

Evaluación de componentes internos de una BFRV conducente al diseño de un prototipo teórico¹

Rosa María Rodríguez², Nancy Confortti³, Miguel Pérez⁴, George Sanoja⁵

Resumen

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo una revisión bibliográfica que conduzca a la evaluación y comparación de alternativas de componentes internos de una batería de flujo redox de vanadio, que pueda mejorar el almacenamiento eficiente de energía y económicamente viable. Esta revisión conlleva al diseño de una BRFV teórica a escala de laboratorio (100 Wh y 12 V) con los siguientes parámetros: electrolito 3,0 M en

V_2O_5 y 6,0 M HCl y 3,0 M H_2SO_4 , electrodos de fieltro de grafito tratados con poliacrilonitrilo y membrana de Nafion™ 117. Paralelamente, se sugiere utilizar nueve celdas, dos litros de electrolito, caudal de 373 mL/min y tiempo de carga de 13,69 horas. Finalmente, se generó un archivo *Excel* con los parámetros de operación para la batería propuesta.

Palabras clave: batería de flujo; membrana; electrodos; electrolitos; *Excel*.

- 1 Artículo de revisión derivado de proyecto de investigación *Diseño, construcción de un potenciostato/galvanostato de bajo costo para aplicaciones analíticas y educativas en la Universidad Metropolitana*. Número PG-A-19-21-.22 llevado a cabo en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Metropolitana entre septiembre de 2022 y septiembre de 2024, proyecto financiado por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Metropolitana.
- 2 Msc. en Gerencia General en la Universidad Central de Venezuela, licenciada en Química en la Universidad Central de Venezuela. Profesora titular en el Departamento de Química de la Universidad Metropolitana. Jefe del Departamento de Química de la Universidad Metropolitana. Correo: rrodriguez@unimet.edu.ve. Orcid: 0000-0002-1589-9392.
- 3 Msc. en Físicoquímica de la Université de Bourgogne, Francia, licenciada en Química en la Universidad Simón Bolívar. Profesora agregada en el Departamento de Química de la Universidad Metropolitana. Correo: nconfortti@unimet.edu.ve. Orcid: 0000-0002-3659-9057.
- 4 Doctor en Físicoquímica de la Université de Bourgogne (Francia), licenciado en Química de la Universidad Simón Bolívar. Profesor titular en el Departamento de Energía y Automatización de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Metropolitana. Correo: mperez@unimet.edu.ve. Orcid: 0000-0002-8237-8538.
- 5 Ingeniero Químico de la Universidad Metropolitana. Correo: george.sanoja@correo.unimet.edu.ve. Orcid: 0000-0002-8966-107X.

Autor para Correspondencia: nconfortti@unimet.edu.ve
Recibido: 26/02/2023 Aceptado: 10/10/2023

*Los autores declaran que no tienen conflicto de interés

Evaluation of internal components of a BFRV, leading to the design of a theoretical prototype

Summary

The objective of this work is to carry out a bibliographic review, leading to the evaluation and comparison of alternatives for internal components of a vanadium redox flow battery, which can improve efficient and economically viable energy storage. This review leads to the design of a theoretical BRFV on a laboratory scale

(100 Wh and 12 V.), handling the following parameters: electrolyte 3.0 M in V_2O_5 and 6.0 M HCl and 3.0 M H_2SO_4 , felt electrodes of graphite treated with polyacrylonitrile and Nafion™ 117 membrane. In parallel, it is suggested to use 9 cells, 2 liters of electrolyte, flow rate of 373 mL/min and charging time of 13.69 hours. Finally, an Excel file is generated with the operating parameters for the proposed battery.

Keywords: Flow battery; membrane; electrodes; electrolytes; Excel.

Avaliação dos componentes internos de um BFRV levando à concepção de um protótipo teórico

Resumo

O objetivo deste trabalho é realizar uma revisão bibliográfica, levando à avaliação e comparação de alternativas de componentes internos de uma bateria de fluxo redox de vanádio, que possam melhorar o armazenamento de energia eficiente e economicamente viável. Esta revisão leva ao projeto de um BRFV teórico em escala de

laboratório (100 Wh e 12 V.), manipulando os seguintes parâmetros: eletrólito 3,0 M em V_2O_5 e 6,0 M HCl e 3,0 M H_2SO_4 , eletrodos de feltro de grafite tratado com poliacrilonitrila e Membrana Nafion™ 117. Paralelamente, sugere-se a utilização de 9 células, 2 litros de eletrólito, vazão de 373 mL/min e tempo de carregamento de 13,69 horas. Por fim, é gerado um arquivo Excel com os parâmetros operacionais da bateria proposta.

Palavras-chave: bateria de fluxo; membrana; eletrodos; eletrólitos; Excel.

Introducción

En la actualidad, la quema de combustibles fósiles representa el 84 % de la producción de energía global (Rapier, 2020). Sin embargo, las fuentes de energía renovables se han vuelto más importantes que en cualquier otro punto de nuestra historia. Para que los recursos renovables

se vuelvan fuentes energéticas confiables y primarias, el almacenamiento energético constituye un factor neurálgico. Sistemas de almacenamiento apropiados permitirían acumular energía en períodos durante los cuales la producción superaría la demanda, y luego liberarla cuando se invierta la tendencia. No obstante, almacenar energía presenta sus propios desafíos técnicos y

comerciales, tal es el caso de las baterías de iones de litio, la tecnología dominante para el almacenamiento energético. Pese a alcanzar el cenit de su madurez comercial reduciendo sus costos de \$(USD)1.100 por kWh de capacidad en 2010, a \$(USD)137 por kWh en 2020 (Henze, 2020), su limitada vida útil y la pérdida progresiva de capacidad de carga con cada ciclo de carga y descarga impiden la proliferación de esta tecnología para aplicaciones de redes eléctricas. Existe una necesidad latente de nuevas estrategias que mejoren la habilidad para almacenar energía eficiente y económicamente. Las baterías de flujo redox de vanadio (BFRV) podrían constituir una alternativa viable, aunque se manejan con densidades energéticas significativamente menores, las baterías de flujo de vanadio son más seguras y escalables que sus contrapartes de litio. Además, con el potencial de alcanzar una vida útil superior a los 10.000 ciclos de carga y descarga bajo condiciones óptimas de operación, las baterías de flujo de vanadio

podrían reducir el costo de almacenamiento energético a la mitad (Conca, 2019). Se está trabajando en ello, para incrementar el potencial de esta tecnología mejorando parámetros y condiciones.

