

## ÍNDICE

<b>1. Resumen</b> .....	<b>2</b>
<b>2. Introducción</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. Generación de energía</b> .....	<b>6</b>
2.1.1. <i>Celdas electroquímicas</i> .....	6
2.1.2. <i>Pilas de combustible (fuel cells)</i> .....	9
<b>2.2. Supercondensadores</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3. Baterías</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. <i>Tipos de baterías</i> .....	14
<b>2.4. Baterías de flujo</b> .....	<b>18</b>
2.4.1. <i>Baterías de flujo basadas en vanadio (VRB)</i> .....	21
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>23</b>
<b>4. Metodología</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1. Reactivos utilizados</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2. Técnicas de caracterización</b> .....	<b>27</b>
4.2.1. <i>Isoterma BET</i> .....	27
4.2.2. <i>Microscopía de Barrido Electrónico</i> .....	30
4.2.3. <i>Voltametría cíclica</i> .....	31
4.2.4. <i>Técnica de carga/descarga</i> .....	33
<b>5. Resultados</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1. Electroodos utilizados</b> .....	<b>35</b>
<b>5.2. Batería Cu / Fe</b> .....	<b>37</b>
<b>5.3. Pruebas de electrolitos</b> .....	<b>39</b>
5.3.1. <i>FeSO<sub>4</sub></i> .....	41
5.3.2. <i>CuSO<sub>4</sub></i> .....	45
<b>5.4. Ciclos Carga/ Descarga</b> .....	<b>50</b>
<b>6. Conclusiones y recomendaciones futuras</b> .....	<b>54</b>
<b>7. Bibliografía</b> .....	<b>57</b>
<b>8. Anexos</b> .....	<b>60</b>

---

## **1. RESUMEN.**

---

El almacenamiento de energía y la gestión de las redes eléctricas se están convirtiendo en una cuestión fundamental en aquellos países que están poniendo más énfasis en la producción eléctrica a partir de fuentes renovables. La generación eléctrica de origen renovable es intrínsecamente intermitente, por lo tanto a medida que se aumenta su contribución a la producción eléctrica total, se hace más necesario disponer de sistemas de almacenamiento masivo de la energía.

Entre las diversas tecnologías de almacenamiento de energía que existen, las baterías, son ampliamente utilizadas. Entre los diferentes tipos de baterías las que mayor potencial muestran para el almacenamiento masivo estacionario de energía son las baterías de flujo. En este tipo de batería las reacciones redox que permiten acumular y liberar energía tienen lugar en el electrolito, que es bombeado al electrodo correspondiente desde un depósito central. Por tanto, la cantidad de energía que almacenan estos dispositivos depende de la cantidad de electrolito que acumulan, mientras que su potencia es función de la velocidad de las reacciones que se producen. La concentración del par redox activo es importante para ambos parámetros.

Aunque se han propuesto múltiples reacciones para las baterías de flujo, las tres que han alcanzado mayor desarrollo son: polisulfuro de bromo (PSB), vanadio redox (VRB) y zinc bromo (ZnBr). En todos los casos se trata de baterías con eficiencias energéticas entre el 75 y el 85%, y tensiones de celda entre 1,4 y 1,8 V, que debidamente combinadas forman configuraciones de alta intensidad de corriente y alto voltaje con muy pocas pérdidas por autodescarga.

Sin embargo todas ellas presentan aún serios inconvenientes que impiden que se conviertan en tecnologías plenamente comerciales ya que sus costes de operación y las inversiones que requieren no son competitivos. La optimización puede plantearse por dos vías, reduciendo la inversión y/o aumentando la densidad de potencia, para lo cual se proponen las siguientes estrategias:

- Investigar y seleccionar nuevas reacciones que impliquen el uso de materiales más abundantes y baratos. Los principales costes tienen que ver no sólo con la complejidad del diseño de estos dispositivos, sino también con el coste de

los electrolitos, especialmente en el caso de las baterías de vanadio, que son las que se encuentran más próximas a la comercialización, y también con el coste de la membrana separadora que habitualmente es de tipo Nafion<sup>®</sup> o similar.

- Diseñar y preparar electrodos de elevada superficie específica, porosidad controlada y modificarlos de forma que aumente la impregnación del electrolito. Esto debería aumentar la cinética de las reacciones y por lo tanto incrementar la potencia específica.

