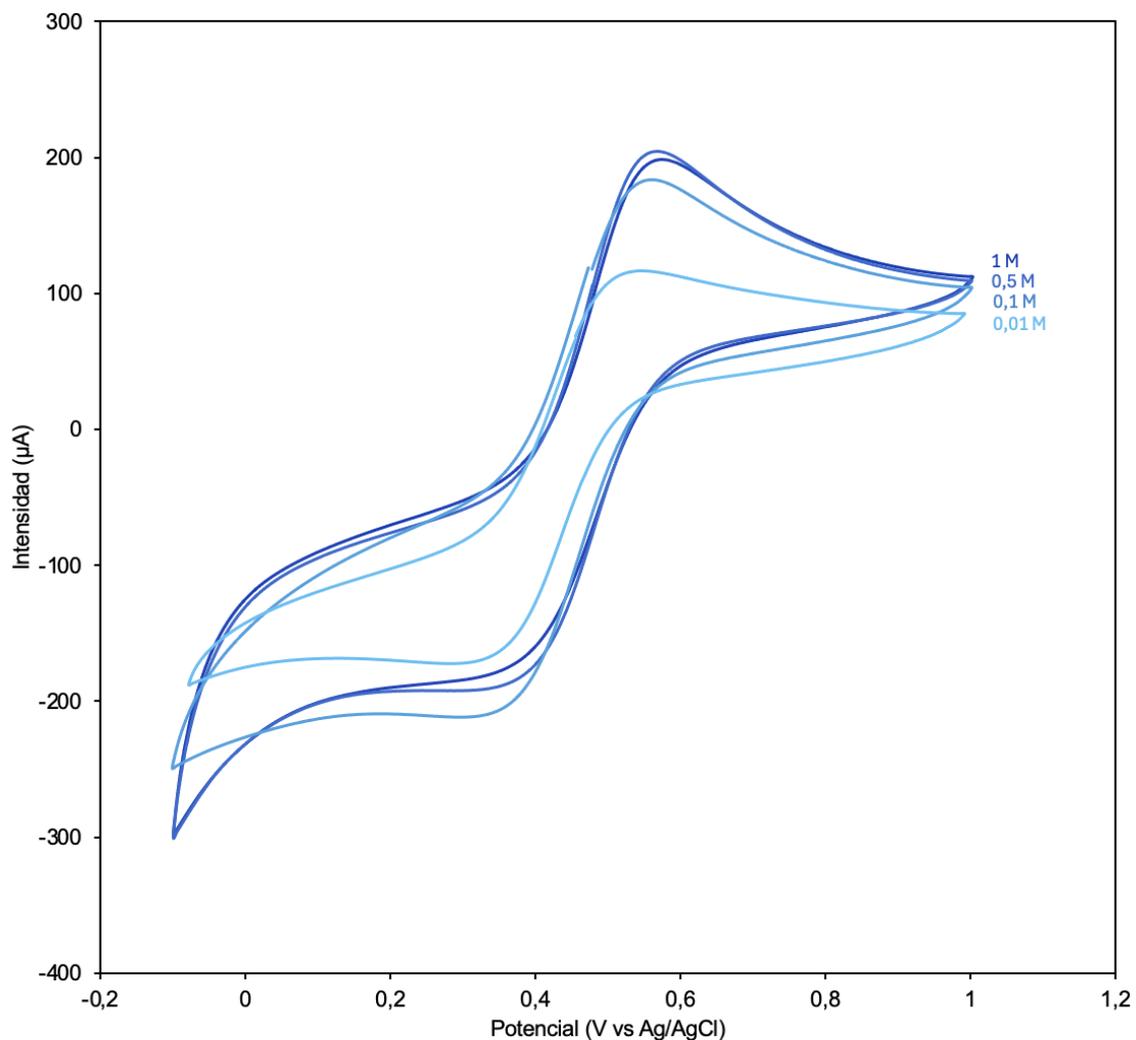


Figura 22. Voltamogramas obtenidos para un electrolito (50 mM FeSO_4 + 50 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + H_2SO_4) a distintas concentraciones de electrolito soporte de 1 M, 0,5 M, 0,1 M y 0,01 M

Las diferencias entre los voltamogramas se atenúan con el aumento de la concentración de electrolito soporte (figura 22). Puede observarse que, a nivel de diferencias, el efecto de la concentración 0,01 M \rightarrow 0,1 M es más significativo que el efecto de 0,1 M \rightarrow 0,5 M y mucho más significativo que el efecto de 0,5 M \rightarrow 1 M. Esto es debido a que, con exceso de electrolito soporte, los efectos de la migración son despreciables, frente a menores concentraciones de electrolito soporte, donde los efectos de la migración tienen un efecto significativo sobre los voltamogramas.

3.2.4.4. Efecto del pH sobre las voltametrías

El efecto del pH sobre las voltametrías fue determinado a través de voltametrías cíclicas a tres electrolitos en los que se mantenía constante la concentración de sulfatos y de hierro, y se variaba el pH de la disolución. Para conseguir este efecto, se disolvió una mezcla equimolar de 50 mM de Fe^{2+} y Fe^{3+} en diferentes concentraciones de H_2SO_4 (1 M, 0,1 M y 0,01 M). Para mantener constante la concentración de sulfatos en cada uno de los electrolitos, se introdujo la diferencia de concentración de electrolito soporte en forma de Na_2SO_4 (i.e. 0,9 M en el caso de H_2SO_4 0,1 M y 0,99 M en el caso de H_2SO_4 0,01 M).

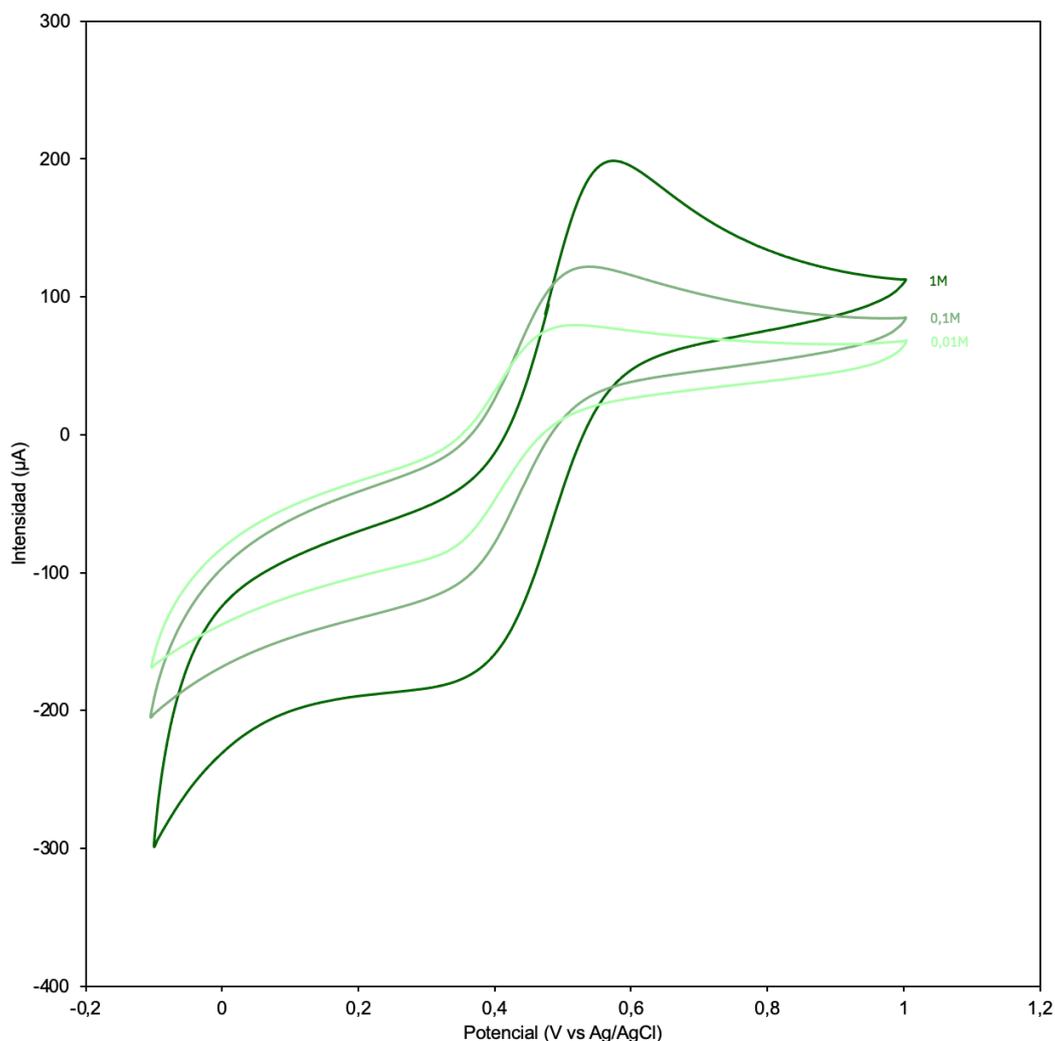


Figura 23. Voltamogramas obtenidos para electrolitos (50 mM FeSO_4 + 50 mM $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + H_2SO_4 + Na_2SO_4) con concentración constante de SO_4^{2-} de 1 M, y distinta concentración de H_2SO_4

En la figura 23 se observan voltamogramas distintos para los electrolitos estudiados. En primer lugar, puede observarse que las intensidades para el mismo potencial son más elevadas a mayor concentración de H₂SO₄ (o lo que es lo mismo, a menor pH). También puede observarse un desplazamiento, hacia mayores valores, del potencial de los picos, con el aumento de la concentración de H₂SO₄. Por tanto, puede inferirse que el pH tiene un efecto significativo sobre las voltametrías y que, por tanto, debe considerarse durante la confección de la lista de electrolitos que se vayan a caracterizar.

3.3. CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL HIERRO

Anteriormente, se ha mencionado que la capacidad de almacenar energía de una batería depende de la solubilidad de las especies activas en el electrolito. El objetivo de esta parte del estudio es determinar la solubilidad de las especies electroactivas del anolito (Fe²⁺ y Fe³⁺) en función del pH y en función de la naturaleza del electrolito (sulfato o cloruro). Para esto, se emplearon cálculos de equilibrios químicos, empleando el software abierto Spana.

3.3.1. Spana

Spana, anteriormente conocido como Hydra/Medusa, es un software desarrollado por el Real Instituto de Tecnología de Suecia (KTH) [39] que permite al usuario crear y visualizar diagramas de equilibrio químicos para sistemas acuosos. El sistema químico es definido por el usuario y es introducido a través de una base de datos de constantes de equilibrio, a la que se puede llamar desde Spana. Es importante remarcar que Spana realiza los cálculos basados únicamente en la termodinámica, sin considerar aspectos relacionados con la cinética, transporte de materia, etc.

Inicialmente, Spana muestra una primera ventana con una tabla periódica en la que pueden seleccionarse las especies que van a formar parte del sistema químico. La base de datos permite seleccionar las reacciones del sistema una vez definido el conjunto de especies. Spana permite generar diferentes representaciones en función del estudio que se quiera realizar. Para llevar a cabo este estudio, se ha empleado el diagrama logaritmo de la solubilidad de Spana, en el que se representa la solubilidad de las especies en el eje de ordenadas, y el pH en el eje de abscisas, además de indicar a Spana que calcule la fuerza iónica. Este cálculo es debido a que las especies eléctricamente cargadas (iones), afectan a las propiedades de las disoluciones acuosas. En consecuencia, el comportamiento de las disoluciones difiere del comportamiento ideal, por lo que no puede suponerse que las concentraciones sean iguales a las actividades. Es entonces, cuando el coeficiente de actividad describe la ratio entre la concentración y el valor ideal (i.e. la actividad) (ecuación 20).

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (20)$$

Donde γ_i , a_i y m_i representan el coeficiente de actividad, la actividad, y la molaridad de la especie i -ésima, respectivamente. Para disoluciones muy diluidas, el coeficiente de actividad puede calcularse a partir del modelo de Debye-Hückel (ecuación 21):

$$\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \tilde{a} B_\gamma \sqrt{I}} \quad (21)$$

Donde γ_i representa el coeficiente de actividad de un ion i con carga Z_i . A_γ y B_γ son parámetros del disolvente que dependen de la temperatura y de la presión. El parámetro relativo al tamaño del ion (\tilde{a}) puede ser distinto para cada electrolito, pero de acuerdo con la teoría, el mismo valor de \tilde{a} puede usarse para todos los iones en mezclas de sales. Un valor de $\tilde{a} = 0,46 \cdot 10^{-9}$ m, corresponde a un valor de $\tilde{a} \cdot B_\gamma = 1,5$ (mol/kg) $^{-1/2}$ a una temperatura de 25°C.

Por último, I denota la fuerza iónica, que puede ser calculada a partir de la expresión 22:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot Z_i^2 \quad (22)$$

Donde m_i denota la molalidad de las i especies del sistema con carga Z_i .

3.3.2. Sistemas de equilibrio

En las tablas 1 a 4, se muestran los equilibrios, junto a sus constantes de equilibrio, para cada uno de los sistemas químicos estudiados. Todas las constantes de equilibrio están dadas para una temperatura de 25 °C.

Tabla 1. Reacciones de equilibrio y sus constantes para el sistema (Fe^{2+} ; SO_4^{2-}).

Equilibrios	logK
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2$	-20,60
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	-34,20
$\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	-46,00
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^+$	-9,10
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4$	2,44
$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	-0,02
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	1,98
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$	-12,30
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	2,28

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

Tabla 2. Reacciones de equilibrio y sus constantes para el sistema (Fe³⁺; SO₄²⁻).

Equilibrios	logK
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	4,80
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3$	-12,00
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	-21,60
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	6,22
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-2,82
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	-2,15
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	4,25
$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4$	-0,02
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	1,99
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$	-4,90
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-3,43
$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{cr})$	-0,19
$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$	0,10
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{FeOOH}(\text{cr})$	-0,17

Tabla 3. Reacciones de equilibrio y sus constantes para el sistema (Fe²⁺; Cl⁻).

Equilibrios	logK
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	-0,30
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	-34,20
$\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	-46,00
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^+$	-0,30
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^+$	-9,10
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}$	-0,70
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{cr})$	-12,30

Tabla 4. Reacciones de equilibrio y sus constantes para el sistema (Fe^{3+} ; Cl^-).

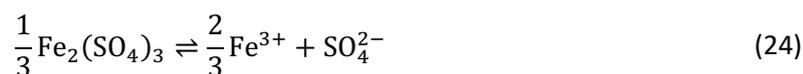
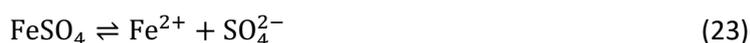
Equilibrios	logK
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	-4,80
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3$	-12,00
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	-21,60
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-2,82
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$	1,52
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_2^+$	2,22
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_3$	1,02
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}_4^-$	-0,98
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	-2,15
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}$	-0,70
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am})$	-4,90
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$	-3,43
$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$	0,10
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{FeOCl}$	-4,55
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{FeOOH}(\text{cr})$	-0,17

3.3.3. Metodología empleada

El análisis de la solubilidad de las especies electroactivas (Fe^{2+} y Fe^{3+}) en función del electrolito (i.e. sulfato o cloruro), el pH, y la concentración de contraiones (i.e. Cl^- o SO_4^{2-}), se realizó mediante Spana y en lenguaje de programación Python.

Spana impone tres limitaciones principales: (1) no permite generar archivos con más de 300 puntos; (2) imposibilidad de variar de forma simultánea pH y concentración; y (3) limitación de la actividad máxima a 20 mol/L, ya que, a partir de este valor, se producen errores en los cálculos de los coeficientes de actividad, invalidando los resultados obtenidos.

Para sortear las limitaciones comentadas anteriormente, se desarrolló un código en Python cuyo funcionamiento es el siguiente (figura 24): En primer lugar, dado un archivo con la extensión .dat, que contiene la información necesaria para definir el sistema (i.e. información concerniente a los equilibrios químicos, concentración de las especies químicas, el rango de pH, entre otras), el código en Python divide el rango de pH estudiado (-1,5 hasta 14) en 4 sub-rangos, pasando de 300 puntos a 1200 puntos por cada logaritmo de la concentración de especie activa. En segundo lugar, selecciona las concentraciones de cloruros o sulfatos de forma coherente con la estequiometría de sus sales de hierro:



En tercer lugar, el código de Python divide el rango del logaritmo de la concentración de cloruros o sulfatos estudiado (-14 hasta 1,30) en 1200 puntos. La elección de valores muy superiores a 1,30 (i.e. muy superiores a 19,95 mol/L) implicaría incurrir en la tercera limitación de Spana comentada anteriormente. En cuarto lugar, el código de Python genera 4 archivos con la extensión .csv por cada logaritmo de la concentración estudiado (i.e. 4800). Finalmente, los archivos con extensión .csv son filtrados para obtener los valores de pH, logaritmo de la concentración de cloruros o sulfatos, y el logaritmo de la concentración de Fe^{2+} o Fe^{3+} . A partir de estos datos, se generan los gráficos de contornos que permiten visualizar la solubilidad de las especies activas.