Metodología

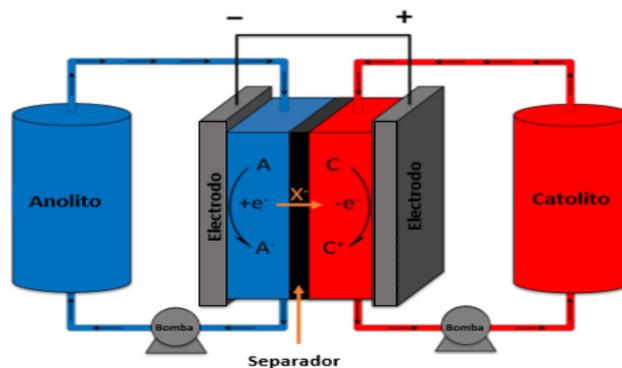
La metodología está basada en una revisión bibliográfica, evaluación y análisis de alternativas que permitan generar una batería teórica y que cumpla con unos principios básicos operacionales.

Baterías de flujo

Típicamente, una celda de flujo redox está constituida por dos electrodos inertes separados por una membrana de intercambio iónico (que idealmente solo permite el paso del contraión común), formando así dos compartimientos de flujo en dos semiceldas, como se observa en la **figura 1**.

Figura 1.

Diagrama de batería de flujo genérica durante operación de carga



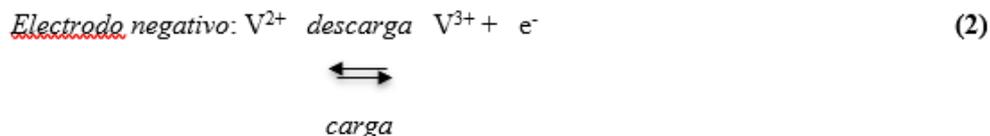
Nota. Elaboración propia a partir de Arenas *et al.* (2017).

La celda de flujo está conectada a dos reservorios de electrolito y dos bombas externas (una para cada semicelda) son utilizadas para circular el electrolito hacia los electrodos inertes en donde reaccionarán; como los electrodos no participan directamente en las reacciones redox sino que proveen sitios activos para las mismas, su durabilidad es muy alta si las condiciones de operación son propiamente controladas (Choi *et al.*, 2017).

En la operación de descarga, el electrolito que circula hacia el ánodo contiene el material activo que será oxidado, es llamado anolito, mientras que el electrolito que circula hacia el cátodo, que contiene el material a reducir,

es llamado catolito (Ravikumar *et al.*, 2017). En la operación de carga, el proceso es revertido pues el electrolito reaccionado es recirculado hacia los tanques o reservorios en donde se retiene.

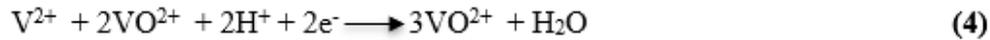
En el caso particular de las baterías de flujo de vanadio se aprovechan los cuatro estados de oxidación de este elemento para tener especies de este en cada semicelda. En el electrodo positivo, VO_2^+ (+5) reacciona para reducirse a VO^{2+} (+4) durante el ciclo de descarga de la batería (**ecuación 1**). Mientras tanto, en el electrodo negativo V^{2+} (+2) pierde un electrón para oxidarse a V^{3+} (+3) durante la descarga (**ecuación 2**). Se obtiene una reacción final (**ecuación 3**) (Kim, 2019).



La principal ventaja, en teoría, de las baterías de vanadio respecto a otras baterías de flujo está en su capacidad de eliminar las especies contaminantes, lo cual aumenta su vida útil. Por ejemplo, la presencia de V^{3+} y V^{2+} en el catolito no supone un problema crítico

ya que estas especies pueden ser oxidadas a VO^{2+} (**ecuaciones 4, 5 y 6**). Similarmente, las especies contaminantes del anolito VO_2^+ y VO_2^+ son eventualmente reducidas a V^{3+} y V^{2+} (**ecuaciones 7, 8 y 9**). Se generaría una reacción de autodescarga (**ecuación 10**).

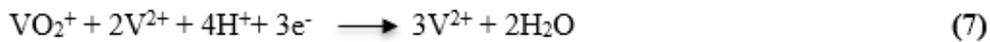
Autodescarga en presencia de V^{2+}



Autodescarga en electrodo positivo en presencia de V^{3+}



Autodescarga en electrodo negativo en presencia de VO_2^+



Autodescarga en electrodo negativo en presencia de VO^{2+}



Reacción de autodescarga



En la práctica, sin embargo, se ha descubierto que los iones de vanadio se mueven de forma asimétrica a través de la membrana, lo que conduce a una acumulación de iones en una de las semiceldas y una subsecuente disminución en la otra, la velocidad a la que esto puede ocurrir depende de las propiedades de la membrana (Ye *et al.*, 2021), pero invariablemente la implicación es que las altas concentraciones de iones en una de las semiceldas favorecerá la precipitación de los mismos, disminuyendo así la capacidad de almacenamiento de la batería. Por lo tanto, todas las baterías de vanadio, independientemente de su desempeño, requieren de una eventual remezcla en los tanques para balancear la concentración de

iones y prevenir la precipitación no deseada del electrolito (Martin *et al.*, 2022).

Desempeño de las baterías de flujo redox (BFR)

El desempeño de las baterías de flujo es generalmente evaluado en función de tres parámetros de eficiencia: i) eficiencia voltaica (eV), ii) eficiencia coulombica o de corriente (eC), y iii) la eficiencia energética (eE) (Arenas *et al.*, 2017). Aplica también a las de flujo redox de vanadio (BFRV)

- **Eficiencia voltaica (eV)**

La eficiencia voltaica es la relación entre el voltaje promedio durante la descarga y la carga a una densidad de corriente constante (ecuación 11).

$$eV = \frac{\text{voltaje promedio descarga}}{\text{voltaje promedio carga}} \times 100 \% \quad (11)$$

En general, el voltaje de las celdas disminuye respecto al valor teórico cuando las BFR se encuentran en régimen de descarga e incrementan en régimen de carga. Este diferencial es llamado polarización o sobrepotencial, y ocurre por tres principales motivos:

- La barrera energética de activación asociada a la reacción de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito (sobrepotencial por activación).
- La resistencia interna de la BFR (sobrepotencial óhmico).