En el presente estudio se han desarrollado reacciones de oxidación-reducción con electrolitos de hierro y cobre, las cuales serían una opción viable en cuanto a costes para el desarrollo comercial de las baterías de flujo. El voltaje obtenido en una de estas baterías es inferior al alcanzado en las de PSB, VRX o ZnBr pero sería posible realizar una optimización de los dispositivos de forma que se alcance un compromiso entre inversión necesaria y rendimiento de la batería para poder cumplir con los requerimientos energéticos actuales.

## **2. INTRODUCCIÓN.**

---

## 2.1. GENERACIÓN DE ENERGÍA.

La disminución de reservas de combustibles fósiles, junto a los efectos medioambientales debidos a los gases de efecto invernadero que se emiten debido al uso de este tipo de combustibles como fuente energética, están provocando una considerable alarma social. Ante estos hechos es patente la necesidad de desarrollar fuentes de energía alternativas que sean más respetuosas con el medio ambiente, así como mejorar la eficiencia energética de los sistemas.

Las modernas soluciones electroquímicas pueden convertirse en futuras candidatas tanto para la generación y aprovechamiento renovable de energía como para el almacenamiento de energía de origen renovable.

En lo que se refiere a la generación y aprovechamiento renovable de energía, los dispositivos electroquímicos más prometedores son:

### 2.1.1. CELDAS ELECTROLÍTICAS:

En este tipo de dispositivo electroquímico se aplica un potencial eléctrico externo y se fuerza a que ocurra una reacción redox no espontánea. La reducción ocurre en el cátodo y la oxidación en el ánodo, al igual que en las pilas, sin embargo, en las celdas electrolíticas la polaridad se invierte y por tanto el cátodo es negativo y el ánodo es positivo.

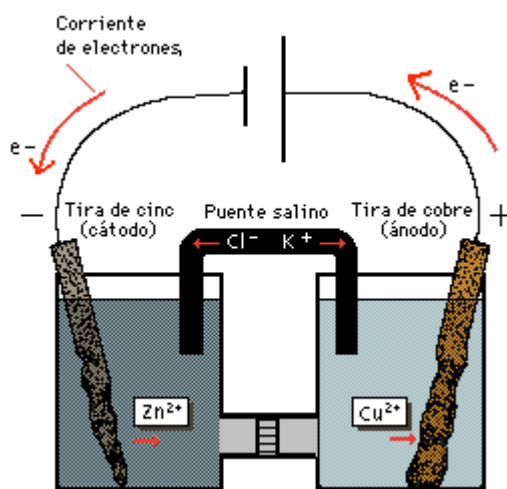


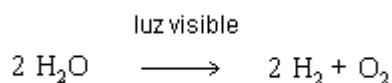
Figura 1. Esquema de una celda electrolítica.  
Fuente: Enciclopedia Encarta. Microsoft Corporation.

Entre sus diversas aplicaciones, la electrólisis puede usarse para producir hidrógeno, uno de los vectores energéticos renovables de mayor interés en la actualidad.

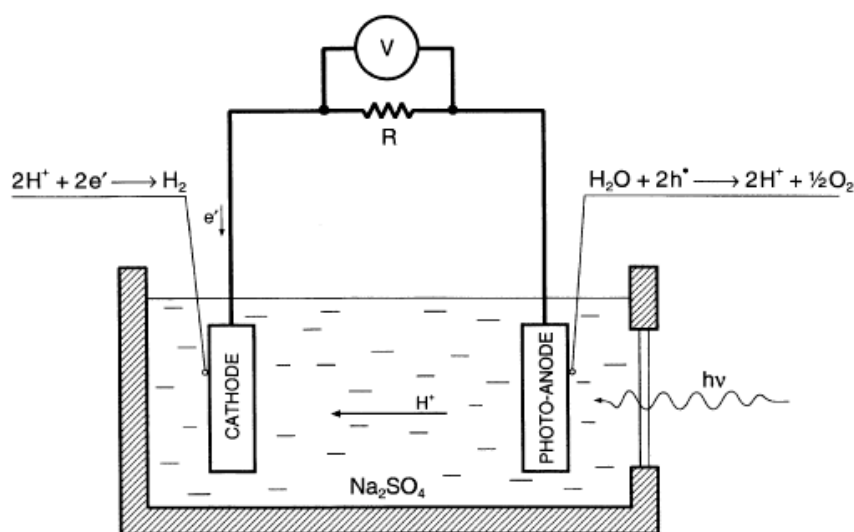
■ ***Celdas fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno:***

Son dispositivos que utilizan la luz solar para la producción de hidrógeno a partir de agua mediante procesos electroquímicos.