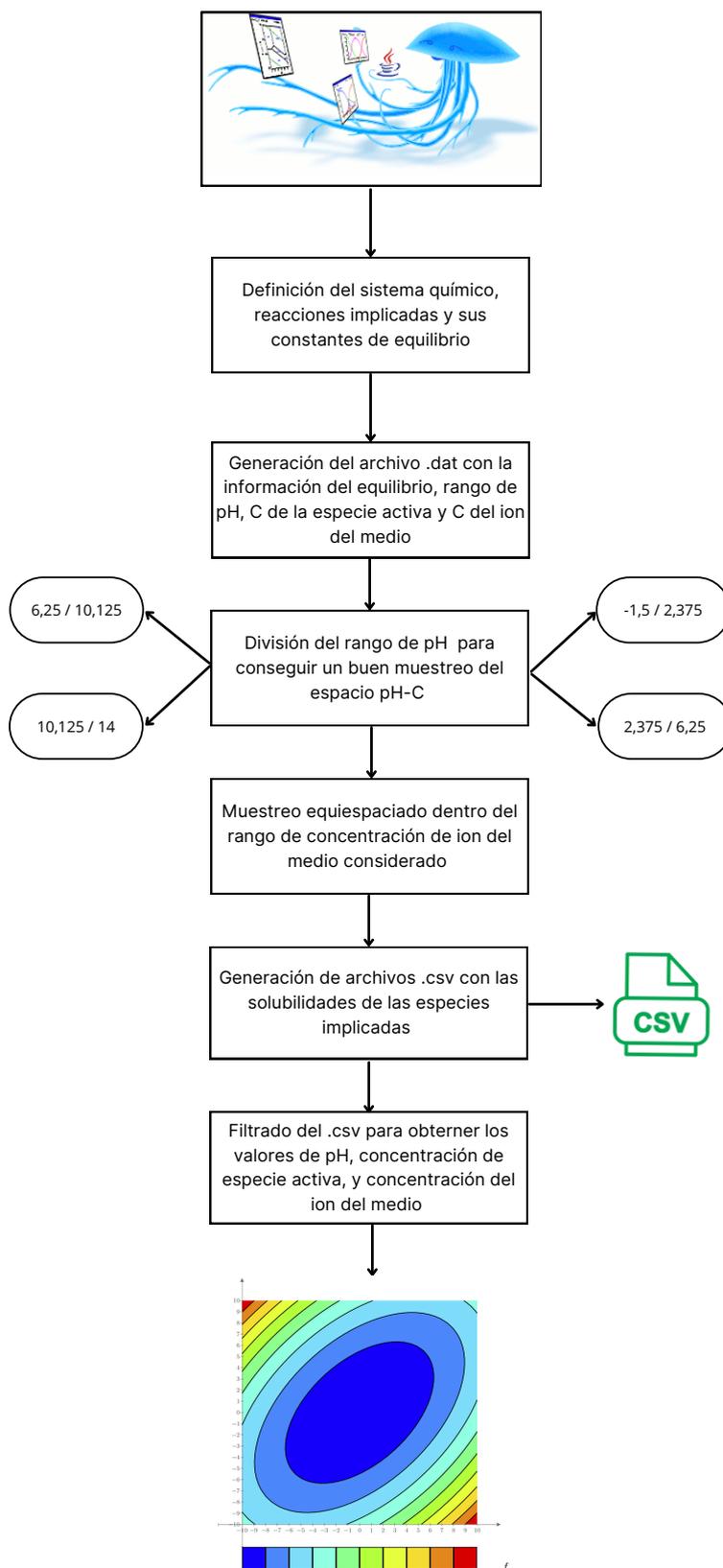


Figura 24. Diagrama de flujo del código de Python para la generación de gráficos de contornos para la solubilidad de las especies activas en electrolitos basados en sulfatos o cloruros.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

La figura 25 (a) muestra el voltamograma cíclico del electrolito de H_2SO_4 1 M. En esta figura, puede observarse un incremento de la intensidad de los picos, así como un aumento de la diferencia de potencial entre picos, con el aumento de la velocidad de barrido. En este caso, la distancia entre picos para todas las velocidades de barrido es > 200 mV, por lo que, todas son irreversibles. En consecuencia, pueden aplicarse las ecuaciones 18 y 19 para extraer los parámetros cinéticos del voltamograma. En la figura 25 (b), se representa el logaritmo de la intensidad frente a la diferencia entre el potencial y el potencial formal para cada uno de los picos anódicos. De la pendiente de dicha recta se obtiene el valor del coeficiente de transferencia de carga, y de la ordenada en el origen la constante cinética heterogénea. Por último, en la figura 25 (c) se representa la intensidad de los picos anódicos frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De la pendiente de esta recta se obtiene el valor del coeficiente de difusión.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

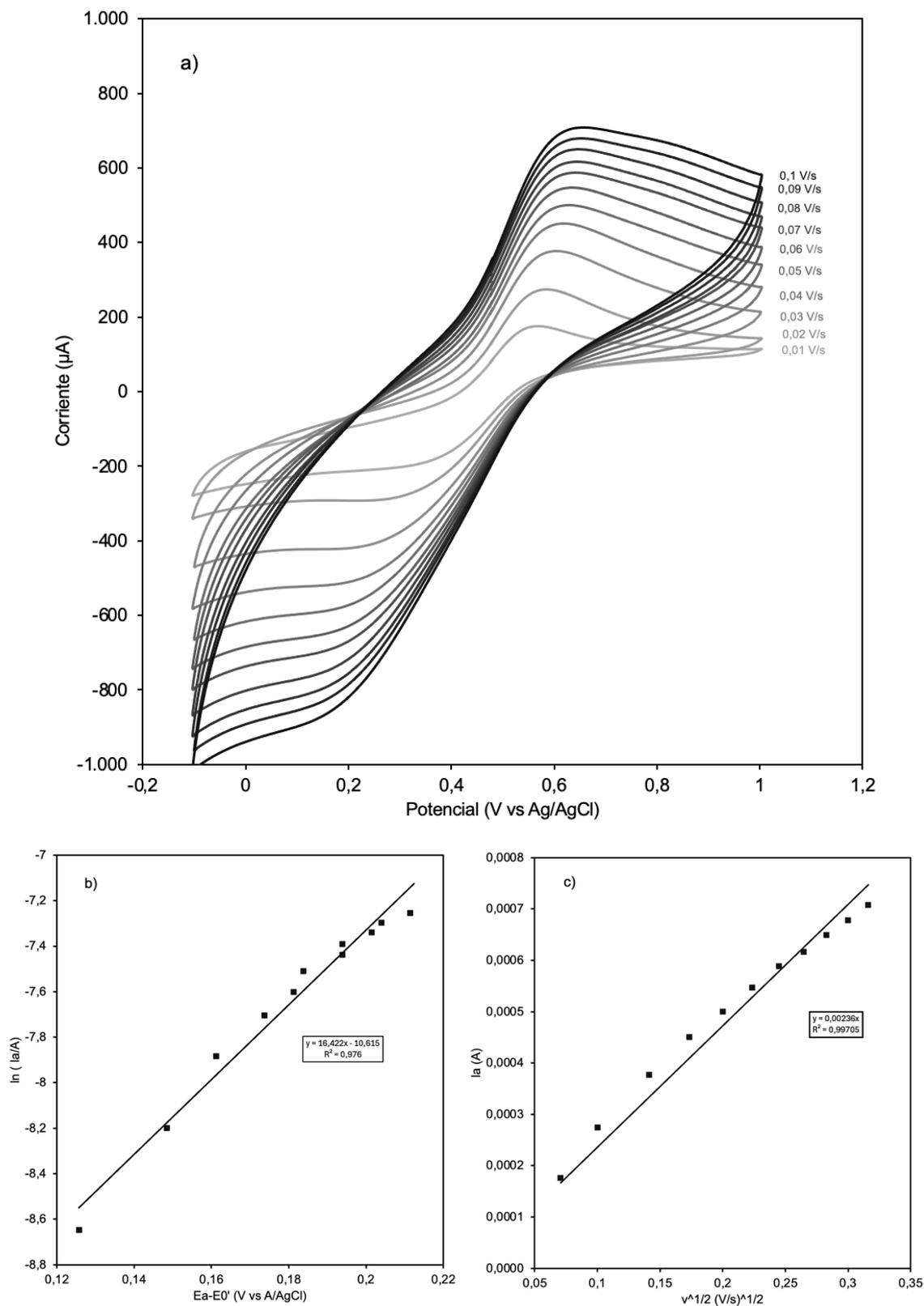


Figura 25. (a) Voltamograma a distintas velocidades de barrido; (b) logaritmo de la intensidad de pico frente a $E_a - E_0'$ y (c) intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrolito de H_2SO_4 1 M

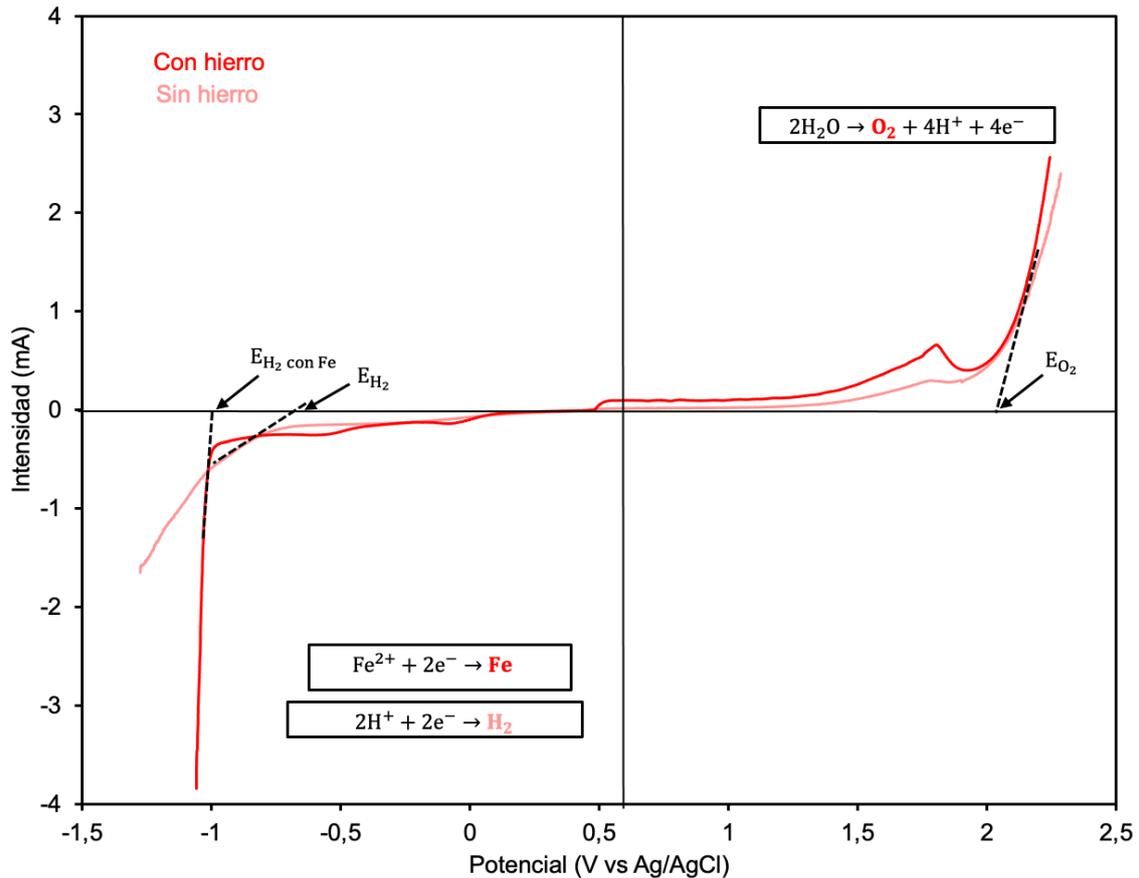


Figura 26. Voltametría lineal del electrolito de H₂SO₄ 1M

En la voltametría lineal realizada al electrolito de H₂SO₄ 1 M con y sin presencia de hierro (figura 26) se evidencia que, en la rama anódica, a potenciales bajos, existe una leve diferencia en cuanto a las intensidades, obteniéndose intensidades más altas en el caso del electrolito con hierro. Esto es debido a que, además de la evolución de gases (que no es significativa en esta región de potenciales), se produce la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺. A potenciales más elevados, a partir de ~ 1,7 V, se observa un incremento brusco de la intensidad, como consecuencia de la evolución del oxígeno. En este caso, no se observan diferencias significativas con/sin presencia de hierro. En la rama catódica, análogamente a lo observado en la rama anódica, las intensidades son levemente más elevadas en el electrolito con presencia de hierro. Esto es debido a la reducción del Fe³⁺ a Fe²⁺, además de la evolución de hidrógeno. La evolución de hidrógeno comienza a tomar relevancia a potenciales ~ -0,7 V. Además, a potenciales levemente inferiores a -1 V, se produce la reducción de Fe²⁺ a Fe elemental, en combinación con la evolución de hidrógeno. Esto provoca un desplazamiento de la bajada hacia potenciales más positivos. Puesto que las reacciones de evolución de hidrógeno y de reducción de Fe²⁺ a Fe elemental son reacciones parásitas, la ventana electroquímica del electrolito con Fe queda limitada al rango [-1,1 ; 1,9] V vs Ag/AgCl.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

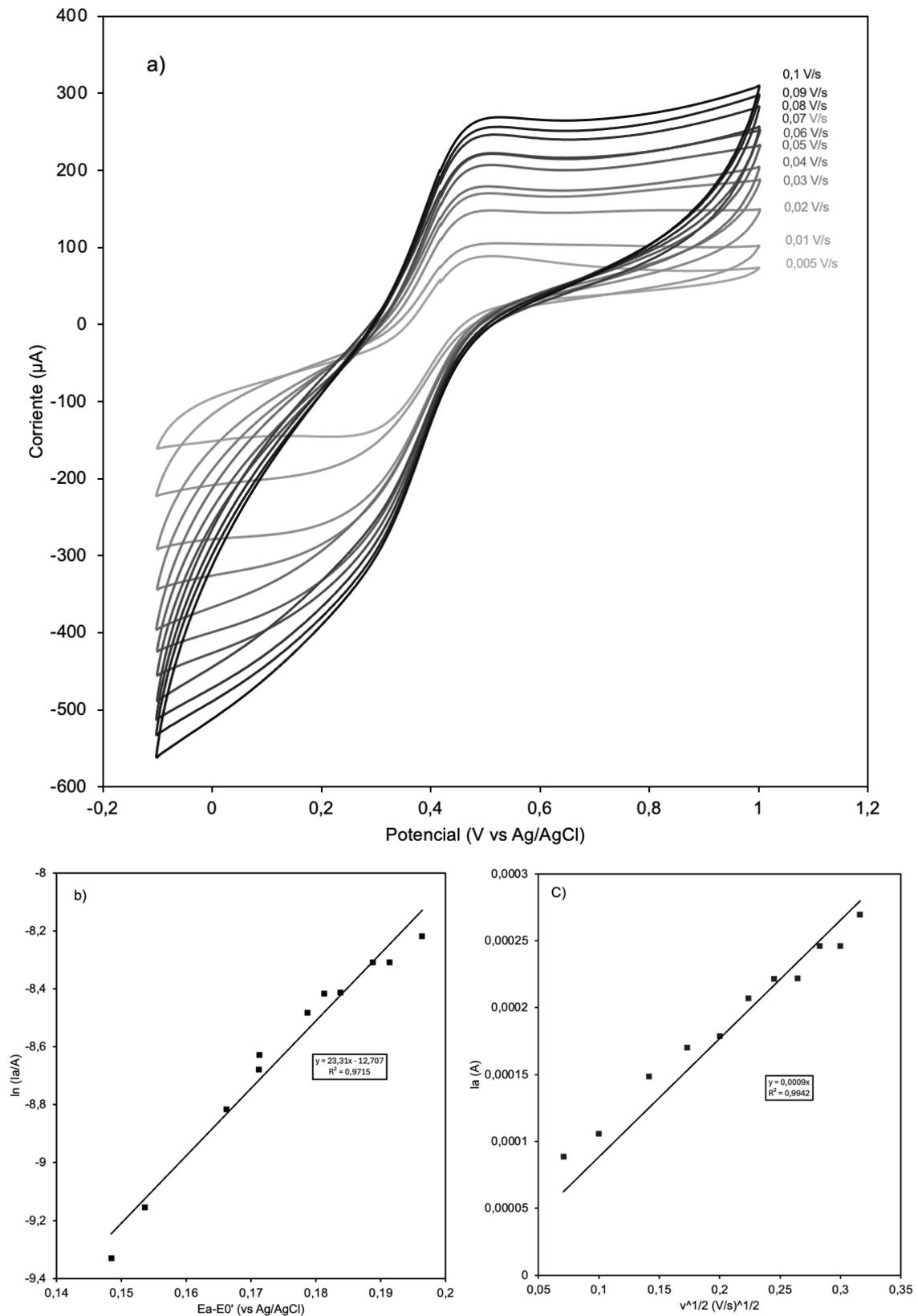


Figura 27. (a) Voltamograma a distintas velocidades de barrido; (b) logaritmo de la intensidad de pico frente a E_a-E_0' y (c) intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrolito de H_2SO_4 0,001 M

En la figura 27 (a), puede observarse el mismo efecto que en la figura 25 (a), es decir, un aumento de las intensidades de pico y de la diferencia de potencial entre picos con el aumento de la velocidad de barrido. A diferencia de la figura 25(a), las intensidades en este voltamograma son significativamente menores. Esto es congruente con el estudio del pH sobre las voltametrías realizado en el capítulo 3, donde se observaba que, para pHs más ácidos, se obtenían intensidades más elevadas para el mismo potencial. Análogamente al caso del electrolito de H_2SO_4 1 M, de las representaciones mostradas en las figuras 27 (b) y 27 (c) pueden extraerse los parámetros cinéticos.