El gradiente de concentración de las especies electroactivas en la interfaz electrodo-electrolito (sobrepotencial por concentración) (Ravikumar *et al.*, 2017).

La eficiencia voltaica, por consiguiente, representa una medida de la resistencia interna y las propiedades de polarización

de la batería (Popa *et al.*, 2022). Debe considerarse que los sobrepotenciales incrementan con la densidad de corriente, por tanto, la diferencia entre el voltaje de carga y descarga se agudizan a mayor corriente (se disminuye la eficiencia voltaica). La densidad de corriente es un parámetro clave ya que determina la velocidad a la que ocurren las reacciones electroquímicas, es decir, determinar la velocidad de carga y descarga del sistema. Para una batería de flujo “es deseable que pueda operar a una densidad de corriente de al menos 50 mA/cm² para una eficiencia voltaica del 90 %” (Ravikumar *et al.*, 2017).

- **Eficiencia coulombica (eC)**

La eficiencia coulombica o de corriente, es la relación entre la carga utilizable y la carga suministrada (Arenas *et al.*, 2017). Alternativamente, puede ser vista como la capacidad de descarga dividida entre la capacidad de carga (**ecuación 12**).

$$eC = \frac{\text{capacidad de descarga}}{\text{capacidad de carga}} \times 100 \% \quad (12)$$

Consecuentemente, este parámetro es utilizado como medida de la pérdida de capacidad durante un ciclo de carga y descarga. En las baterías de flujo, la pérdida de capacidad o la pérdida en eficiencia coulombica es el resultado

del entrecruzamiento de los iones en el electrolito a través de la membrana. Adicionalmente, reacciones secundarias o parasitarias (evolución de gases) también disminuyen la eficiencia coulombica ya que consumen los electrolitos (Choi *et al.*, 2017).

• **Eficiencia energética (eE)**

La eficiencia energética es la relación entre la cantidad de energía disponible y la energía almacenada, y puede ser calculada como el producto de la eficiencia

coulómbica y voltaica, (**ecuaciones 13 y 14**), siempre y cuando no se estén tomando en consideración las pérdidas mecánicas como las pérdidas hidráulicas o las pérdidas por operación de bombas (Popa *et al.*, 2022).

$$eC = \frac{\text{energía descargada (Wh)}}{\text{energía cargada (Wh)}} \times 100 \% \quad (13)$$

$$eE = eC \times eV \quad (14)$$

Estado de carga

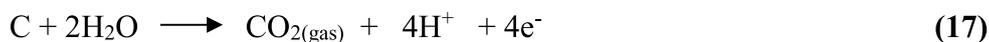
Para las BFRV es absolutamente imperativo monitorear constantemente el estado de carga ya que la sobrecarga en particular puede resultar en un incremento de la resistencia interna, en pérdida de capacidad y en la evolución de gases

(**ecuaciones 15, 16, 17 y 18**). En otras palabras, la sobrecarga reduce la eficiencia energética de la batería, pero, además, puede corroer los electrodos de carbono en el cátodo (Kim, 2019). Por lo general, las BFRV son operadas en un rango de carga entre el 20 % y el 80 % para maximizar la eficiencia y la vida útil de las baterías (Ravikumar *et al.*, 2017).

Evolución de gas por exceso de carga del electrodo negativo



Evolución de gas por exceso de carga positiva del electrodo positivo



Electrolitos

El electrolito es quizá el componente más importante en el diseño de las BFRV ya que no solo constituye el factor de mayor costo (Cole *et al.*, 2021), sino que afecta decisivamente su rendimiento: “la actividad electroquímica y la concentración de los iones de vanadio determinan la densidad energética y la fiabilidad de estas baterías” (Choi *et al.*, 2017). En general, la

principal directriz en el diseño de las baterías de flujo redox de vanadio (BFRV) es maximizar la concentración de las especies en solución sin que estas precipiten. Las dimensiones de los tanques de electrolitos (capacidad energética) y el número de celdas (voltaje de la batería), dependen directamente de la densidad energética (**ecuación 19**) la concentración de vanadio y de la actividad electroquímica de las especies de vanadio.

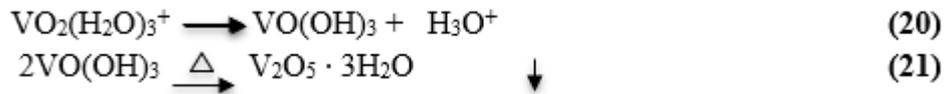
$$\text{Densidad energética BFRV} = \frac{nCFV_{\text{des}}}{N_{\text{Tanque}}} \quad (19)$$

Donde el número de moles de electrones implicados en la reacción, la concentración de alguna especie de vanadio en el electrolito, la constante de Faraday, V_{des} el voltaje de descarga promedio, y N_{tanque} la cantidad de tanques que posee la batería (Kim, 2019). Es común que se refiera a las especies VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} , y V^{2+} como V(V), V(IV), V(III) y V(II) respectivamente según su estado de oxidación. Por simplicidad, se adoptará esta notación.

En la configuración más habitual, el catolito consiste en V(IV) y V(V) disueltos en una solución acuosa de H_2SO_4 , mientras que el anolito consiste en V(II) y V(III) también disueltos en una solución acuosa de H_2SO_4 . La solubilidad de las especies de vanadio en el catolito, por lo general suele ser más baja que la de las especies en el anolito. De hecho, la solubilidad de V(V), es el principal factor limitante en la densidad energética de estas baterías y dictamina en gran medida las condiciones óptimas de operación (Choi *et al.*, 2017).

La concentración estándar de electrolito, inclusive desde la primera generación de BFRV, se ha mantenido típicamente alrededor 1,5 y 2,0 M a modo de garantizar una operación fiable. Esta concentración (2,0M) resulta en una densidad energética de 34,84 Wh/L, una fracción del rango alcanzado por las baterías de litio modernas de 100-265 Wh/kg o 250-670 Wh/L.