La producción de hidrógeno a partir de agua actualmente es un proceso costoso debido a la necesidad de catalizadores específicos, sin embargo, la luz visible tiene energía suficiente para producir H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a partir de moléculas de agua. La reacción química que tiene lugar (Water Splitting) es la siguiente:



Fujishima y Honda fueron los primeros en idear una celda electrolítica en la que la energía necesaria se suministra a partir de radiación solar. Dicha celda se compone de dos electrodos, ánodo y cátodo, donde el ánodo recibe la radiación para poder llevar a cabo la reacción. A continuación se muestra un esquema de la celda, donde se indican las reacciones que tienen lugar:



**Figura 2. Esquema de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno.**  
*Fuente: School of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN-47907.*

Actualmente se están desarrollando dispositivos que integran paneles fotovoltaicos, que se encargan de recoger la radiación solar, con celdas electrolíticas en las que se lleva a cabo la reacción de electrólisis del agua (Water Splitting), tal como puede observarse en la Figura 3.

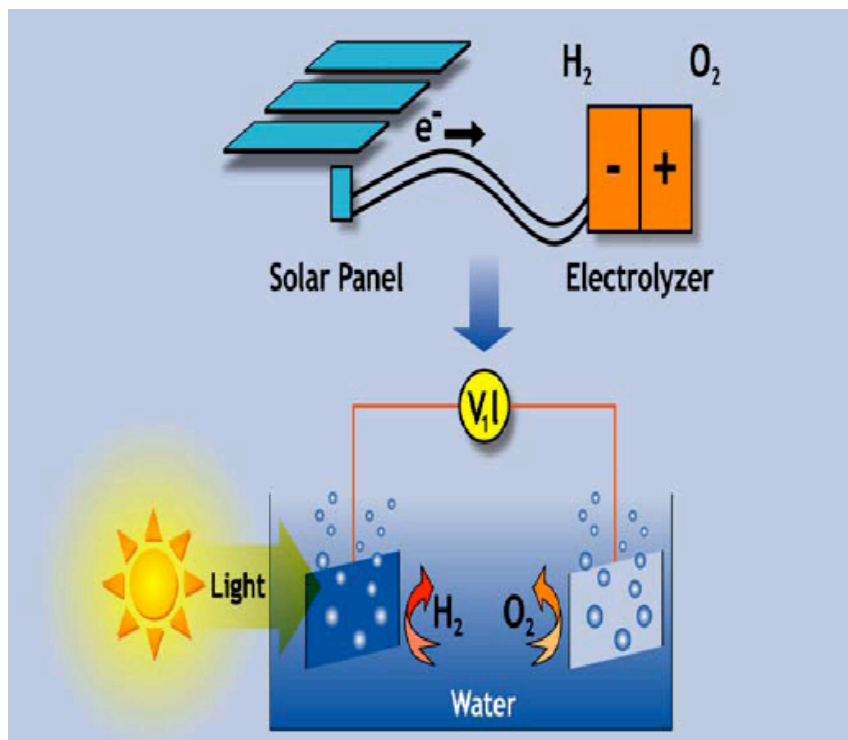


Figura 3. Integración de paneles fotovoltaicos con celdas electrolíticas para la producción de hidrógeno. Fuente: [http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen\\_workshop/MacQueen.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/MacQueen.pdf)

La eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas puede en teoría llegar a ser un 30% superior que si se llevan a cabo los dos procesos por separado (panel fotovoltaico + electrolizador). Además se reduce el balance total de costes de operación.

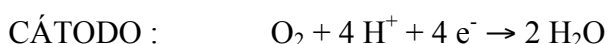


### 2.1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE (FUEL CELLS):

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que liberan energía mientras se le alimenten reactivos tales como hidrógeno o hidrocarburos. Los electrodos son inertes y no se consumen, realizando también la función de catalizadores (Pt). En el ánodo se introducen los reactivos, en estado líquido o gas, y en el cátodo se emplea oxígeno o aire como agentes oxidantes.