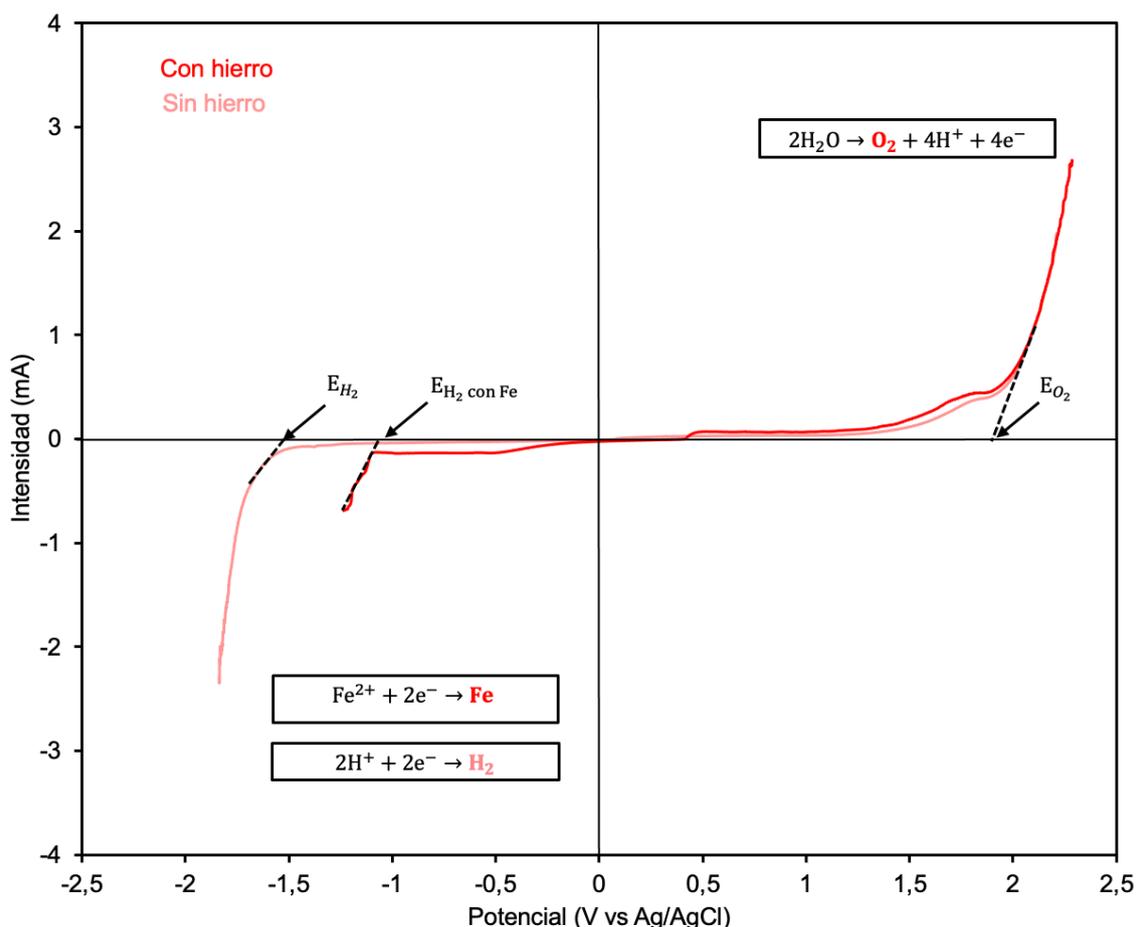


Figura 28. Voltametría lineal del electrolito de H_2SO_4 0,001 M

En la figura 28 se muestra la voltametría lineal del electrolito H_2SO_4 0,001M. La principal diferencia respecto al H_2SO_4 1M reside en la rama catódica, donde, para el electrolito sin hierro, la evolución de hidrógeno se produce a potenciales más elevados (en valor absoluto) que en el caso de el H_2SO_4 1M. Esto es lógico, puesto que la especie que genera este hidrógeno es el ácido sulfúrico y está en mucha menor concentración que en el caso del electrolito 1M. En cuanto al electrolito con Fe, la reducción de Fe^{2+} a hierro elemental se produce a un potencial levemente inferior a -1 V. La bajada es mucho menos brusca que en el electrolito de H_2SO_4 1M, debido a que, la evolución de hidrógeno a ese potencial es mucho menor. En este caso, se estima que la ventana electroquímica es de [-1 ; 1,8] V vs Ag/AgCl.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

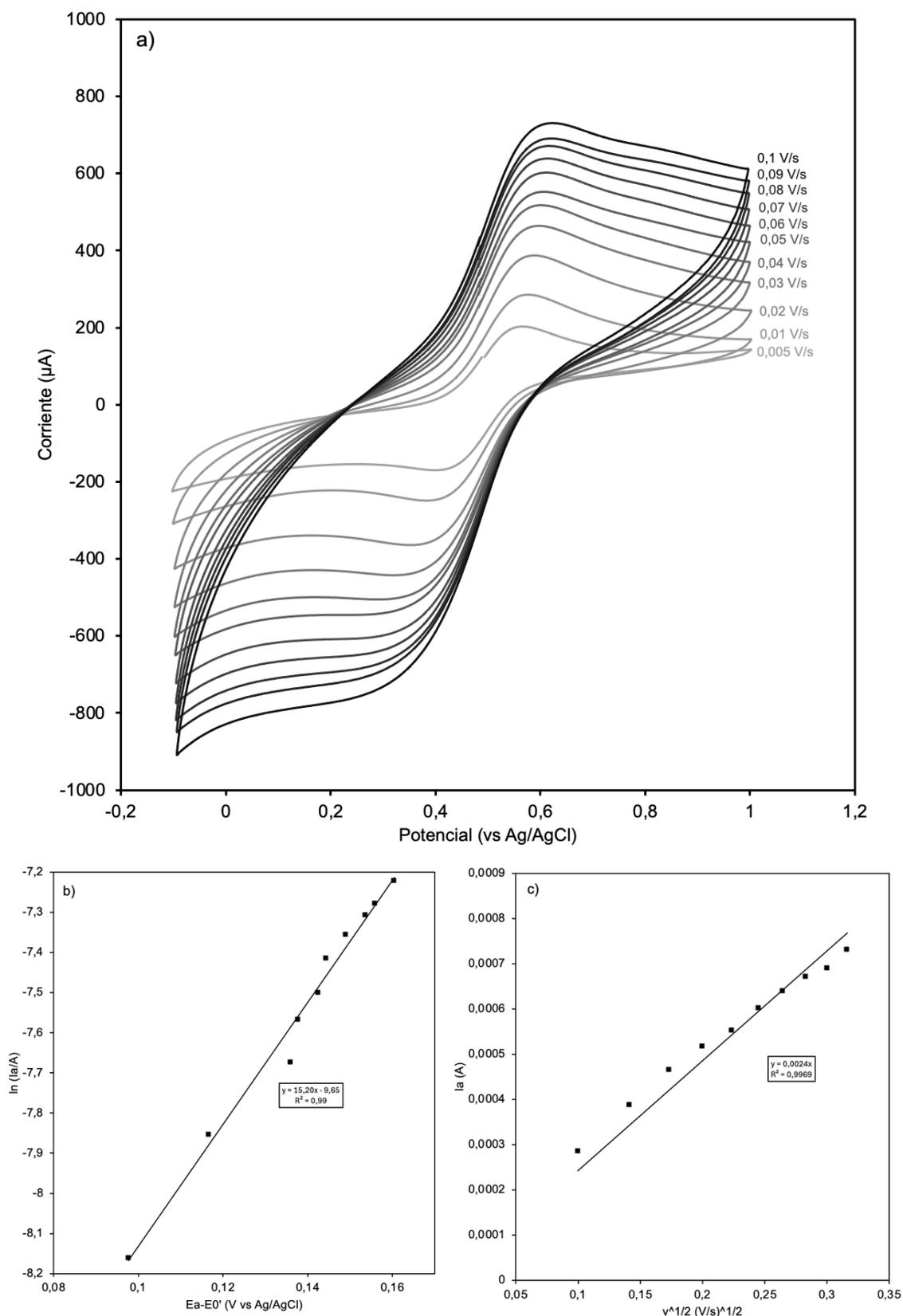


Figura 29. (a) Voltamograma a distintas velocidades de barrido; (b) logaritmo de la intensidad de pico frente a $E_a - E_0'$ y (c) intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrolito de HCl 1 M

El voltamograma de la figura 29 (a) presenta valores de intensidades elevadas respecto a voltamogramas de los otros electrolitos menos ácidos (figuras 25 y 27). Una vez más, el efecto del pH (en este caso un pH muy ácido), conduce a mayores intensidades y diferencias de potencial entre picos. Nótese que, en las figuras 29 (b) y 29 (c) se ha excluido el punto a la velocidad de barrido de 5 mV/s, puesto que cumplía las condiciones de cuasireversibilidad, y, por tanto, no eran aplicables las ecuaciones descritas en los fundamentos teóricos del capítulo 3 para la determinación de coeficientes cinéticos.

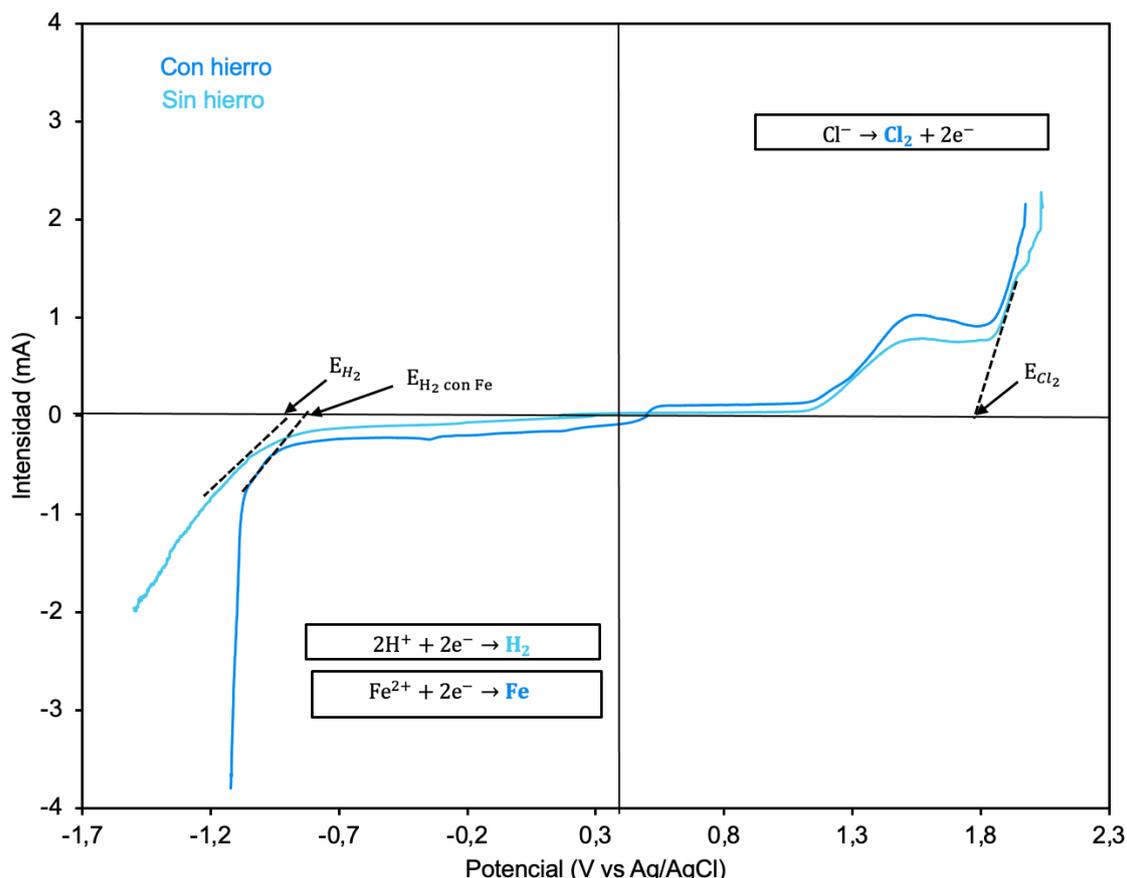


Figura 30. Voltametría lineal del electrolito de HCl 1 M

En la figura 30 se observa la voltametría lineal realizada al electrolito de HCl 1 M con y sin hierro. A potenciales bajos (en valor absoluto), se observa que, la presencia del hierro tiene un leve efecto sobre la voltametría. Para el mismo potencial, el electrolito con hierro presenta mayores intensidades que el electrolito sin hierro. En cuanto a la rama anódica, a potenciales más elevados, puede observarse que la evolución de cloro se produce a potenciales $\sim 1,7$ V, con lo que, en comparación con los electrolitos basados en sulfatos, por la parte anódica, el límite de la ventana es inferior. Por lo que a la rama catódica se refiere, la evolución de hidrógeno comienza a tomar relevancia a potenciales $\sim -0,8$ V. Además, a potenciales levemente inferiores a -1 V se observa un aumento muy brusco de la intensidad, provocado por la reducción de Fe^{2+} a Fe elemental, combinado con la evolución de hidrógeno. Esto provoca que la bajada se produzca a potenciales más positivos de los que se produciría en ausencia de hierro. Como se ha mencionado anteriormente, las reacciones de evolución de hidrógeno y de reducción de Fe^{2+} a Fe elemental son reacciones parásitas, por lo que la ventana electroquímica de este electrolito queda limitada al rango $[-0,8 ; 1,8]$ V vs Ag/AgCl.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

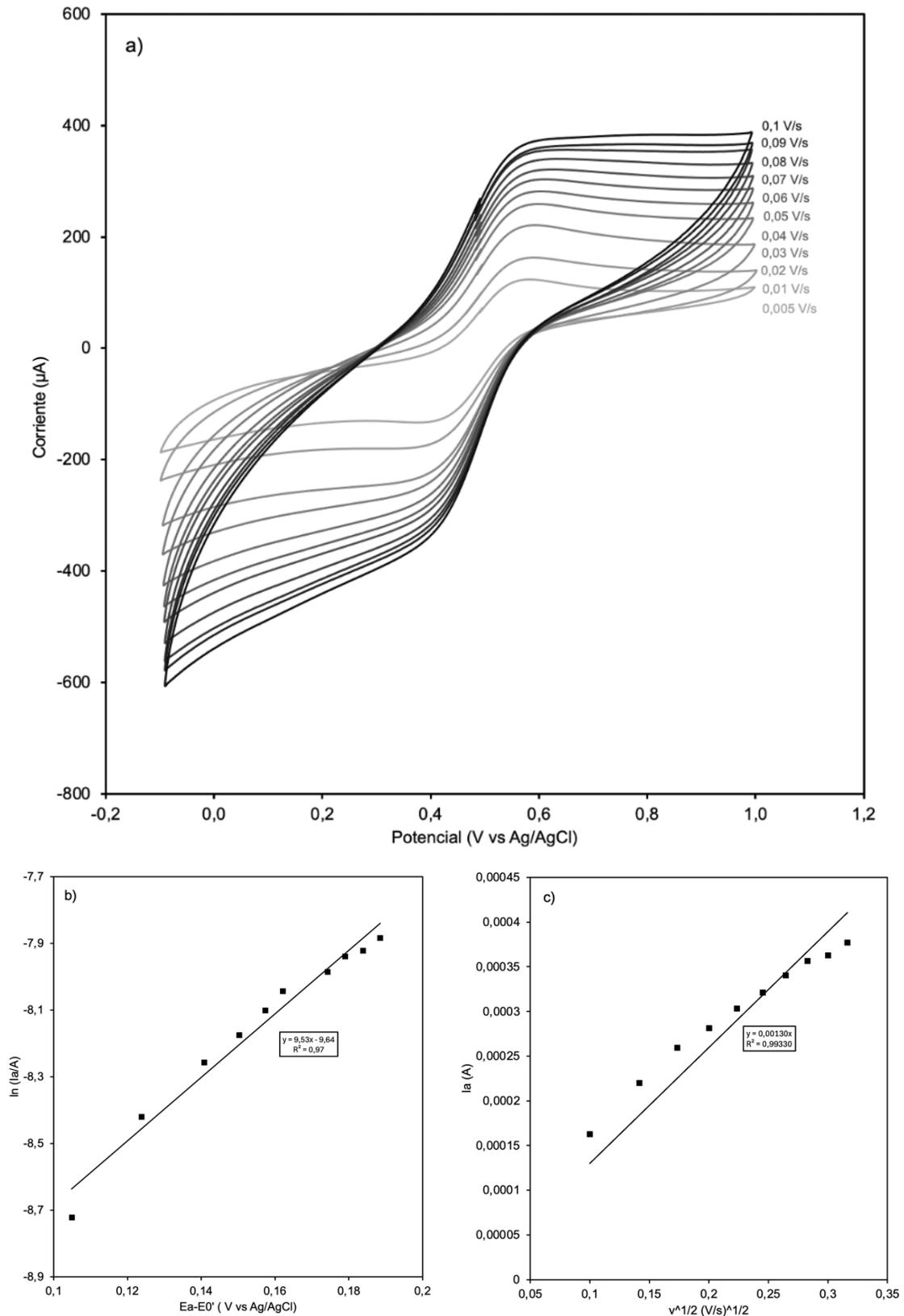


Figura 31. (a) Voltamograma a distintas velocidades de barrido; (b) logaritmo de la intensidad de pico frente a $E_a - E_0'$ y (c) intensidad de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el electrolito de HCl 0,1 M

En los voltamogramas de la figura 31 (a) puede observarse, nuevamente, el efecto del pH. En este caso, el electrolito es HCl 0,1 M, cuyo pH es más ácido que el de un electrolito con H₂SO₄ 0,001 M y menos ácido que el de los electrolitos con HCl 1 M o H₂SO₄ 1 M. Por lo tanto, las intensidades de los picos y la diferencia de potencial entre estos son mayores que en el caso del H₂SO₄ 0,001 M, y menores que en el HCl 1 M, y el H₂SO₄ 1 M. Nótese que, nuevamente, en las figuras 31 (b) y 31 (c), se ha excluido el punto a la velocidad de barrido de 5 mV/s, ya que cumplía las condiciones de cuasireversibilidad.