El V(V) es estable a concentraciones entre los 3M y 6M en H_2SO_4 siempre y cuando se mantenga por debajo de los 30 °C. No obstante, por encima de los 50 °C, los iones de V(V) precipitan rápidamente en la forma de V_2O_5 a tan solo 1,8 M (Kirk *et al.*, 2021). Esto se debe a que V(V) o VO_2^+ , existe en el electrolito en la forma de $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^+$; esta estructura hidratada no es estable a temperaturas superiores a los 40 °C ya que es fácilmente desprotonada para formar V_2O_5 por condensación según el proceso endotérmico presentado a continuación en las **ecuaciones 20 y 21** (Rahman and Skyllas-Kazacos, 2022):



Mientras tanto, a concentraciones de vanadio de 2M, V(II), V(III) y V(IV) precipitan en una solución de 5M H₂SO₄ cuando la temperatura cae por debajo de los 10 °C (Rahman y Skyllas-Kazacos, 2022). La solubilidad de las especies de vanadio limita la temperatura de operación a un rango de 10 a 40 °C para concentraciones de electrolito de apenas 2M. En regiones con climas en los que las temperaturas caen por debajo de 0 °C, es usual que se utilicen concentraciones por debajo de los 1M para evitar precipitaciones

y la consecuente reducción en la capacidad de almacenamiento energético del sistema (Andrade Gómez, 2018). En general, las restricciones en el rango térmico de operación hacen necesario instaurar sistemas de control en este sentido, que invariablemente aumentan los costos de capital y operación. Otro factor a tener en cuenta durante el diseño y operación de las BFRV son los cambios de solubilidad en función del estado de carga (SoC), el cual puede ser determinado por la **ecuación 22**.

$$\text{SoC} = \frac{C_{\text{V}^{2+}}}{C_{\text{V}^{2+}} + C_{\text{V}^{3+}}} = \frac{C_{\text{VO}_2^+}}{C_{\text{VO}_2^+} + C_{\text{VO}^+}} \quad (22)$$

A modo de maximizar la vida útil, para una batería con concentración de vanadio de 2M en H₂SO₄, se recomienda que el SoC se controle para permanecer por debajo del 60 % y prevenir la precipitación del V(V) (Choi *et al.*, 2017). Por supuesto, esta estrategia disminuye inevitablemente la capacidad de almacenamiento del sistema. Para minimizar el desaprovechamiento de la capacidad, es común que el SoC se module en función de la temperatura a la que está expuesta la batería.

Para añadir a la complejidad técnica de las BFRV, la concentración de H₂SO₄ afecta de forma distinta a los iones de vanadio. A mayor concentración de ácido sulfúrico, menor es la solubilidad de las especies V(II), V(III) y V(IV) por efecto del ion común (Hage

et al., 2019). Mientras tanto, para V(V) la solubilidad incrementa con la concentración de H₂SO₄ (Choi *et al.*, 2017). Por otra parte, si se incrementa la temperatura, se revierte el comportamiento de V(II), V(III) y V(IV) en H₂SO₄; es decir, la solubilidad de estas especies aumenta con la concentración de ácido a medida que aumenta la temperatura ya que se disminuye la segunda constante de disociación de H₂SO₄ (Hage *et al.*, 2019), pero manejar un incremento indefinido de la concentración de H₂SO₄ tampoco es una opción viable para maximizar la solubilidad de V(V), pues a pesar de que favorece la solubilidad y estabilidad térmica de V(V), ello tiene un costo en la eficiencia energética del sistema. Altas concentraciones de H₂SO₄ disminuyen la difusividad de las especies

disueltas debido al incremento en la viscosidad, ocasionando notables aumentos en la polarización de los electrodos (pérdida en eficiencia voltaica) (Kremer *et al.*, 2020). Paralelamente, las pérdidas parasitarias por el bombeo del electrolito a través de la batería también incrementan al aumentar la viscosidad y densidad del fluido, disminuyendo la eficiencia energética de todo el sistema (Popa *et al.*, 2022).

Aditivos para modificación de la estabilidad de electrolitos

Como se estableció en secciones anteriores, la baja solubilidad de los iones V(V) o VO_2^+ limitan drásticamente la posibilidad de aumentar la concentración de vanadio en el electrolito, disminuyendo así la posibilidad de aumentar la densidad energética de los sistemas BFRV (**ecuación 19**). Los iones VO_2^+ precipitan en la forma de pentóxido de vanadio a través de mecanismos favorecidos a temperaturas superiores a los 40 °C (**ecuaciones 20 y 21**) (Rahman y Skyllas-Kazacos, 2022). En este sentido, la principal directriz en la investigación concerniente al desarrollo de electrolitos para las BFRV ha sido aumentar la solubilidad y estabilidad térmica del V(V) (Choi *et al.*, 2017).

El método para aumentar la solubilidad y la estabilidad térmica del electrolito de vanadio y ácido sulfúrico ha sido la adición de aditivos. El aditivo de mayor efectividad es el ácido clorhídrico (HCl) —como se observa en la **tabla 1**— que aumenta la estabilidad de V(V) a altas temperaturas. Cuando se incorporan iones cloruro, se forma la especie con carga neutra $\text{VO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$. Esta especie previene la formación de $\text{VO}(\text{OH})_3$ lo cual imposibilita la precipitación del vanadio por medio del mecanismo en la **ecuación 21**. Adicionalmente, la incorporación de HCl también favorece la formación de otros iones de vanadio térmicamente estables, como $[\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ y $[\text{V}_2\text{O}_3\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, y en general, con este aditivo se logran alcanzar concentraciones de V(V) de hasta 2,3 M en rangos de temperatura entre 0 a 50 °C (Choi *et al.*, 2017).

Como beneficio adicional, el HCl también disminuye la viscosidad de la solución de ácido sulfúrico, lo cual mejora la cinética de las reacciones redox (Choi *et al.*, 2017). No obstante, debe tenerse en cuenta que la mezcla de H_2SO_4 y HCl a altas concentraciones da lugar a una solución altamente corrosiva capaz de disolver incluso el platino, lo cual debe tenerse en consideración para la selección del material de los electrodos.