Las pilas de combustible son consideradas como la forma más eficiente y limpia de transformar hidrógeno e hidrocarburos en energía, en comparación con los motores de combustión.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



A continuación se muestra el esquema de una pila de combustible a partir de hidrógeno:

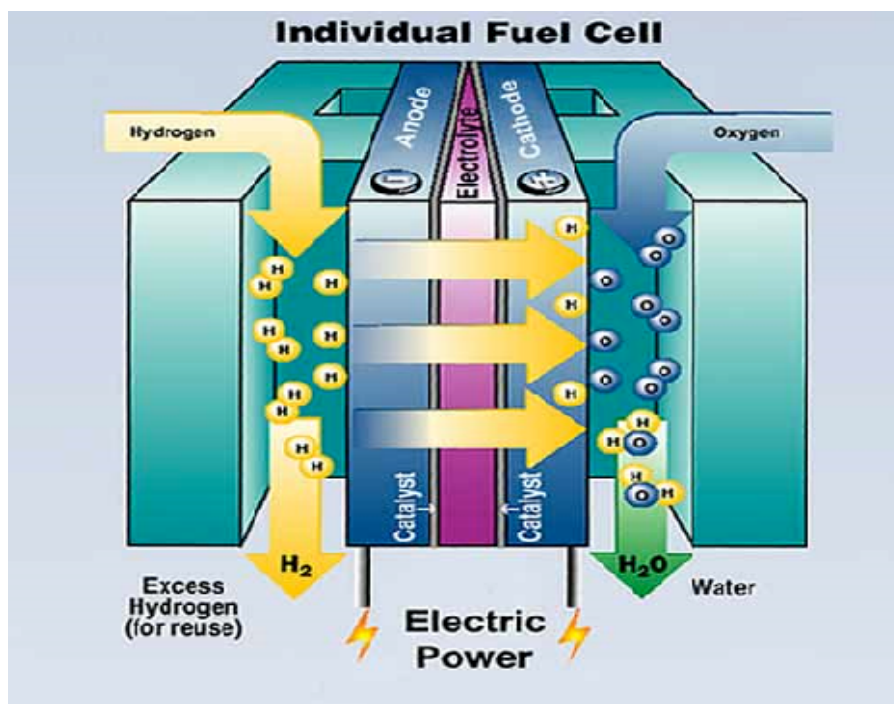


Figura 4. Esquema de una pila de combustible que funciona con hidrógeno como combustible.

Fuente: [www.geni.org](http://www.geni.org).

En lo referente al almacenamiento de energía, destacan tres tipos de dispositivos electroquímicos: supercondensadores, baterías y baterías de flujo.

## **2.2. SUPERCONDENSADORES**

Los supercondensadores, también conocidos como supercapacitores, ultracapacitores, capacitores de potencia, capacitores de doble capa o capacitores electroquímicos, son dispositivos pasivos de almacenamiento de energía.

En los últimos años, los supercondensadores han surgido como una alternativa o complemento importante para otros dispositivos de producción o almacenamiento de energía como las pilas de combustible o las baterías. La principal virtud del primero frente a los dos últimos es la mayor potencia que es capaz de desarrollar, acumulando, además, cantidades de energía considerables. Otras ventajas de los supercondensadores son la rapidez de carga y su gran ciclabilidad.

El primer supercondensador fue patentado por el ingeniero eléctrico H. E. Becker para la General Electric en 1957, y se basaba en el principio de aumento del área de las placas sustituyendo la interfaz cerámica o polimérica entre las placas con un material poroso de carbono en una disolución electrolítica, produciendo un aumento en el área de las placas y por tanto en la capacitancia.

A pesar de los problemas derivados de la enorme resistencia interna de los primeros supercondensadores, en los siguientes veinte años se fue optimizando su diseño y se emplearon en diversas aplicaciones como el desarrollo de los primeros reproductores de vídeo, respaldos de memoria para computadoras y cámaras de alta tecnología, usando para ello finas láminas de carbono con placas de aluminio en plasma.

A finales de los ochenta se desarrolló el primer supercondensador de un faradio, y compañías rusas a principios de los noventa presentaron el primer supercondensador que superaba los cien faradios.

En la Figura 5. se muestra el aspecto externo de un supercondensador de 100 F, los electrodos se disponen en capas concéntricas en el interior y el electrolito entre una y otra capa.