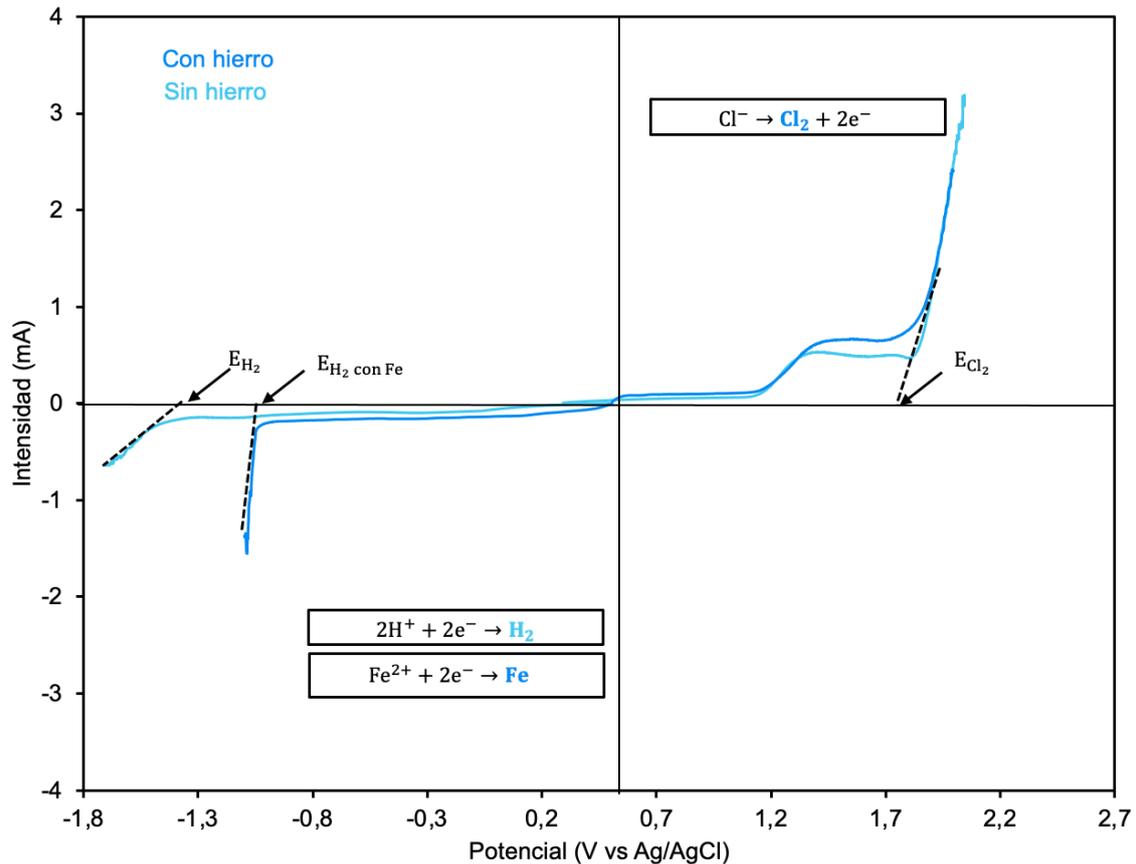


Figura 32. Voltametría lineal del electrolito de HCl 0,1 M

En la figura 32, se muestra la voltametría lineal medida al electrolito con HCl 0,1 M con y sin hierro. En cuanto a la rama anódica, no hay ninguna diferencia respecto a la voltametría del HCl 1 M. En este caso, la evolución de cloro también restringe la ventana electroquímica respecto a los electrolitos basados en sulfatos, donde la evolución de oxígeno es producida a potenciales más elevados. La rama catódica presenta diferencias significativas respecto al electrolito de HCl 1 M: (1) La evolución de H₂ es más tardía (i.e. se produce a mayores potenciales en valor absoluto) en el caso del electrolito sin hierro. Esto es lógico, puesto que la evolución de H₂ se produce por el HCl, y, en este caso, está en menor concentración (0,1 M vs 1 M). (2) En cuanto a la deposición del hierro, aunque se produce al mismo potencial (levemente inferior a -1 V vs Ag/AgCl), se ve menos magnificada que en el electrolito HCl 1M, donde se combina con los efectos de la evolución del hidrógeno. En este último caso, la ventana electroquímica sería de [-1 ; 1,7] V vs Ag/AgCl.

Simultáneamente a la realización de las voltametrías a distintas velocidades de barrido, se realizó una voltametría a una velocidad de barrido muy lenta (1 mV/s) para cada uno de los electrolitos. Tal y como puede observarse en la figura 33, los resultados de estos voltamogramas reflejan claramente que se alcanza la densidad de corriente límite (i.e. máxima velocidad de reacción), hecho que se manifiesta en el voltamograma en forma de *plateau* en la rama anódica. Esto ocurre cuando el proceso está totalmente controlado por la transferencia de materia y todo lo que llega a la superficie del electrodo reacciona instantáneamente y desaparece. La ecuación 27 relaciona i_L con k . La densidad de corriente límite se halla como la media de valores de intensidad de la rama anódica en el *plateau* dividido entre el área del electrodo.

$$i_L = nFkC^* \quad (27)$$

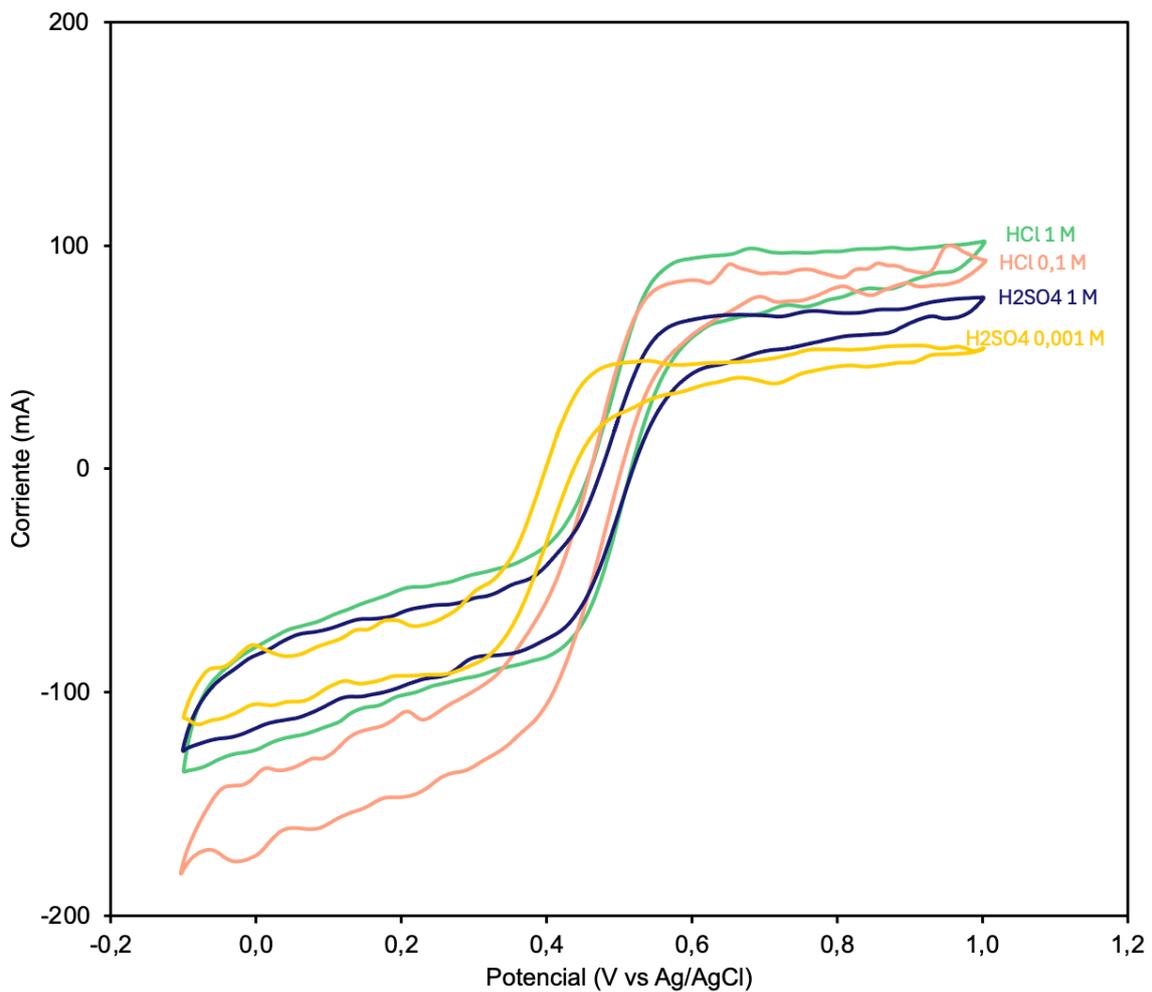


Figura 33. Voltametría a velocidad de barrido de 1 mV/s para los electrolitos considerados.

4.2. SOLUBILIDADES

Las figuras 34, 36, 38 y 40 muestran los resultados obtenidos. Los gráficos en color rojo representan la solubilidad del Fe^{2+} , mientras que los gráficos en color verde representan la solubilidad del Fe^{3+} en ambos electrolitos.

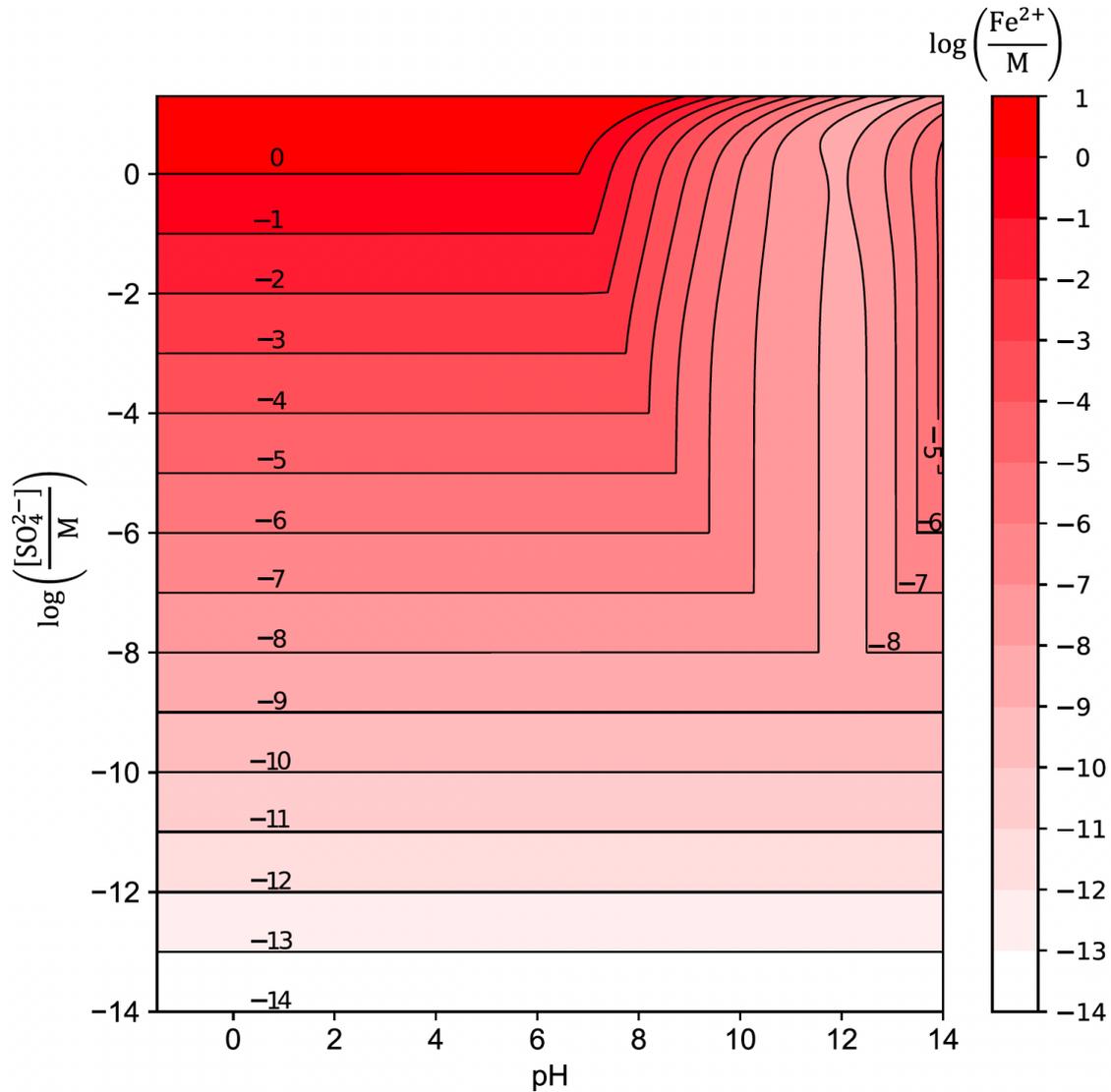


Figura 34. Solubilidad del Fe^{2+} como función del pH y la concentración total de sulfatos.

En la figura 34, se observa una zona clara con efecto del pH (para log de concentración de sulfatos comprendido entre -8 y 1), y una zona sin efecto del pH (para log de concentración de sulfatos < -8). A pH entre -1 y 6, un aumento de la concentración total de sulfatos se traduce en un aumento de la solubilidad de Fe^{2+} . Esto es debido a la formación de complejos de hierro (i.e. FeSO_4), como puede observarse en la figura 35 (a). A pH intermedios, entre 7 y 12, en la zona con efecto pH, se observa una disminución de la solubilidad del Fe^{2+} con el aumento del pH. Una característica que puede resultar llamativa de este gráfico de contornos es que, a $\text{pH} > 12$, la solubilidad del hierro vuelve a aumentar después de verse claramente decrementada en el rango de pH de 7 a 12. Aunque esto no parece muy lógico, tiene su explicación en la redisolución de algunas especies a pH muy alcalinos, en este caso algunos complejos de hidróxidos de hierro, como se ve reflejado en la figura 35 (b).

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

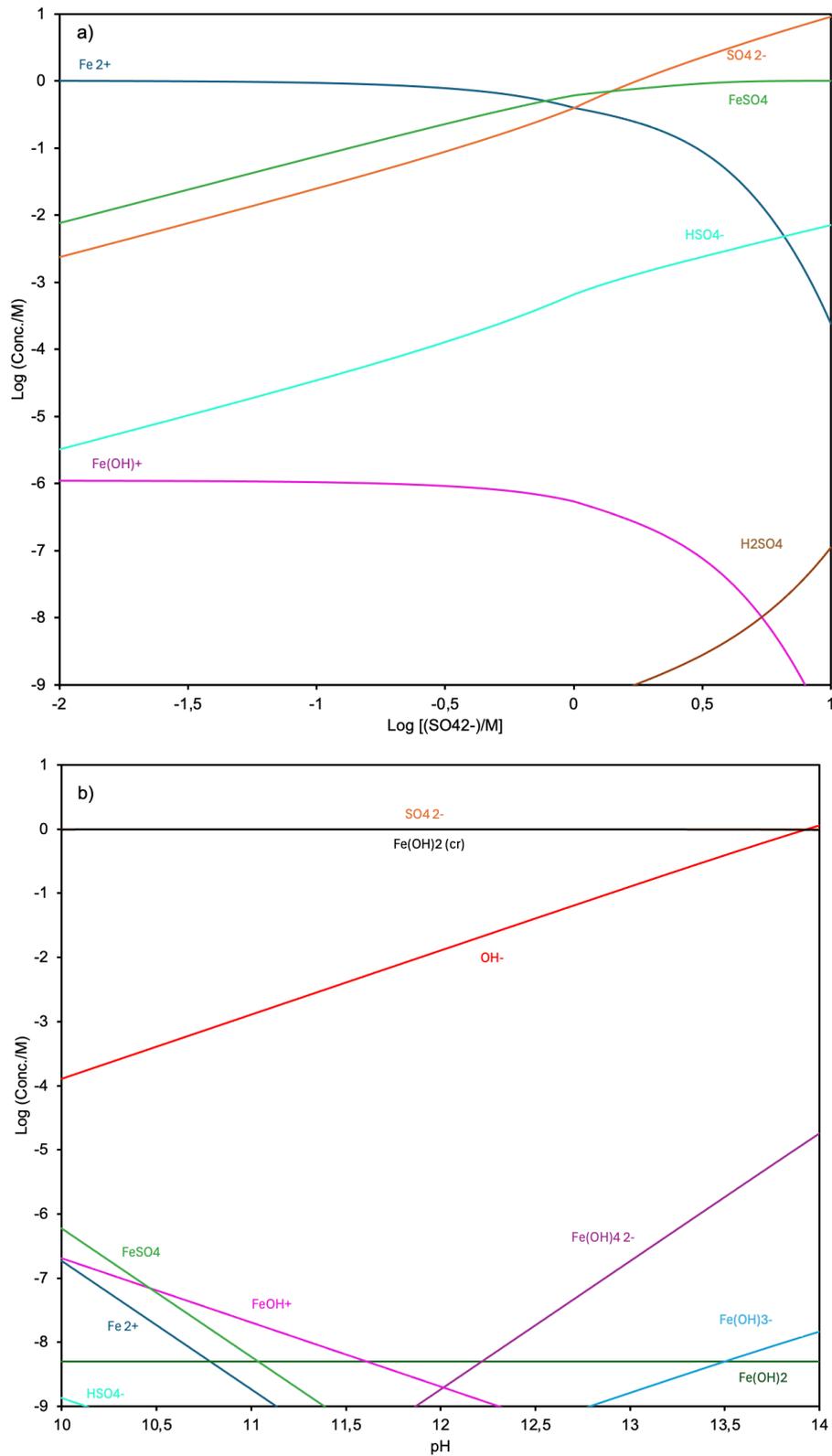


Figura 35. Diagramas logarítmicos para (a) un pH de 4 y (b) una concentración total de sulfatos de 1 M.