Tabla 1.

Estabilidad de especies de vanadio en solución acuosa de ácido sulfúrico

Especie de Vanadio	Concentraciones (M)			Temperatura (°C)	Tiempo de Precipitación
	Especie de Vanadio	Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Aditivo		
V(II)	1,5	5,0	-	-5	> 90 días
	2,0	5,0	-	-5	< 17,5 días
V(III)	1,5	5,0	-	-5	> 90 días
	2,0	5,0	-	-5	< 26,5 días
V(IV)	1,5	5,0	-	-5	> 90 días
	2,0	5,0	-	-5	18 horas
	2,0	5,0	-	25	95 horas
	2,0	3,0	6M HCl	-5	Estable*
V(V)	1,5	5,0	-	40	> 90 días
	2,0	5,0	-	-5	Estable*
	2,0	5,0	-	25	Estable*
	2,0	5,0	-	40	< 4 días
	1,9 (2M al 95% SoC)	5,0	H ₃ PO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ 2% peso	30	32 días
	2,0	5,0	CH ₃ SO ₃ H 3 % peso	40	6,2 días (149 horas)
	2,0	5,0	Na ₂ SO ₄ 3 % peso	40	< 4 días
	2,0	5,0	Al ₂ (SO ₄) ₃ 3 % peso	40	5 días
	2,0	6,0	CH ₃ SO ₃ H 3 % + (C ₃ H ₄ O ₂) _n 0,1-1,0 % peso	40	entre 6 y 7 días (166 horas)
	3,0	3,0	6,0 M HCl	40	Estable*

Nota. *No mostraron precipitación en los diez días que duraron las pruebas. Elaboración propia a partir de Kirk *et al.* (2021) y Choi *et al.* (2017).

Electrodos

Los electrodos en las baterías BFRV no participan directamente en la reacción redox, sino que proveen sitios activos para que las especies electroactivas disueltas en el electrolito se oxiden o reduzcan. Pese a ello, el material de los electrodos tiene una influencia crítica en el desempeño de las

BFRV y puede ser determinante para la vida útil de estos sistemas.

Primero, se desea que el material empleado para el electrodo sea electroquímicamente activo en todo el rango de condiciones de operación de las BFRV: “la actividad electroquímica de los electrodos afecta los voltajes de carga y

descarga, y consecuentemente, tienen una influencia directa en la eficiencia voltaica del sistema” (Kim, 2019). Segundo, se desea que el material del electrodo posea una alta conductividad eléctrica para aumentar la velocidad de transferencia de carga: “la velocidad de transferencia de carga está relacionada con pérdidas óhmicas, el voltaje del sistema [y consecuentemente], la eficiencia energética” (Kim, 2019). Tercero, por la naturaleza del electrolito, el electrodo debe ser químicamente estable en condiciones acídicas muy fuertes para maximizar la vida útil del mismo y del sistema en general: “la estabilidad química del electrodo en condiciones acídicas está relacionada a la resistencia a la corrosión cuando hay evolución de oxígeno en el electrodo positivo (**ecuación 17**), durante la sobrecarga, y determina la vida útil de las VRFB” (Kim, 2019). Por último, otro factor a considerar es la porosidad del material pues esta incrementa el área superficial del material lo cual aumenta a su vez la cantidad de sitios activos en el sistema, sin embargo, también afecta las pérdidas mecánicas de bombeo de fluido. “La porosidad contribuye con la pérdida de presión en la celda haciendo el sistema menos eficiente” (Kim, 2019).

En general, el material para los electrodos de las BFRV se puede dividir en dos grandes grupos: los metálicos (Wei *et al.*, 2016) y los basados en carbono, como se observa en la **tabla 2**. Los electrodos de carbono han sido ampliamente preferidos por encima de electrodos metálicos, estos últimos presentan un elevado costo y además los propuestos (plomo, oro, platino, titanio o iridio) para las BFRV “no muestran alta

actividad electroquímica ni estabilidad en medio ácido”, lo cual reduce tanto la eficiencia como la vida útil del sistema. Consecuentemente, desde los primeros montajes funcionales de BFRV se han utilizado electrodos de carbono en la forma de placas gruesas de grafito. Más recientemente, el fieltro de grafito ha sido ampliamente preferido en los diseños más vanguardistas por su elevada área superficial específica, así como por su considerable conductividad eléctrica y alta estabilidad química en medios altamente oxidantes (Kim, 2019).

Distintas estrategias se han explorado (dopaje con metales, dopaje con óxidos metálicos y dopaje y alteración con no metales) —como se observa en la **tabla 2**— para mejorar el desempeño de los electrodos de grafito y maximizar la eficiencia energética de las celdas. Se ha reportado que los grupos funcionales C-OH en las placas de grafito funcionan como los sitios activos para la oxidación de V (IV) y la reducción de V (III) en la superficie de los electrodos durante la operación de carga. Este proceso ocurre en cinco etapas diferenciadas. En primera instancia, durante la carga, los iones de vanadio se difunden desde el grueso del electrolito hasta las cercanías del electrodo (etapa 1) para luego ser adsorbidos en la superficie del electrodo mediante el intercambio de iones de hidrógeno con los grupos funcionales C-OH. Es decir, se forman enlaces C-O-V (etapa 2). En el electrodo positivo un átomo de oxígeno es transferido desde el grupo funcional C-O hasta el V (IV) mientras que un electrón es transferido desde este hasta el C-O, aumentando el grado de

oxidación de la especie de vanadio hasta V (V). Simultáneamente, en el electrodo negativo, un electrón es transferido desde el electrodo hasta el V (III) a través del enlace C-O-V, y reduce el estado de oxidación de este hasta V (II) (etapa 3). Finalmente, el proceso de

intercambio iónico entre los iones de vanadio enlazados a la superficie del electrodo y los protones en solución, liberan las especies V (V) y V (II) (etapa 4) que se difunden en el catolito y anolito respectivamente (etapa 5) (Skyllas-Kazacos *et al.*, 2016).

Tabla 2.

Resumen comparativo de propiedades de electrodos basados en carbono, con modificaciones: dopaje con metales, dopaje con óxidos metálicos y dopaje con no metales.