**Figura 5.** Condensador de 100F a 2.7V.  
*Fuente: [www.supercondensadores.com](http://www.supercondensadores.com)*

La acumulación de energía eléctrica en un supercondensador se produce, en principio, por la separación de cargas (en este caso iones) entre los dos electrodos: el ánodo, alrededor del cual se concentran los aniones, y el cátodo, que concentra sobre su superficie los cationes. Esta separación es puramente electrostática, lo que explica la alta velocidad a la que ocurren los fenómenos de carga y descarga del condensador, así como su alta ciclabilidad.

Los materiales estudiados como electrodos para supercondensadores son principalmente de tres tipos: óxidos de metales de transición, polímeros conductores y materiales de carbono activados.

Con óxidos metálicos se han conseguido valores de capacidad muy altos, pero estos supercondensadores tienen la desventaja de que son excesivamente caros y por lo tanto sólo se utilizan en aplicaciones militares y en la industria aeroespacial.

El uso de polímeros conductores también puede dar lugar a capacidades relativamente altas, pero estos materiales presentan el inconveniente de que sufren hinchamiento y contracción, lo cual es indeseable puesto que pueden ocasionar la degradación de los electrodos durante el ciclado.

Finalmente, los materiales de carbono se presentan como los materiales activos del electrodo más atractivos, debido a su bajo coste relativo, elevado área superficial (pueden superar los  $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y gran disponibilidad. Además, los materiales de carbono pueden presentar unas estructuras diferentes (materiales grafiticos, grafitizables o no grafitizables) y están disponibles en una gran variedad de formas (fibras, telas, aerogeles o nanotubos)

Las principales ventajas que los supercondensadores presentan sobre las baterías son:

- Capacidad de ciclado muy elevada, del orden de millones de veces.
- Gran velocidad de carga, del orden de segundos a minutos.
- Pueden proporcionar corrientes de carga altas, cosa que daña a las baterías.
- No necesita mantenimiento y trabaja en condiciones de temperatura muy adversas.
- No presenta en su composición elementos tóxicos, algo muy frecuente en las baterías.

La principal desventaja de los supercondensadores es su menor capacidad de almacenar energía, y a día de hoy, su mayor precio. En realidad debido a sus diferentes prestaciones condensadores y baterías no son sistemas que rivalicen entre si, si no más bien se pueden considerar en muchas aplicaciones sistemas complementarios donde la batería aporta la energía mientras el supercondensador aporta la potencia.

En la actualidad sólo los supercondensadores basados en carbono, también conocidos como supercondensadores de doble capa, han conseguido llegar a la etapa de comercialización. Aunque su precio es elevado han conseguido introducirse en mercados como el de los juguetes o memorias permanentes en sistemas con baterías.

## 2.3. BATERÍAS

Una batería o celda voltaica es un dispositivo que, mediante la combinación de varias celdas electroquímicas idénticas, es capaz de almacenar energía química y liberar voltaje o intensidad de corriente en mayor magnitud que una celda simple. Entre los bornes de la batería se crea una diferencia de potencial debida a la combinación de las celdas simples, por tanto, cuando se conecta un circuito externo a ella, la batería introduce electrones en el circuito, realizando el trabajo eléctrico.

Desde la invención de la primera pila voltaica (Alessandro Volta, 1800), las baterías se han convertido en una de las fuentes de energía más utilizadas, tanto para uso doméstico como para aplicaciones industriales. Desde entonces se han desarrollado múltiples tipos de acumuladores y día a día se trabaja en la optimización de este tipo de dispositivos, ya que en la actualidad es una industria que mueve millones de dólares.

Cada celda se compone de dos semiceldas conectadas en serie mediante un electrolito conductor que contiene aniones o cationes que migran hacia los respectivos electrodos de cada semicelda. Para ello es necesario que tengan lugar las reacciones de reducción (cátodo) y oxidación (ánodo) de forma simultánea. En el ánodo se desprenden los electrones necesarios para que se produzca la reducción en el cátodo, de modo que se crea una corriente eléctrica determinada por la diferencia de potencial proporcionada por la reacción redox global.

Muchas veces se utilizan electrolitos diferentes en cada semicelda, por lo que es necesario disponer de un medio separador que impida la mezcla de las disoluciones, pero que permita el paso de las cargas eléctricas. Estos electrolitos pueden ser líquidos o sólidos.

### 2.3.1. TIPOS DE BATERÍAS

Podemos clasificar las baterías en dos grandes categorías, cada cual con sus ventajas e inconvenientes:

- ***Baterías primarias:***

Se basan en reacciones irreversibles transformando el potencial o energía química en eléctrica. Cuando la cantidad inicial de reactivo se agota, no es posible recargar la batería y es necesario reemplazarla. Se emplean en aparatos eléctricos pequeños. Sus principales ventajas son su bajo coste y portabilidad.