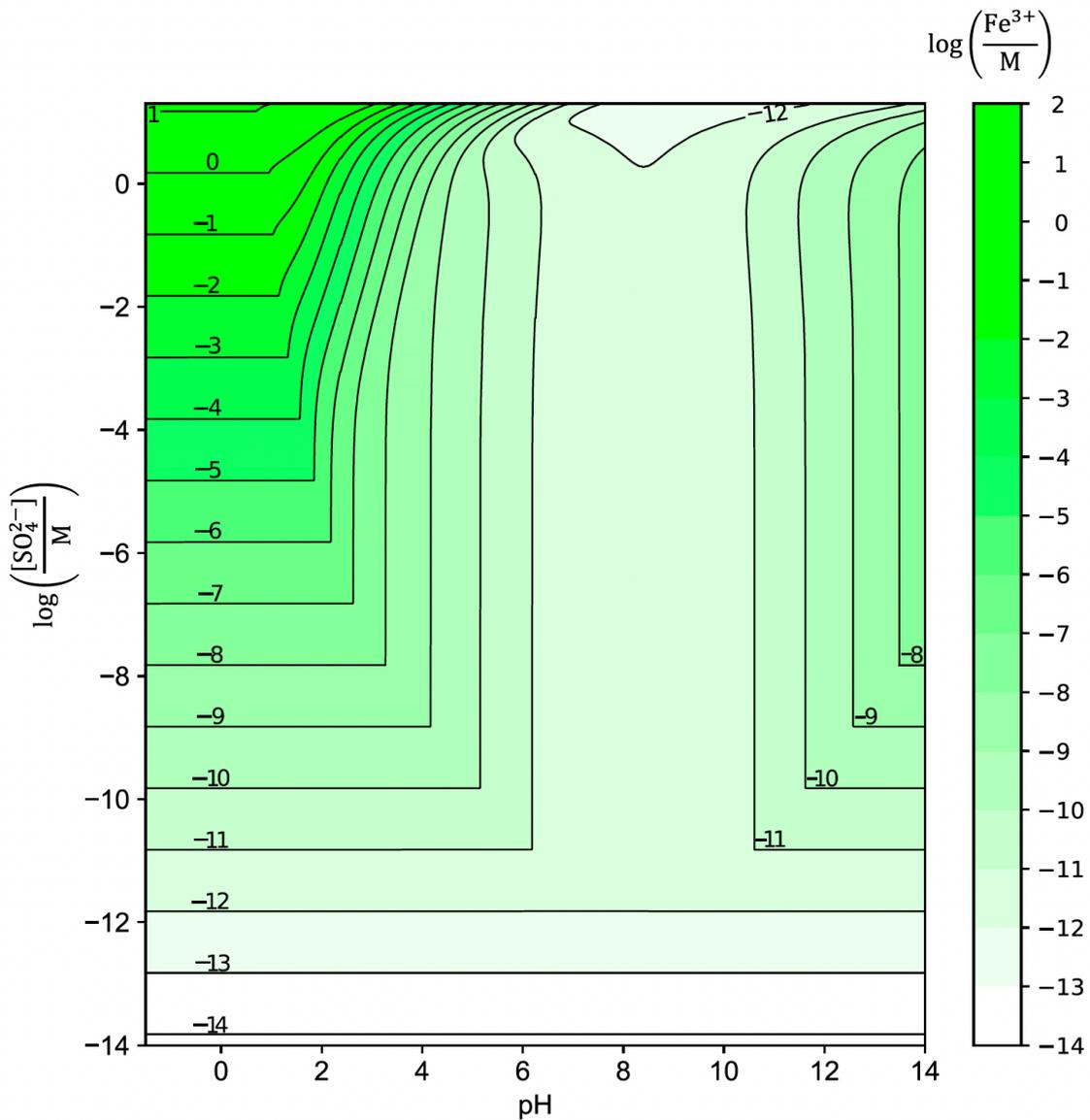


Figura 36. Solubilidad del Fe^{3+} como función del pH y la concentración total de sulfatos.

En el caso de la figura 36, puede observarse la misma forma que en el caso del Fe^{2+} en medio sulfato, aunque desplazada a pH inferiores. En la zona con efecto del pH puede observarse que, al aumentar la concentración de sulfatos, aumenta la solubilidad del hierro. Esto es debido a la formación de complejos entre los sulfatos y el Fe^{3+} libre (figura 37 (a)). En la figura 37 (b), puede observarse como, a $\text{pH} > 1$, se produce una disminución muy acusada de la solubilidad del Fe^{3+} y sus complejos. Aunque a pH en el rango $[-1,5 ; 1]$, y para elevadas concentraciones de sulfatos, la solubilidad del Fe^{3+} es elevada, en la gran mayoría de puntos del espacio pH-C la solubilidad del hierro disminuye notablemente. Análogamente a lo que ocurre con el Fe^{2+} , a $\text{pH} > 10$ se observa un aumento de la solubilidad del hierro, que tiene su origen en la redisolución del hierro por formación de complejos

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

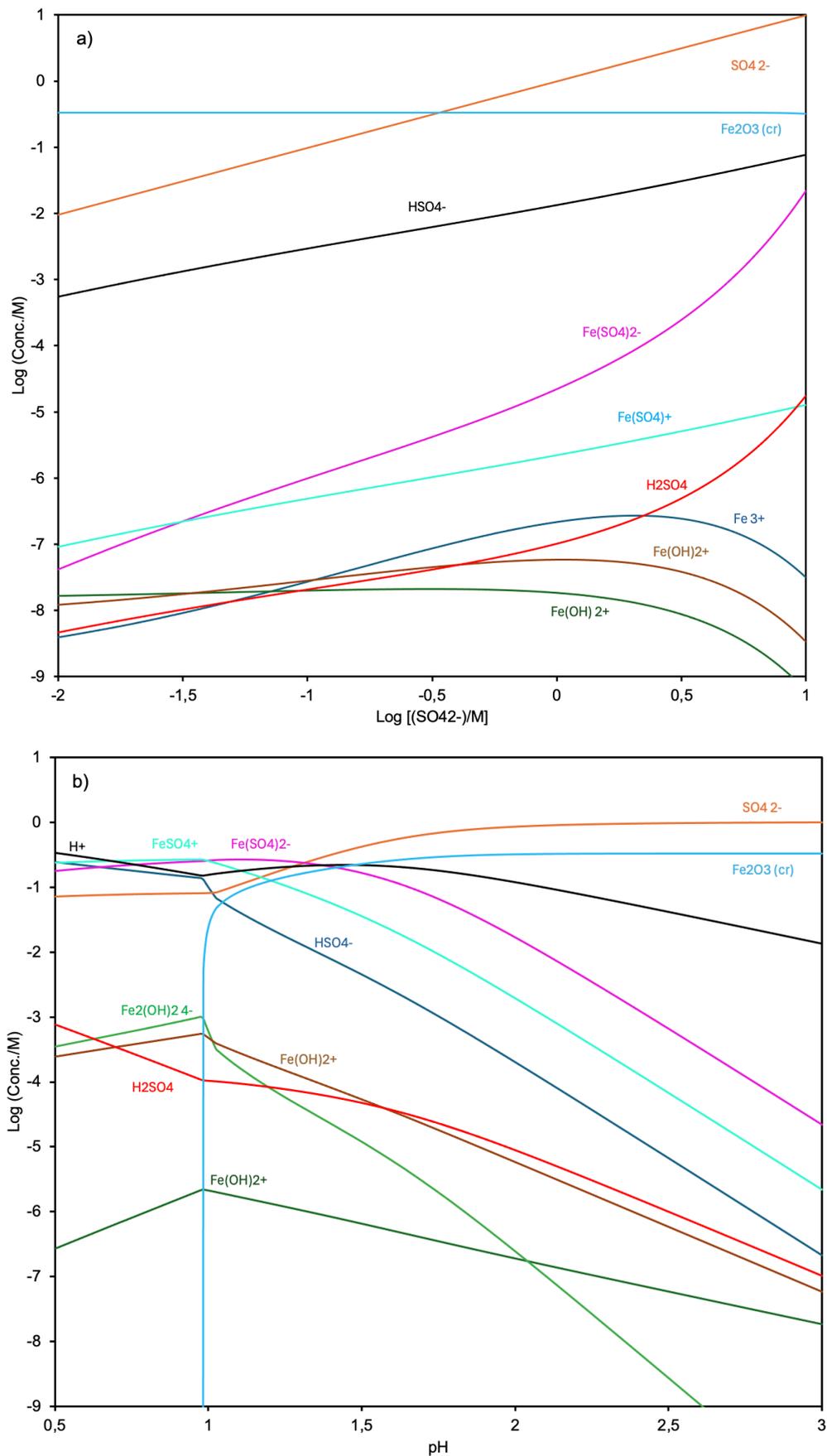


Figura 37. Diagramas logarítmicos para (a) un pH de 3 y (b) una concentración total de sulfatos de 1 M.

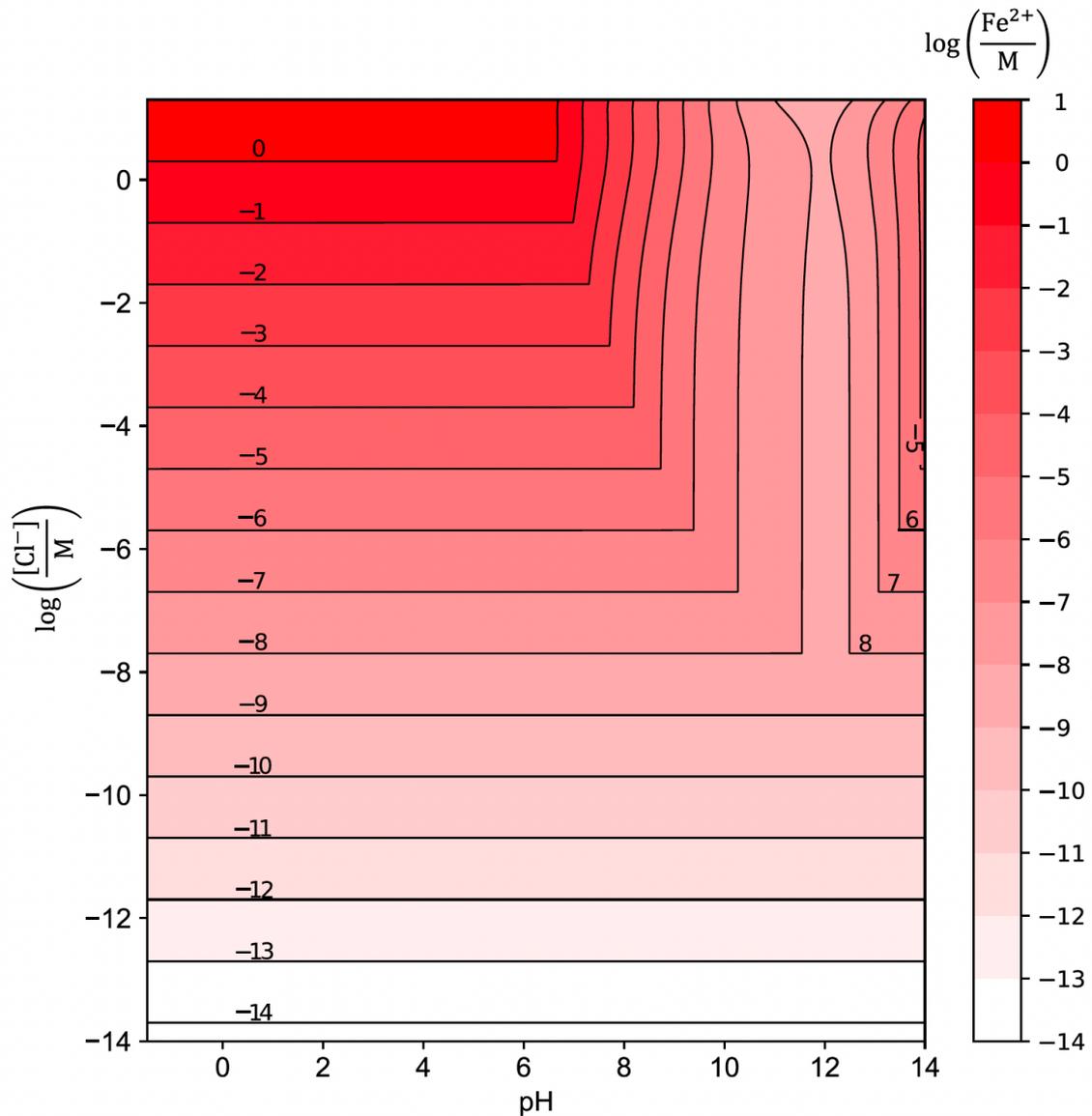


Figura 38. Solubilidad del Fe^{2+} como función del pH y la concentración total de cloruros

En la figura 38 se observa un efecto muy similar al observado con el sistema Fe^{2+} en medio sulfato. Hay una zona con efecto del pH (a log de la concentración total de sulfatos entre -8 y 1) y una zona sin efecto de pH (a log de la concentración total de sulfatos menor que -8). La única diferencia que puede apreciarse es a pH entre 6 y 12. La diferencia reside en la zona con efecto de pH, en la que la solubilidad del Fe^{2+} está más limitada que en el caso de los sulfatos, ya que, a pH ~ 7 , se produce un descenso acusado de la solubilidad de algunos complejos de hierro (figura 39 (b)). También puede observarse que, al aumentar la concentración de cloruros, estos se acomplejan con el Fe^{2+} libre, con lo que aumenta la solubilidad del hierro (figura 39 (a)).

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

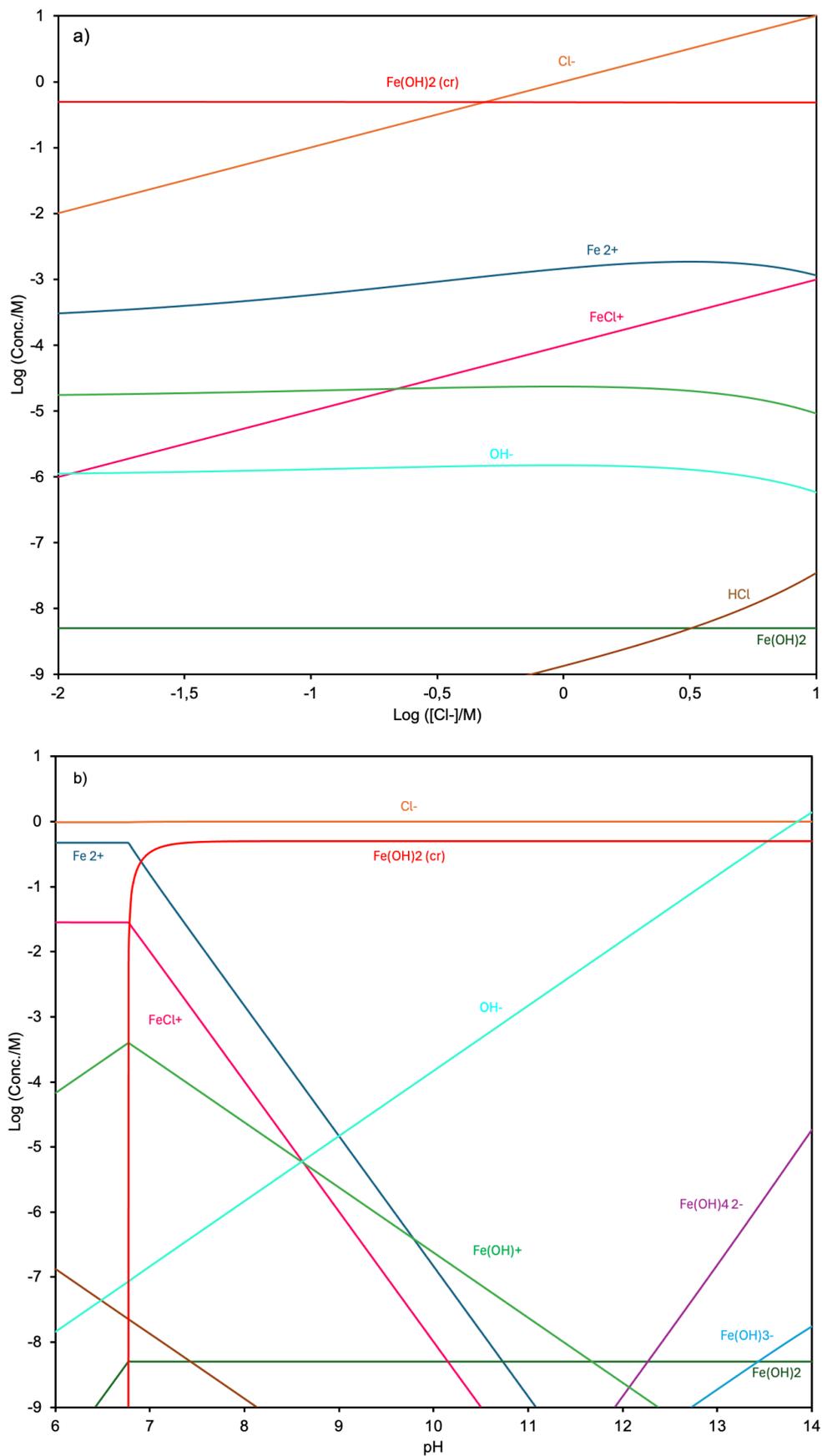


Figura 39. Diagramas logarítmicos para (a) un pH de 4 y (b) una concentración total de cloruros de 1 M.