Modificación	Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	Eficiencia coulombica (%)	Eficiencia voltaica (%)	Eficiencia energética (%)	Durabilidad
Dopaje con Metales					
Ninguna	10	-	-	51,8	Pérdida menor de eficiencia a los 500 ciclos
Pt	10	89,7	80,6	72,6	Se disuelve en el medio ácido
Ir	60	67,1	87,2	58,5	Mayor resistencia a medios ácidos que el Pt
Cu	300	97	80,3	80,1	Retención de mejora hasta 50 ciclos
Azul de Prusia	80	96	86	83,3	Ligeras disminuciones en eficiencia después de 1.000 ciclos
Dopaje con óxidos metálicos					
WO ₃ en carbón superactivado	50	94,5	85,2	80,5	Mayor que modificaciones metálicas
PbO ₂	80	99,7	78,3	78,1	Mayor que modificaciones metálicas
Dopaje y alteración con no metales					
B ₄ C	160	-	82	80	Degradación menor a partir de 200 ciclos
Plasma N ₂ -PAN	80	98	82,7	81	Degradación significativa a partir de 1.300 ciclos a 150 mA cm ⁻²

Nota. Elaboración propia a partir de Xu *et al.* (2021), Kim (2019) y Skyllas-Kazacos *et al.* (2016).

Membranas

La membrana actúa como un separador para prevenir el entrecruzamiento de las especies del anolito al catolito y viceversa. La membrana previene la autodescarga, a la vez que permite el flujo de protones para neutralizar la acumulación de cargas en las semiceldas. En las BFRV, la membrana debe ser químicamente estable en condiciones acídicas, debe ser resistente al ambiente altamente oxidante de la semicelda positiva por efecto del V (V), mecánicamente resistente, con baja permeabilidad a los iones de vanadio, alta permeabilidad protónica, y bajo costo (Ye *et al.*, 2021). Idealmente, también es clave que la membrana prevenga la transferencia preferencial de agua de una semicelda a la otra, ya que esto conduce a cambios graduales y permanentes en la concentración de los electrolitos que reducen la capacidad de la batería con cada ciclo. En la práctica, por supuesto, esto es inevitable, y eventualmente, es requerida la remezcla periódica de los tanques para balancear nuevamente la concentración iónica (Martin *et al.*, 2022). La frecuencia del proceso de remezcla depende, por supuesto, de la selectividad de la membrana.

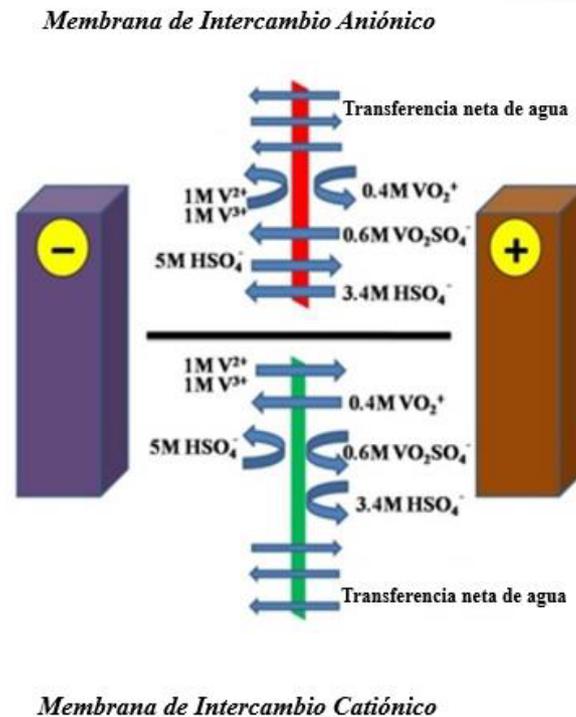
Para las BFRV, tanto membranas de intercambio catiónico como membranas de intercambio aniónico han sido utilizadas.

Las membranas de intercambio catiónico son altamente preferidas ya que garantizan alta conductividad protónica aumentando la eficiencia voltaica (Choi *et al.*, 2017). Mientras tanto, las membranas de intercambio aniónico previenen el entrecruzamiento de especies de vanadio más efectivamente, pero van en perjuicio de la eficiencia voltaica, ya que dificultan la migración de los protones (Ye *et al.*, 2021): “la permeabilidad de las especies de vanadio en membranas aniónicas estaba, al menos, una orden de magnitud por debajo de la permeabilidad en membranas catiónicas” (Choi *et al.*, 2017) y disminuye en el siguiente orden $V(II) > V(V) > V(III) > V(IV)$, con un flujo neto de las especies, desde el cátodo hasta el ánodo.

Además, hay reportes que establecen que, para una membrana catiónica típica, la permeabilidad de las especies disminuye en el siguiente orden $V(II) > V(IV) > V(V) > V(III)$, con un flujo neto desde el ánodo hasta el cátodo (Choi *et al.*, 2017). También se reporta que las membranas de intercambio aniónico ocasionan una transferencia neta de agua hacia la semicelda negativa, mientras que, en las membranas de intercambio catiónico, ocurre una transferencia neta de agua hacia la semicelda positiva como se observa en la **figura 2**.

Figura 2.

Flujo neto de especies en VFRV según tipo de membrana



Nota. Fuente Ye *et al.* (2021).

Para remediar este fenómeno se ha propuesto integrar a las BFRV un diseño que alterne membranas aniónicas y catiónicas para el control o eliminación de la transferencia de agua entre celda y celda. No obstante, la data experimental para respaldar este diseño no estuvo disponible. Por otra parte, la introducción de una membrana doble disminuiría drásticamente la eficiencia voltaica del sistema al aumentar la resistencia eléctrica.

Otra alternativa que se ha estudiado es la modificación de membranas existentes para conseguir en ellas propiedades anfóteras, es decir, tanto aniónicas como catiónicas. Por ejemplo, las membranas aniónicas pueden ser sulfonadas para incrementar

su capacidad catiónica, o sujetas a la inserción de polielectrolitos catiónicos, es decir, cadenas poliméricas de membranas catiónicas disueltas. Por otra parte, también se insertaron, mediante la aplicación de radiación, estireno y dimetilaminoetilo de metacrilato (DMAEMA) a una membrana aniónica de fluoruro de polivinilideno (FPVD), para luego ser sulfonada y protonada y así conseguir finalmente una membrana con propiedades anfóteras (Qiu *et al.*, 2009). Esta membrana alcanza una menor permeabilidad a las especies de vanadio relativo a Nafion™ 117, pero a unos costos y complejidad de producción significativamente más elevados.