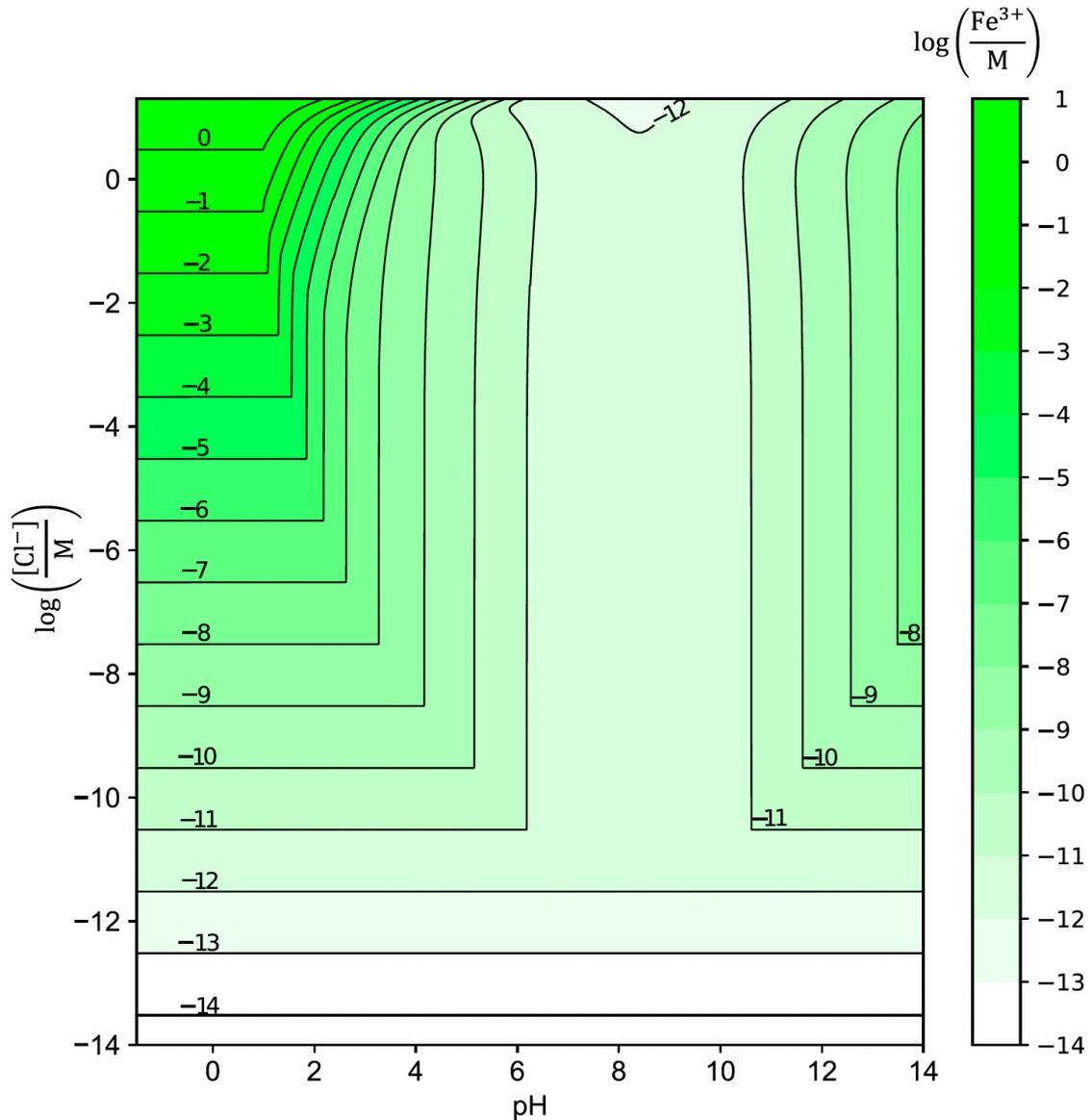


Figura 40. Solubilidad del Fe^{3+} como función del pH y la concentración total de cloruros

En cuanto a la figura 40, no puede observarse ninguna diferencia distinta a las ya observadas en el sistema con sulfatos. Se observa el mismo gráfico de contornos que en el caso del Fe^{2+} , pero desplazado a pH inferiores. En la figura 41 (a) puede observarse que, en la zona con efecto de pH, al aumentar la concentración de cloruros, la solubilidad del hierro aumenta como resultado de la formación de complejos con el hierro. En la figura 41 (b) puede observarse que, a $\text{pH} > 1$, exactamente igual que en el sistema de sulfatos, se produce una disminución brusca de la solubilidad de los complejos del hierro.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

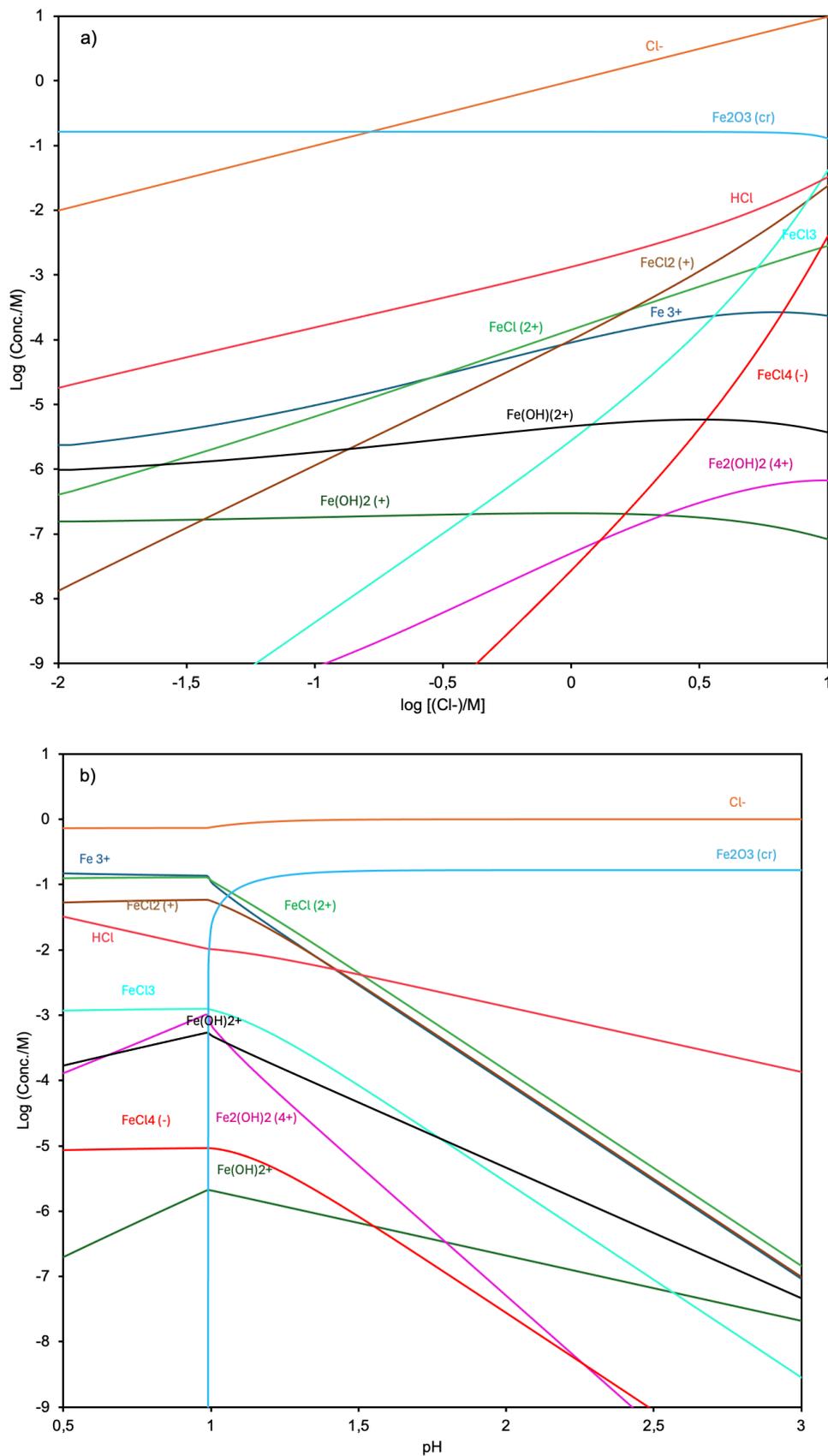


Figura 41. Diagramas logarítmicos para (a) un pH de 3 y (b) una concentración total de cloruros de 1 M.

4.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE CAPACIDAD MÁXIMA DE LA AIFB

En esta sección se calcula, a partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior, la densidad de capacidad máxima del anodo que proporcionarían los electrolitos como anodos de una batería de flujo de todo-hierro. La densidad volumétrica de capacidad (K), se calcula a partir de la expresión 28:

$$K \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{L}} \right) = n_{e^-} \cdot F \left(\frac{\text{Coulomb}}{\text{mol}} \right) \cdot C_{\text{Fe}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \quad (28)$$

Donde C_{Fe} es el mínimo entre la concentración de Fe^{2+} y la de Fe^{3+} para cada punto del espacio pH-C, n_{e^-} es el número de electrones intercambiados para la reacción $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$, y F es la constante de Faraday (96485 C/mol). La figura 42 muestra la densidad de capacidad máxima del anodo en función del pH y la concentración total del ion del medio, para medio sulfato (42 (a)) y cloruro (42 (b)). Los gráficos de contorno presentan una forma muy similar, ya que el mínimo de concentración de hierro corresponde, en ambos casos, al Fe^{3+} , y la solubilidad de este en los medios sulfato y cloruro es similar.

Por tanto, se puede dar una estimación de la densidad volumétrica de capacidad máxima de una batería de flujo de todo hierro únicamente atendiendo a la capacidad de almacenar energía del anodo. Atendiendo al hecho de que la capacidad viene dada, según la ecuación 28, por el hierro disuelto en el electrolito y que, a su vez, este depende del pH y de la concentración de sulfatos o cloruros correspondiente, se obtendrá el máximo de la densidad de capacidad para el anodo basado en sulfatos (ecuación 29) y para el anodo basado en cloruros (ecuación 30).

$$K_{\text{máx}}(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{5,74} \cdot \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} = 152,65 \frac{\text{Ah}}{\text{L}} \quad (29)$$

$$K_{\text{máx}}(\text{Cl}^-) = 10^{5,80} \cdot \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} = 175,27 \frac{\text{Ah}}{\text{L}} \quad (30)$$

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

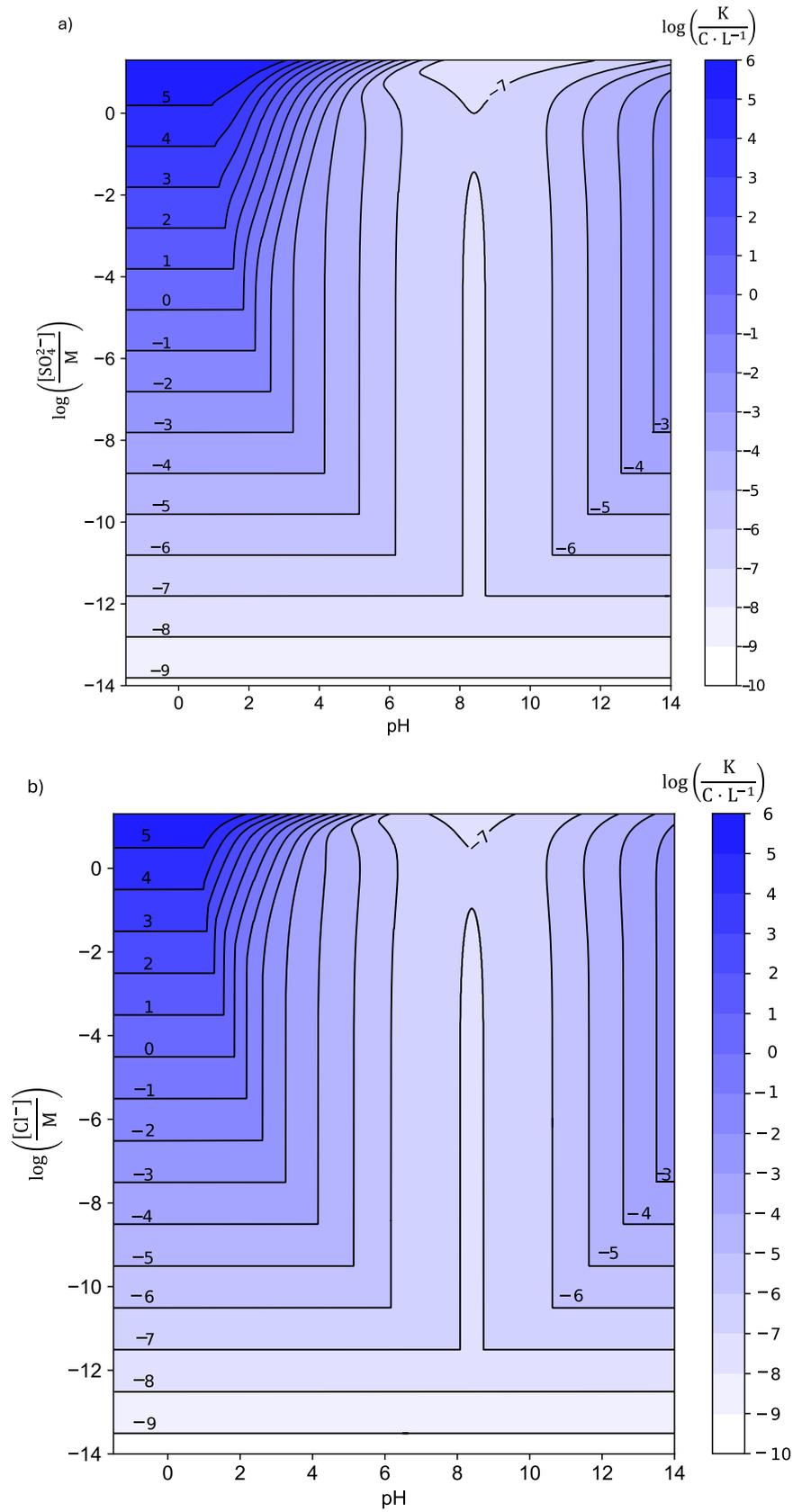


Figura 42. Densidad volumétrica de capacidad máxima del anolito en función del pH y la concentración total de ion del medio para (a) medio sulfato y (b) medio cloruro.

En la tabla 5 se recogen los valores de densidad volumétrica de capacidad máxima de distintos tipos de baterías.

Tabla 5. Densidad volumétrica de capacidad máxima de distintos tipos de baterías. En rojo, se indican los valores obtenidos en el presente trabajo.

Química/Propiedad	Densidad volumétrica de capacidad máxima (Ah/L)
Zinc-Aire (PR) [28]	1013,94
Li-(CF) _x [33]	492,68
Níquel metal hidruro (NiMH) [32]	334,17
Alcalina (Zn/MnO ₂) [29]	289,33
Litio-dióxido de Manganeso (Li-MnO ₂) [33]	236,67
Iones de litio (Li-Ion)	202,78
Níquel-Hierro (Ni-Fe) [30]	104,17
Flujo de todo Hierro basada en cloruros (FeCl_x)	87,64
Níquel-Cadmio (Ni-Cd) [31]	83,33
Flujo de todo Hierro basada en sulfatos (Fe_x(SO₄)_y)	76,33
Plomo-ácido (Pb-Ac) [27]	42,85

Por tanto, puede concluirse que, para la serie de tecnologías consideradas en la comparativa, la batería de flujo redox de todo-hierro presenta una densidad volumétrica de capacidad máxima baja, siendo ampliamente superada por baterías como la de zinc-aire, con un 1000% más de densidad volumétrica de capacidad máxima, o la de iones de litio, con un 230% más. Aun así, estas presentan densidades de capacidad más elevadas que otras baterías tradicionales como la de níquel-cadmio, o la de plomo-ácido.

Por último, se ha considerado oportuno realizar una comparación del volumen que se necesitaría, de cualquiera de estas baterías, para emplearla como batería de un dispositivo cotidiano, como puede ser un teléfono móvil. Para ello, se ha tomado como referencia el iPhone 15 de la marca Apple, cuya batería de iones de litio presenta una capacidad de 3,88 Ah. Los resultados se muestran en la tabla 6. Puede observarse que, en el caso de las baterías de flujo de todo hierro, se necesitaría entre cinco y seis veces el volumen que presenta la actual batería de iones de litio de este modelo.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

Tabla 6. Volumen que necesitarían las baterías para emplearse en un iPhone 15.

Química/Propiedad	Volumen de la batería (mL)
Zinc-Aire (PR)	3,83
Li-(CF) _x	7,88
Níquel metal hidruro (NiMH)	11,61
Alcalina (Zn/MnO ₂)	13,41
Litio-dióxido de Manganeso (Li-MnO ₂)	16,18
Iones de litio (Li-Ion)	16,39
Níquel-Hierro (Ni-Fe)	37,24
Níquel-Cadmio (Ni-Cd)	46,56
Flujo de todo Hierro basada en cloruros (FeCl_x)	88,54
Plomo-ácido (Pb-Ac)	90,55
Flujo de todo Hierro basada en sulfatos (Fe_x(SO₄)_y)	100,66

4.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 7 se recogen todos los parámetros obtenidos en la caracterización experimental de cada uno de los electrolitos. Como se ha mencionado anteriormente, cada electrolito fue sometido a 3 medidas de voltametría cíclica, por lo que los parámetros que se infieren de ellas (i.e k^0 , α y D), y que aparecen reflejados en dicha tabla, corresponden con el promedio de los valores obtenidos para cada una de las voltametrías.