En general, el estándar para las BFRV han sido las membranas perfluoradas, aunque tienen una relativa baja selectividad iónica y ser relativamente permeables al agua, poseen características muy deseadas, como alta estabilidad química, alta conductividad eléctrica y elevada resistencia mecánica (Ye *et al.*, 2021). Mientras tanto, membranas más convencionales como las de hidrocarburo se observó que se deterioran rápidamente en presencia de agentes altamente oxidantes como el V(V) (Ye *et al.*, 2021).

Entre las perfluoradas, sin embargo, destaca con claridad el Nafion™, como se observa en la **tabla 3**, que ha sido extensivamente implementada en todo tipo de batería de flujo. El Nafion™, que es una marca propietaria de DuPont, son membranas constituidas por “cadenas

poliméricas de politetrafluoroetileno unidas con cadenas laterales finalizadas con grupos sulfónicos”. Los grupos sulfónicos tienen una naturaleza hidrofílica y son responsables del transporte iónico y el carácter catiónico de la membrana (Ye *et al.*, 2021). Para este material, varios investigadores reportan tiempos de vida útil mayores a cinco años en las BFRV”. Por supuesto, otras membranas catiónicas han sido exhaustivamente evaluadas para su aplicación en las BFRV como el Neosepta® o el Daramic®, pero el Nafion™ ha producido consistentemente los mejores resultados (Choi *et al.*, 2017). Cabe destacar que las membranas de Nafion™ están clasificadas en cuatro categorías principales según su espesor: Nafion™ 115, 117, 211 y 212 con espesores de 127, 183, 25 y 51 micrómetros respectivamente, como se observa en la **tabla 3**.

Tabla 3.

Desempeño de BFRV según espesor de membrana de Nafion™ (data experimental)

Membrana	Espesor (µm)	Potencial (V)	Área de resistencia específica (mΩ cm ²)	I _{lim} experimental con flujo de 90 ml/min (mA cm ⁻²)	Densidad de potencia máxima (mΩ cm ²)
Nafion™ 115	127	1,66	399–467	994	726
Nafion™ 117	183	1,73	514–658	978	638
Nafion™ 211	25	1,56	141–198	812	755
Nafion™ 212	51	1,66	219–254	955	767

Nota. Fuente Qiu *et al.* (2009).

De la **tabla 3** se infiere que la disminución en el grosor de la membrana reduce la resistencia eléctrica de la celda y aumenta la densidad de potencia. No obstante, la utilización de membranas de mayor grosor aumenta su durabilidad y dificulta la migración de las especies de vanadio y el

agua de una semicelda a la otra. En líneas generales, el Nafion™ 117 es la membrana más utilizada pese a su relativa baja densidad de potencia ya que su espesor remedia parcialmente los problemas de selectividad que presenta el Nafion™ (Ye *et al.*, 2021).

Resultados y discusión

Prototipo propuesto

Evaluados e identificados los componentes internos de las BFRV, se propone la siguiente batería teórica a

escala de laboratorio manteniendo como premisa de diseño una capacidad energética de 100 Wh y 12 Voltios. A continuación, se muestra una tabla resumen (**tabla 4**) con los parámetros establecidos para el diseño y operación de la batería propuesta.

Tabla 4.

Parámetros de diseño y operación de batería de flujo redox de vanadio propuesta

Capacidad	100 Wh
Voltaje	9 V
Corriente	5 A
Número de celdas	9
Voltaje máximo por celda	1,35 V
Voltaje mínimo por celda	1,17 V
Densidad de corriente*	50 mA cm ⁻²
Electrodos	10 cm x 10 cm fieltro de grafito PAN (poliacrilonitrilo)
Disposición de electrodos	Flujo continuo
Membrana	Nafion™ 117
Electrolito	3,0 M V ₂ O ₅ en 6,0 M HCl y 3,0 M H ₂ SO ₄
Volumen de electrolitos	2 L
Caudal de electrolito	373,12 ml/min
Rango de carga**	10 a 85 %
Tiempo de carga	13,69 h
Temperatura de operación	10 °C a 40 °C
Tiempo de vida estimado	>1.300 ciclos
Eficiencia energética estimada	80 %

Nota. * Se elige trabajar con esta densidad de corriente relativamente baja para evitar comprometer la eficiencia energética, sin afectar en demasía parámetros de uso como tiempo de carga/descarga. Esta densidad de corriente también maximiza la durabilidad

y el tiempo de vida útil de la batería, no obstante, los componentes elegidos han sido implementados en baterías funcionales que operan con densidades de hasta 160 mA cm⁻². ** Se elige este rango para mantener el voltaje de la batería dentro de una linealidad.

Adicionalmente, se quiere evitar llevar la batería a condiciones límite que ocasionen la precipitación de las especies V (V).

Adicionalmente, se anexa captura de pantalla de la aplicación interactiva en Excel de los parámetros de diseño y operación de la BRFV (**figura 3**). Al cambiar los parámetros, se pueden ir generando diferentes alternativas de BFRV.

Figura 3.

Parámetros de diseño, captura de pantalla de la aplicación interactiva en Excel

Parámetros de diseño	
Capacidad (Wh)	100
Amperaje (A)	5
Dimensiones electrodos (cm x cm)	25x25
Concentración de vanadio (M)	3
Voltaje de la batería	12
SoC máximo (%)	0,85
Número estequiométrico	4
Parámetros de operación	
Densidad de corriente (mA/cm ²)	50
Densidad de energética (Wh/L)	52,26
Volumen de electrolito (L)	1,91
Voltaje teórico máximo por celda (V)	1,35
Número de celdas	9
Q teórico de electrolito (mL/min)	93,28
Q sugerido (mL/min)	373,11
Tiempo de carga estimado (h)	13,67

Conclusiones

La evaluación del estado del arte de los componentes internos de las baterías de flujo

de vanadio permitió establecer una batería teórica de 100 Wh a escala de laboratorio que podría ser escalada para aplicaciones de redes. La batería propuesta es cónsona con diseños funcionales, alcanzando una eficiencia por encima del 80 %.