Tabla 7. Resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos en la caracterización experimental de cada electrolito.

Electrolito	pH	Λ (mS/cm)	R_0 (Ω)	α	k^0 (cm/s)	D (cm ² /s)	k (cm/s)	Vnt. (V)
H ₂ SO ₄ 1 M	0,35	203,00	10,49	0,43	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	[-1; 1,9]
H ₂ SO ₄ 1 mM	2,20	74,70	23,08	0,58	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	[-1; 1,8]
HCl 1 M	-0,05	192,00	11,22	0,38	$8,96 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	[-0,8; 1,8]
HCl 0,1 M	0,80	85,80	20,10	0,30	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	[-1; 1,7]

La primera de las características que ha de presentar un electrolito para ser considerado un “buen” anolito para una AIFB es una cinética rápida y reversible para la reacción de interés $Fe^{3+}|Fe^{2+}$. Para evaluar la cinética, se ha determinado k^0 , mientras que, para evaluar la reversibilidad, se ha determinado α . El electrolito que presente un mayor desempeño en este aspecto será aquel que presente valores más elevados de la constante cinética.

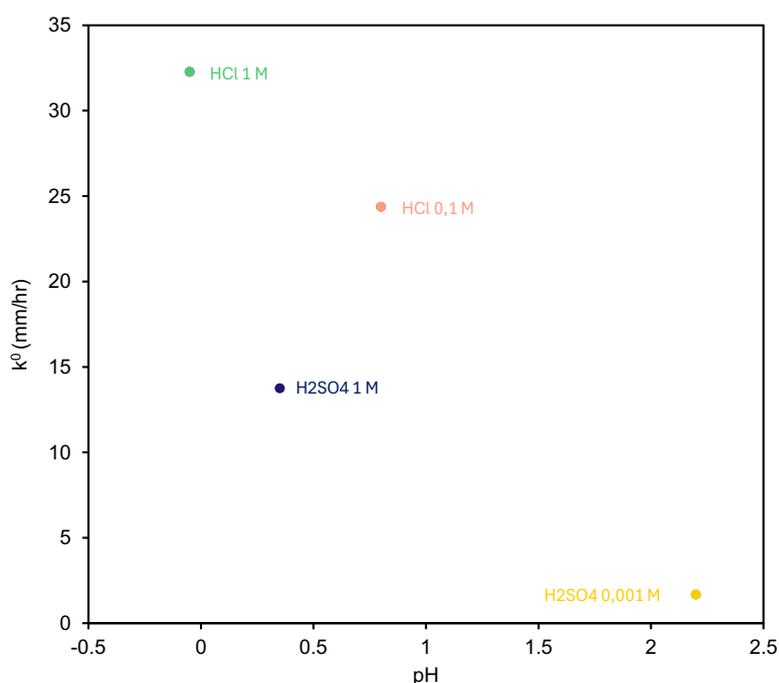


Figura 43. Constante cinética (k^0) en función del pH del electrolito.

En la figura 43 puede observarse los valores de k^0 en función del pH de cada electrolito. De esta representación puede deducirse que: (1) el medio cloruro presenta cinéticas más rápidas de la reacción $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ y (2) en cada medio, manteniendo la fuerza iónica constante, el pH tiene un efecto significativo sobre la cinética, observándose cinéticas más rápidas cuanto más ácido es el electrolito. En este aspecto, el electrolito HCl 1 M presenta el mejor desempeño.

En cuanto a la reversibilidad de la reacción, en la figura 44 se muestran los valores del coeficiente de transferencia de carga (α) en función del pH de cada electrolito. En base a esta representación, no puede afirmarse que exista una correlación entre el pH o el medio, y el coeficiente transferencia de carga. Tampoco puede decirse, por tanto, que una de las dos reacciones (i.e. anódica o catódica) esté más favorecida en función del medio o del pH del electrolito.

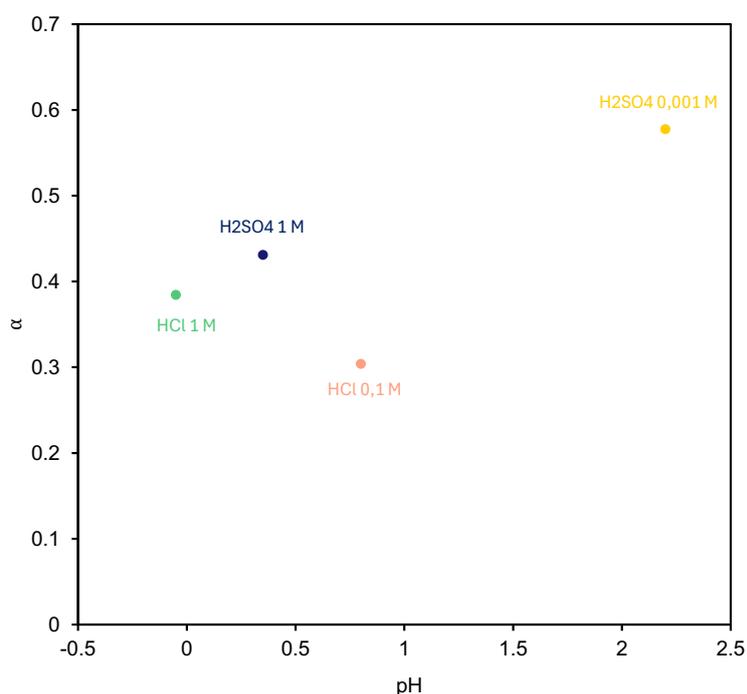


Figura 44. Coeficiente de transferencia de carga (α) en función del pH del electrolito.

La segunda de las características deseables es una elevada selectividad hacia la reacción de interés ($\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$), de manera que se eviten reacciones parásitas como la evolución de gases. Esta característica ha sido evaluada mediante la determinación de la ventana electroquímica de cada uno de los electrolitos. El electrolito que presente la ventana electroquímica más amplia (i.e. que permita trabajar a mayores sobrepotenciales en valor absoluto) será el que presente mejor desempeño en este aspecto. Como puede observarse en las figuras 26, 28, 30 y 32 del presente documento, el límite de la ventana para la rama catódica es aproximadamente de -1 V vs Ag/AgCl para todos los electrolitos considerados, excepto en el HCl 1 M, donde la ventana se cierra levemente. Esto es debido a la deposición de Fe, hecho que puede favorecer la evolución de H_2 . En la rama anódica se observa mayor variabilidad. Se evidencia que la evolución del oxígeno requiere de mayores sobrepotenciales que la evolución del cloro, hecho que permite a los electrolitos basados en sulfatos presentar una ventana electroquímica más amplia, siendo el electrolito H_2SO_4 1 M, el que mayor ventana presenta (2,9 V).

La tercera de las características a evaluar es la velocidad de transporte de materia, de manera que se minimicen las pérdidas por concentración. Para ello, se ha determinado el coeficiente de difusión (D) y, a partir de voltametrías con velocidades de barrido muy lentas en las que se alcanzan densidades de corriente límite (i_L), el coeficiente global de transferencia de materia (k). Lógicamente, el electrolito que presente mayores valores de estos parámetros será el que presente mejor desempeño en este aspecto. Se representan los valores de D y k frente al pH de cada electrolito (figuras 45 (a) y 45 (b), respectivamente).

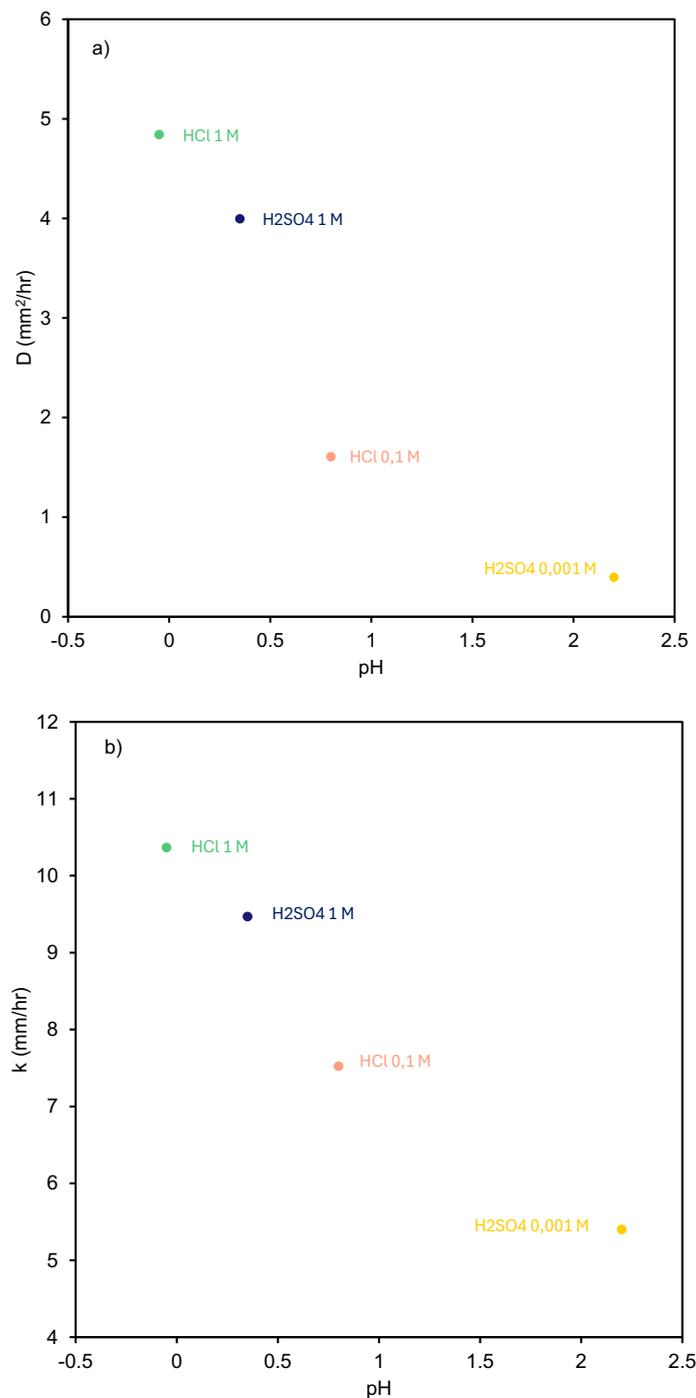


Figura 45. (a) Coeficiente de difusión en función del pH y (b) coeficiente global de transferencia de materia en función del pH para cada electrolito.

En estas figuras se demuestra que existe una clara relación entre el pH del electrolito y la velocidad de transporte de materia. A menor pH, se obtienen mayores valores de coeficiente de difusión y de coeficiente global de transferencia de materia. Además, tal y como puede observarse en la figura 46, existe una correlación positiva entre el coeficiente de difusión (D) y el coeficiente global de transferencia de materia (k) (i.e. mayores valores de D , correlacionan con mayores valores para k , y viceversa). En cuanto al transporte de materia, de los electrolitos considerados, el HCl 1 M es el que presenta un mejor desempeño.

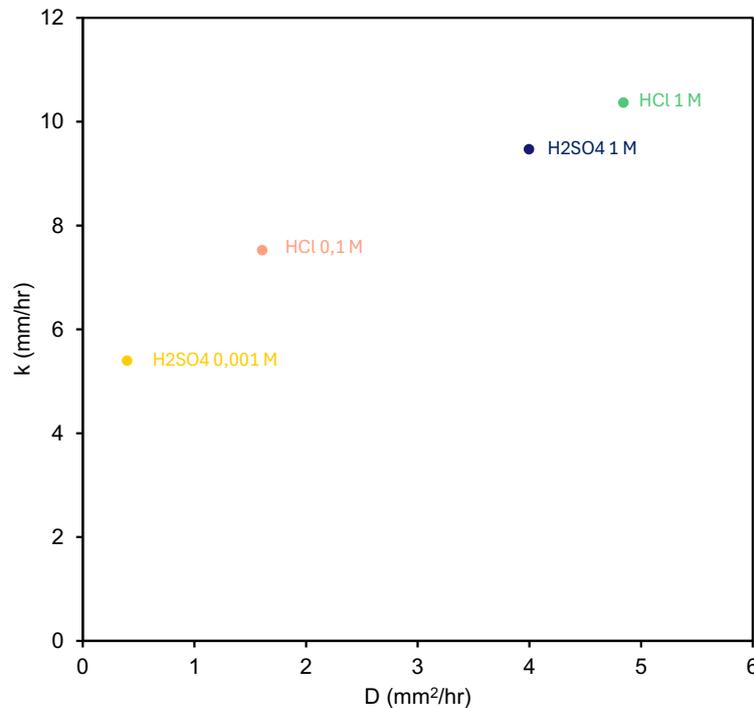


Figura 46. Relación entre el coeficiente de difusión y el coeficiente global de transferencia de materia en los electrolitos estudiados.

Por último, en cuanto a la conductividad, el que presenta mayores valores es el electrolito H₂SO₄ 1 M seguido muy de cerca por el HCl 1 M, tal y como puede observarse en la tabla 7. Se observa también una relación entre la conductividad del electrolito y la resistencia no compensada (figura 47), que se caracteriza por una disminución de R_0 con el aumento de la conductividad del electrolito. Esto es lógico, puesto que cuando menor es la conductividad de un electrolito, este ofrece mayor resistencia al paso de la corriente. Por tanto, el electrolito que presenta mejor desempeño en este aspecto es el H₂SO₄ 1M.

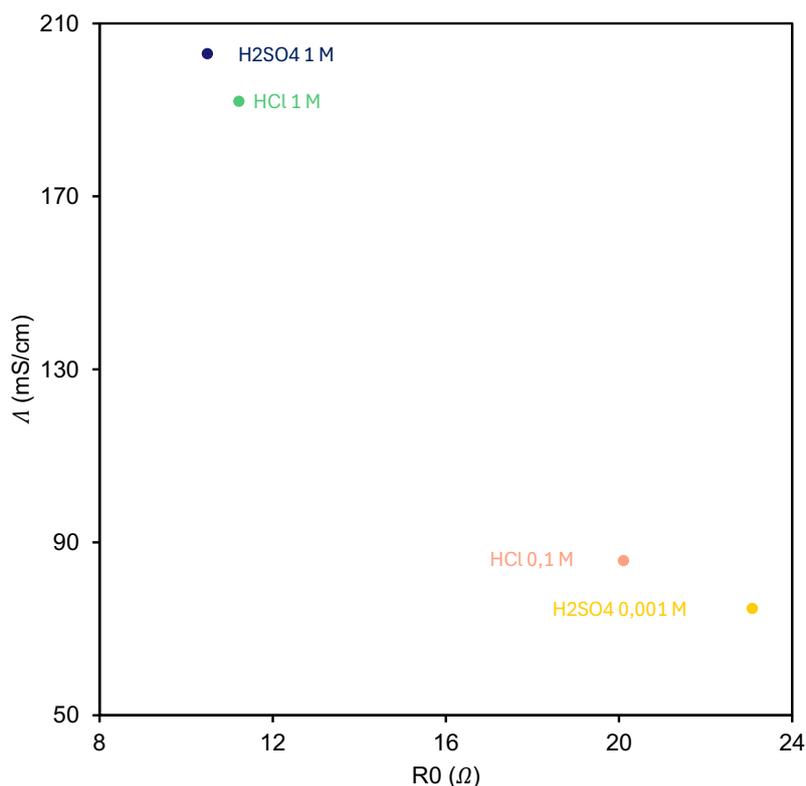


Figura 47. Relación entre la conductividad del electrolito y la resistencia no compensada.

En cuanto al electrolito que maximiza la densidad de capacidad energética máxima de la batería, se ha visto, en el apartado 4.3. del presente capítulo, que la principal limitación en este aspecto viene dada por la solubilidad del Fe^{3+} , que requiere de condiciones de pH muy estrictas (< 1) para asegurar la total solubilidad del hierro en el electrolito, evitando pues, que este precipite. También se ha observado que la capacidad máxima que proporcionarían las baterías basadas en sulfatos o cloruros de hierro es muy similar, aunque levemente superior en el caso de los cloruros. Por tanto, en este aspecto, los electrolitos que presentan un mayor desempeño son HCl 1 M y HCl 0,1 M.