Para el electrolito se propuso una solución acuosa de pentóxido de vanadio de 3,0 M, H₂SO₄ 3,0 M y 6,0 M HCl; esta composición permitirá la máxima solubilidad de las especies electroactivas, maximizando la densidad energética para un rango térmico de operación entre 10 °C y 40 °C.

Se proponen electrodos de fieltro de grafito tratados con poliacrilonitrilo (PAN) para una eficiencia energética del 81 % a 50 mA cm⁻² y dando garantías de durabilidad durante al menos 1.300 ciclos a densidades de corriente de hasta 150 mA cm⁻². Alternativamente, se sugieren electrodos de fieltro de grafito tratados con azul de Prusia mediante electrodeposición para una eficiencia y durabilidad equivalente al PAN (83,3 % y >1.000 ciclos de uso)

Se propone la membrana de intercambio catiónico Nafion™ 117 por su durabilidad y muy elevada conductividad iónica.

Para la batería propuesta se sugirió una densidad de corriente de 50 mA cm⁻² para maximizar la eficiencia y durabilidad, la cual resulta en un tiempo de carga de 13,69 horas desde 0 % a 85 %.

La batería propuesta tiene una densidad teórica de 52,26 Wh/L, entre 5 y 13 veces menos que las baterías de Litio más modernas (250-670 Wh/L). Por supuesto, esto limita la aplicabilidad de la tecnología evaluada a aplicaciones de redes.

Referencias

- Andrade Gómez, C. A. (2018). *Sistemas de almacenamiento de energía eléctrica aplicados en generación con fuentes renovables: una revisión sistemática de literatura* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia].
- Arenas, L. F., Ponce de León, C. and Walsh, F. C. (2017). Engineering aspects of the design, construction, and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage*, 11, 119-153. <https://bit.ly/47wxZpY>.
- Cole, W., Frazier, A. W. and Augustine, C. (2021). *Cost Projections for Utility-Scale Battery Storage: 2021 Update*. National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/79236.pdf>.
- Conca, J. (September 4, 2019). Can Vanadium Flow Batteries beat Li-ion for utility-scale storage? *Energy Post*. <https://n9.cl/52cqs>.
- Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S. and Jung, H. (2017). A review of vanadium Electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 263-274. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.188>.
- Hage, R., Chauvet, F., Biscans, L., Cassayre, L., Maurice, L. and Tzedakis, T. (2019) Kinetic study of the dissolution of vanadyl sulfate and vanadium pentoxide in sulfuric acid aqueous solution. *Chemical Engineering Science*, 199, 123-135. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.024>.
- Henze, V. (December 16, 2020). Battery Pack Prices Cited Below \$100/kWh for the First Time in 2020, While Market Average Sits at \$137/kWh. *BloombergNEF*. <https://bit.ly/3ROJNv9>.
- Kim, S. (2019). Vanadium Redox Flow Batteries: Electrochemical Engineering. In M. Taha and A. Attia (Eds.), *Energy Storage Devices* (pp. 1-18). IntechOpen. <https://cdn.intechopen.com/pdfs/66462.pdf>.
- Kirk, E., Fenini, F., Noriega, S. and Bentien, A. (2021). Temperature-Induced Precipitation of V₂O₅ in Vanadium Flow Batteries—Revisited. *Batteries*, 7, 87-98.
- Kremer, L., Danner, T., Hein, S., Hoffman, A., Prifling, B., Schmidt, V., Latz, A. and Wohlfahrt-Mehrens, M. (2020). Influence of the Electrolyte Salt Concentration on the Rate Capability of Ultra-Thick NCM 622 Electrodes. *Batteries and Supercaps*, 3, 1-12.
- Martin, J., Schafner, K. and Turek, T. (2022). Preparation of Electrolyte for Vanadium Redox-Flow Batteries Based on Vanadium Pentoxide. *Energy Technology*, 8(9), 1-10. <https://doi.org/10.1002/ente.202000522>.
- Popa, I., Pastor-Flores, P., Ibáñez, Á. y Barreras, F. (2022). Introducción a las baterías de flujo redox de vanadio (VBFR) y su monitorización. *Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, 10, 1-2.

- Qiu, J., Zhang, J., Chen, H., Peng, J., Xu, L., Zhai, M., Li, J. and Wei, G. (2009). Amphoteric ion exchange membrane synthesized by radiation-induced graft copolymerization of styrene and dimethylaminoethyl methacrylate into PVDF film for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science*, 334(1-2), 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.009>.
- Rahman, F. and Skyllas-Kazacos, M. (2022). *Solubility of Vanadium Pentoxide (V₂O₅) in Sulfuric Acid Solutions for Vanadium Flow Battery*. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4058918>.
- Rapier, R. (June 20, 2020). Fossil Fuels Still Supply 84 Percent of World Energy— And Other Eye Openers from BP’s Annual Review. *Forbes*. <https://bit.ly/3G41fsx>.
- Ravikumar, M., Rathod, S., Jaiswal, N. and Patil, S. (2017). The renaissance in redox flow batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, 2467-2488. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3472-4>.
- Skyllas-Kazacos, M., Cao, L., Kazacos, M., Kausar, N. and Mousa, A. (2016). Vanadium Electrolytes Studies for the Vanadium Redox Battery -A Review. *ChemSusChem*, 9(13), 1521-1543.
- Wei, L., Zhao, T. S., Zeng, L., Zhou, X. L. and Zeng, Y. K. (2016). Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 180, 386-391. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.134>.
- Xu, J., Zhang, Y., Huang, Z., Jia, C. and Wang, S. (2021). Surface Modification of Carbon-Based Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Energy and Fuels*, 35(10), 8617-8633. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c0007>.
- Ye, J., Zheng, C., Liu, J., Sun, T., Yu, S. and Li, H. (2021). In Situ Grown Tungsten Trioxide Nanoparticles on Graphene Oxide Nanosheet to Regulate Ion Selectivity of Membrane for High Performance Vanadium Redox Flow Battery. *Advanced Functional Materials*, 32(8). <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202109427>.