Llegados a este punto, debe concluirse cuál de los electrolitos estudiados presentaría un mejor desempeño a la hora de ser empleado como ánodo de una batería de flujo de todo hierro. En base a todos los resultados analizados, puede afirmarse que no hay ningún electrolito que maximice todos los parámetros estudiados. Por un lado, el electrolito HCl 1 M presenta la cinética más rápida hacia la reacción de $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ ($k^0 = 8,96 \cdot 10^{-4}$ cm/s), las mayores tasas de transporte de materia ($D = 1,35 \cdot 10^{-5}$ cm²/s y $k = 2,88 \cdot 10^{-4}$ cm/s), así como la mayor densidad volumétrica de capacidad energética máxima ($K = 87,64$ Ah/L). Por otro lado, el electrolito H₂SO₄ presenta la conductividad más elevada ($\lambda = 203,00$ mS/cm), y la ventana electroquímica más amplia (2,9 V). Pese a ello, las diferencias que existen en cuanto a conductividad y ventana electroquímica no son tan significativas entre HCl 1 M y H₂SO₄ 1 M. En cambio, las diferencias en cuanto a cinética y transporte de materia entre ambos sí son significativas. Por tanto, puede concluirse que, el electrolito que presentaría un mayor desempeño como ánodo en baterías de flujo de todo hierro es el **HCl 1 M**.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

A continuación, se exponen las principales conclusiones que se extraen de la realización de este TFG:

- La densidad energética de las baterías de flujo depende de la solubilidad de las especies activas en el electrolito. En particular, en baterías de flujo de todo hierro, el factor limitante para la capacidad energética viene dado por la solubilidad del Fe^{3+} en el electrolito, ya que requiere de condiciones de pH muy concretas para evitar la precipitación de este.
- Para predecir la solubilidad del hierro en electrolitos basados en sulfatos y cloruros, se ha desarrollado un método que estima la solubilidad del Fe^{2+} y Fe^{3+} para diferentes pHs y concentraciones del medio. Se ha deducido una estimación de densidad volumétrica de capacidad energética máxima para baterías de flujo de todo-hierro de aproximadamente **80 Ah/L**. Por lo tanto, en términos de densidad de capacidad energética, esta batería presenta unas prestaciones inferiores en comparación con otras baterías existentes.
- Se han empleado técnicas de análisis electroquímico como la voltametría cíclica (CV) y la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) para la caracterización de electrolitos basados en sulfatos y cloruros. Mediante estas, se han podido determinar los parámetros electroquímicos necesarios para evaluar el desempeño de estos electrolitos para ser empleados como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro.
- De la serie de electrolitos considerada, se ha determinado, en base a las características que debe presentar un electrolito para ser considerado un “buen” anolito de una batería de flujo de todo-hierro, y en base a los parámetros electroquímicos obtenidos, que el electrolito que presentaría el mejor desempeño es el **HCl 1 M**. De todos los electrolitos analizados, este proporciona las cinéticas más rápidas para la reacción de $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$, las velocidades de transporte de materia más elevadas, así como una buena ventana electroquímica, una buena conductividad y una buena densidad volumétrica de capacidad energética máxima.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa

BIBLIOGRAFÍA

[1] IPCC 2021, *Climate Change 2021: The Physical Science Basis, the Working Group I contribution to the Sixth Assessment Report*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.

[2] IRENA (2023), *World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5°C Pathway, 10 argumentos a favor de las energías renovables*.

[3] IEA (2022), *World Energy Outlook 2022*.

[4] *Energy Transition Index (ETI): 2021*.

[5] *Elaborado por AleaSoft Energy Forecasting con datos de REE*.

[6] *The Electricity Storage Network, consultado en mayo de 2024*.

[7] Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. (2019). *Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. Journal of Energy Storage, 25, 100844*.

[8] Roth, C., Noack, J., & Skyllas-Kazacos, M. (2023). *Flow Batteries, 3 volume set: From Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH.

[9] <https://batteryworld.varta-automotive.com/en-be/how-does-car-battery-work>

[10] 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*.

[11] *Journal of Power Technologies, 2017, vol. 97, no. 3, pp. 220-245*

[12] P. J. Hall, E. J. Bain, *Energy-storage technologies and electricity generation, Energy policy 36 (12) (2008) 4352–4355*.

[13] PIER (2011). *2020 strategic analysis of energy storage in california*.

[14] Wang, H., Youssef, S. et al. *Redox Flow Batteries: How to Determine Electrochemical Kinetic Parameters. ACS Nano 2020, 14, 2575-2584*.

[15] Ibáñez, Á. *Diseño hidráulico de una instalación para una batería de flujo redox. Universidad de Zaragoza*.

[16] Leung, P., Xiaohong, L., et al. *Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. RSC Advances, 2012, 2, 10125–10156*

- [17] M. Skyllas-Kazacos and C. Menictas, *Telecommunications Energy Conference, INTELEC 97, 19th International, 1997*, 463–471.
- [18] Weber, A.Z., Mench, M.M., Meyers, J.P. et al. *Redox flow batteries: a review. J Appl Electrochem* 41, 1137.
- [19] Kamran, Muhammad. (2022). *Chapter 9 - Energy storage in smart grids*.
- [20] Dassisti, M., Cozzolino, G., Chimienti, M., Rizzuti, A., Mastroilli, P., & L'Abbate, P. (2016). *Sustainability of vanadium redox-flow batteries: Benchmarking electrolyte synthesis procedures. international journal of hydrogen energy*, 41(37), 16477-16488.
- [21] Mikhail M. Petrov et al 2021 *Russ. Chem. Rev.* 90 677
- [22] A.A. Yaroshevsky, *Abundances of chemical elements in the Earth's crust, Geochem. Int.* 44 (2006) 48–55.
- [23] S. Selverston, *Iron-Based Flow Batteries: Improving Lifetime and Performance*, Case Western Reserve University, 2017.
- [24] http://www.leonland.de/elements_by_price/es/list
- [25] Bard, AJ, Faulkner, LR (2001). *Métodos electroquímicos: fundamentos y aplicaciones*. Willey.
- [26] Siscen, Y., Xiujun, Y., et al. *A low-cost sulfate-based all iron redox flow battery. Journal of Power Sources* 513 (2021) 230457
- [27] "All About Batteries, Part 3: Lead-Acid Batteries". <https://www.eetimes.com/all-about-batteries-part-3-lead-acid-batteries/2/>
- [28] "All About Batteries, Part 6: Zinc-Air". <https://www.eetimes.com/all-about-batteries-part-6-zinc-air/2/>
- [29] "All About Batteries, Part 4: Alkaline Batteries". <https://www.eetimes.com/all-about-batteries-part-4-alkaline-batteries/2/>
- [30] *Next-Generation Batteries and Fuel Cells for Commercial, Military, and Space Applications*. CRC Press. p. 28.
- [31] Arther, Miller (26 February 2016). "Ons werk". *Diensten (in Dutch)*.
- [32] Ansmann AA – NiMH 2700mAh datasheet"
- [33] "Li/CFx Batteries: The Renaissance".
- [34] Randiviir, E. *A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry. Electrochimica Acta* 286 (2018) 179-186.

[35] Hendriks, K. H.; Robinson, S. G.; Braten, M. N.; Sevov, C. S.; Helms, B. A.; Sigman, M. S.; Minter, S. D.; Sanford, M. S. *High- Performance Oligomeric Catholytes for Effective Macromolecular Separation in Nonaqueous Redox Flow Batteries*. *ACS Cent. Sci.* 2018, 4, 189–196.

[36] Deyang Qu, et al. (2022). *Probing process kinetics in batteries with electrochemical impedance spectroscopy*.

[37] Patiño Cantero, Ignacio. *Estudio de la degradación simultánea mediante electrooxidación de tres fármacos: Atenolol, Ibuprofeno y Norfloxacin* (2023).

[38] J. J. Giner-Sanz et al 2017 *J. Electrochem. Soc.* 164 H918

[39] Ignasi Puigdoménech. <https://github.com/ignasi-p/eq-diagr>

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de
flujo de todo-hierro acuosa

Parte II
PRESUPUESTO

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa.

1. PRESUPUESTO DE ELABORACIÓN DEL TRABAJO FINAL DE GRADO

En esta sección se especifica el presupuesto necesario para llevar a cabo este Trabajo Final de Grado.

Para la elaboración del presupuesto del presente proyecto, se han considerado los costes de los materiales y reactivos utilizados, los equipos e instrumentos necesarios, la gestión de los residuos generados y la mano de obra requerida durante su ejecución. 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 el IVA (21%), ya que este se contempla en el presupuesto de ejecución por contrata (PEC).
- Los costes de limpieza, climatización, consumo de electricidad en el laboratorio, entre otros, se incluyen en los gastos generales.
- En el caso de los objetos no adquiridos exclusivamente para este proyecto, no se considerará el precio completo de compra, sino que se calculará su amortización considerando una vida útil de 10 años, con 250 días laborables por año y 8 horas laborables por día.
- El beneficio industrial es nulo, dado que se trata de un trabajo académico.
- Los reactivos provienen de las casas comerciales Sigma-Aldrich y Scharlau.

Los códigos empleados para identificar los diferentes elementos del presupuesto se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 8. Nomenclatura empleada para la elaboración del presupuesto

Código	Descripción
MO	Mano de Obra
ME	Equipos e Instrumentación
MA	Materiales y Reactivos
RE	Residuos

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa.

1.1. PRESUPUESTOS PARCIALES

Los presupuestos parciales se obtienen al emplear los cuadros de precios de cada una de las partes individuales para llevar a cabo el proyecto. Para el presente trabajo, se han obtenido los cuadros de precios relativos a la mano de obra, equipos e instrumentos, materiales y reactivos, así como la gestión de residuos.

1.1.1. Cuadro de precios de mano de obra.

El cuadro de precios relativo a la Mano de Obra para la realización de este trabajo se detalla en la tabla 9. Para calcular el coste de la mano de obra se han seguido las “Recomendaciones en la elaboración de presupuestos en actividades de I+D+I revisión 2018” de la UPV. Los recursos humanos utilizados constan del tutor (catedrático de universidad a tiempo completo), co-tutor (investigador postdoctoral Juan de la Cierva a tiempo completo), tutor experimental (estudiante de doctorado) y graduado en ingeniería química. El cálculo se ha realizado teniendo en cuenta que un mes tiene 24 días laborables y cada día laboral consta de una jornada de 8h.

Tabla 9. Cuadro de precios descompuesto para la Mano de Obra

Código	Unidades	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (u)	Subtotal (€)	
MO1	h	Graduado en Ingeniería Química	4,30	300	1290,00	
MO2	h	Tutor del TFG	20,45	10	204,49	
MO3	h	Cotutor del TFG	13,02	100	1302,00	
MO4	h	Tutor experimental del TFG	6,51	30	195,30	
Precio Total Mano de Obra						2991,79

TOTAL PARTIDA: 2991,79 €

El presupuesto correspondiente a la Mano de Obra del proyecto asciende a **DOS MIL NOVECIENTOS NOVEINTA Y UN EUROS CON SETENTA Y NUEVE CÉNTIMOS.**

1.1.2. Cuadro de precios de equipos e instrumentos

Puesto que los equipos empleados para la realización de este TFG no se han adquirido especialmente para llevar a cabo este proyecto, sino que forman parte del conjunto de equipos e instrumentos del grupo de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC) de la UPV, el cálculo de su precio se ha realizado en base a la amortización de estos equipos. Para calcular el precio en base a la amortización, se dividirá el coste total del equipo entre el plazo de amortización. Según las recomendaciones para la elaboración de presupuestos de I+D+i de la universidad, la amortización para los equipos es de 10 años y para los equipos informáticos de 6 años.

Tabla 10. Listado de precios simples de los Equipos e Instrumentos

Código	Descripción	Unidades (u)	PA (u)	CT _{equipo} (€)	Costes (€/u)
ME1	AUTOLAB PGSTAT 302 N	d	2500	29411,76	11,77
ME2	Ordenador personal MacBook Pro (2018)	h	12000	1600,00	0,13
ME3	Balanza analítica de precisión 0,0001 g	h	20000	4326,97	0,22
ME4	Agitador de inducción magnética 50-2000 rpm	h	20000	355,00	0,02
ME5	Baño termostático para recirculación externa (8L)	d	2500	1974,00	0,79
ME6	pH metro	h	20000	302,00	0,02
ME7	Conductímetro	h	20000	302,00	0,02

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa.

A partir de los precios simples de la tabla 10 y las mediciones, se obtiene el presupuesto parcial de Equipos e Instrumentos (Tabla 11).

Tabla 11. Cuadro de precios descompuesto para los equipos e instrumentos

Código	Unidades	Descripción	Importe			Precio Total (€)
			Costes (€/u)	Cantidad (u)	Subtotal (€)	
ME1	d	AUTOLAB PGSTAT 302 N	11,77	32	376,64	
ME2	d	Ordenador personal Lenovo P70	0,13	200	26,60	
ME3	h	Balanza analítica de precisión 0,0001 g	0,22	4	0,88	
ME4	h	Agitador de inducción magnética 50- 2000 rpm	0,02	30	0,54	
ME5	d	Baño termostático para recirculación externa (8L)	0,79	32	25,28	
ME6	h	pH metro	0,02	2	0,03	
ME6	h	Conductímetro	0,02	2	0,03	
Precio Total equipos e instrumentos						430

TOTAL PARTIDA: 430 €

El presupuesto correspondiente a los equipos de medida e instrumentos empleados asciende a **CUATROCIENTOS TREINTA EUROS.**

1.1.3. Cuadro de precios de los reactivos y materiales de laboratorio

Tabla 12. Cuadro de precios de los reactivos y materiales de laboratorio

Código	Unidades	Descripción	Importe			
			Costes (€/u)	Cantidad (u)	Subtotal (€)	Precio Total (€)
MA1	ud	Matraz aforado de 1000 mL	48,16	1	48,16	
MA2	ud	Matraz aforado de 500 mL	29,47	1	29,47	
MA3	ud	Matraz aforado de 250 mL	23,03	1	23,03	
MA4	ud	Matraz aforado de 200 mL	22,04	1	22,04	
MA5	ud	Matraz aforado de 100 mL	16,42	3	49,26	
MA6	ud	Matraz aforado de 50 mL	14,78	1	14,78	
MA7	ud	Vaso de precipitado 50 mL	0,82	1	0,82	
MA8	ud	Vaso de precipitado 100 mL	1,08	1	1,08	
MA9	ud	Vaso de precipitado 250 mL	1,34	1	1,34	
MA10	ud	Embudo de vidrio	22,60	1	22,60	
MA11	ud	Tanque PEAD Deltalab 2L	4,15	2	8,30	

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa.

Tabla 12. Cuadro de precios de los reactivos y materiales de laboratorio

MA12	ud	Pipeta automática 1-10 mL	85,50	1	85,50
MA12	ud	Pipeta automática 100-1000 µL	118,00	1	118,00
MA13	L	Ácido sulfúrico 95-97% Sigma-Aldrich	80,30	1	80,30
MA14	L	Ácido clorhídrico Sigma-Aldrich	91,90	0,5	45,95
MA15	kg	Sulfato de hierro (II) heptahidrato Sigma-Aldrich	74,10	0,05	3,71
MA16	kg	Sulfato de hierro (III) pentahidrato Sigma-Aldrich	288,00	0,05	14,40
MA17	kg	Cloruro de hierro (II) tetrahidrato Sigma-Aldrich	169,00	0,05	8,45
MA18	kg	Cloruro de hierro (III) Sigma-Aldrich	62,30	0,05	3,12
MA19	kg	Cloruro de sodio Sigma-Aldrich	48,40	0,05	2,42
MA20	kg	Sulfato de sodio Sigma-Aldrich	53,30	0,05	2,67
MA21	ud	Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M	128,00	1	128,00
MA22	ud	Contraelectrodo de hilo de platino	168,08	1	168,08

Tabla 12. Cuadro de precios de los reactivos y materiales de laboratorio

MA23	ud	RDE de carbono vitrificado de 3mm de diámetro	108,97	1	108,97
MA24	ud	Celda con camisa intercambiadora de calor	225,00	1	225,00
Precio Total reactivos y materiales de laboratorio					1215,45

TOTAL PARTIDA: 1215,45 €

El presupuesto correspondiente a los reactivos y materiales de laboratorio empleados es de **MIL DOSCIENTOS QUINCE EUROS CON CUARENTA Y CINCO CÉNTIMOS**.

1.1.4. Cuadro de precios para la gestión de residuos

A continuación, se detalla el cuadro de precios para la gestión de residuos generados para la elaboración de este TFG. Este ha sido elaborado a partir de la información proporcionada por la Unidad de Medio Ambiente de la Universitat Politècnica de València.

Tabla 13. Cuadro de precios descompuesto para la gestión y retirada de residuos generados

Código	Unidades	Descripción	Costes (€/u)	Cantidad (u)	Importe	
					Subtotal (€)	Precio Total (€)
RE1	L	Residuos del grupo 4	0,50	10	5,00	
RE2	ud	Retirada de residuos	200,00	1	200,00	
Precio Total gestión de residuos						205

TOTAL PARTIDA: 205 €

El presupuesto correspondiente a la gestión y retirada de residuos asciende a **DOSCIENTOS CINCO EUROS**.

Caracterización de electrolitos, basados en sulfatos y cloruros, como anolitos de una batería de flujo de todo-hierro acuosa.

1.1.5. Presupuesto de ejecución material, por contrata, y base de licitación.

A continuación, se detalla el presupuesto de ejecución material, que se obtiene de la suma de los presupuestos parciales descritos en los anteriores apartados. Los resultados se reflejan en la Tabla 14.

Tabla 14. Presupuesto de ejecución material

Concepto	Subtotal (€)
Mano de obra	2991,79
Equipos-Instrumentación	430,00
Materiales y Reactivos	125,45
Residuos	205,00
Presupuesto de ejecución material (PEM) (€)	3752,24

Al presupuesto de ejecución material (PEM) para el proyecto, calculado en la Tabla 14, se le suma un 15% en concepto de Gastos Generales (GG), con lo que se obtiene el presupuesto de ejecución por contrata (PEC). Por último, se añade el IVA (21%) y se obtiene el Presupuesto Base de Licitación (PBL).

Tabla 15. Cálculo del presupuesto total

Concepto	Subtotal (€)
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	3752,24
15% Gastos Generales (GG)	562,84
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	4315,08
IVA (21%)	906,17
Presupuesto Base de Licitación (PBL)	4315,08€ + 906,17€
Total	5221,25

El Presupuesto Total para la realización de este proyecto asciende a la cantidad de: **CINCO MIL DOSCIENTOS VEINTIÚN EUROS CON VEINTICINCO CÉNTIMOS.**