- ***Baterías secundarias :***

Este tipo de baterías son recargables, es decir las reacciones pueden invertirse aplicando corriente externa, dada la reversibilidad de las reacciones redox que tienen lugar, con la posibilidad de obtener de nuevo la composición inicial del electrolito.

Aunque no son infinitamente recargables, este tipo de baterías tiene una vida útil más prolongada que las baterías primarias ya que pueden realizarse numerosos ciclos de carga y descarga, pero proporcionan una densidad de energía menor.

Se emplean en aplicaciones en las que es necesario el almacenamiento de energía, se cargan mediante una fuente externa y liberan energía en función de la demanda. Algunas pueden recargarse mecánicamente cambiando los electrodos desgastados. Uno de los tipos más antiguos de baterías recargables son las de plomo-ácido, utilizadas habitualmente en automóviles

Históricamente, las celdas galvánicas fueron las primeras baterías desarrolladas.

### ***Celdas galvánicas o pilas voltaicas:***

El ejemplo más común de este tipo de baterías es la conocida como ‘Pila Daniell’ ( $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{ZnSO}_{4(aq)} \parallel \text{CuSO}_{4(aq)} \mid \text{Cu}_{(s)}$ ).

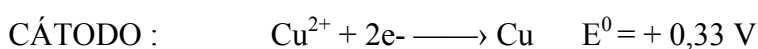
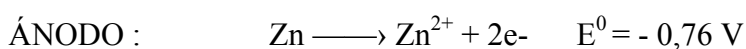
Consiste en dos semiceldas separadas y conectadas mediante un puente salino, en las cuales se introduce un electrodo metálico y un electrolito que contiene los cationes del metal del electrodo en disolución acuosa. En cada una de las semiceldas se producen las reacciones de reducción y oxidación simultáneamente, dichas reacciones han de ser espontáneas en las condiciones de operación.

Se emplean metales diferentes para cada electrodo, de esta forma, podemos obtener una diferencia de potencial entre los bornes de la pila.

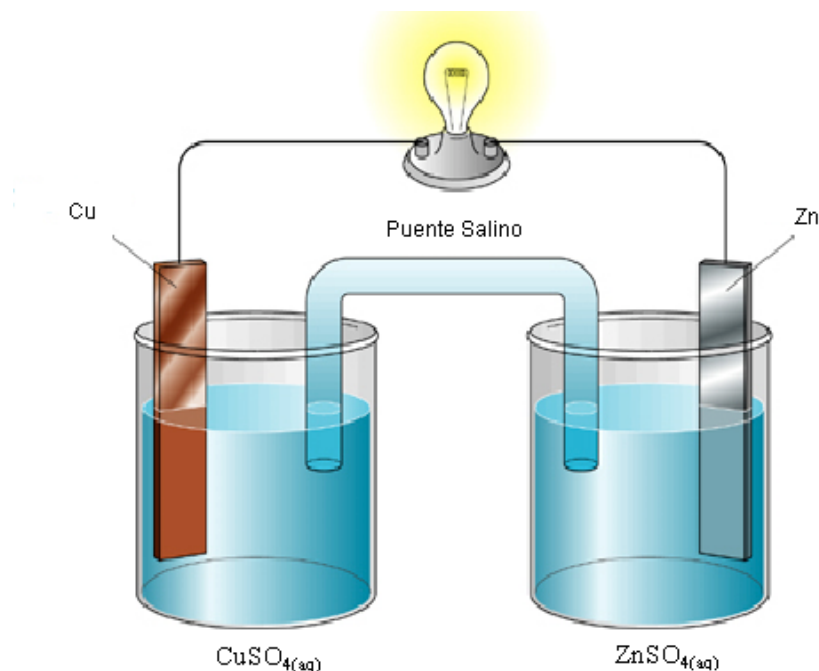
El metal más noble (con mayor potencial de reducción) funcionará como cátodo y los cationes en disolución del metal se reducirán quedando adheridos a la superficie del electrodo cuando tenga lugar la reacción.

Al contrario, en el electrodo más activo (con menor potencial de reducción), tiene lugar la reacción de oxidación. Los átomos de metal que forman el electrodo pasan a la disolución o electrolito con la consecuente pérdida de masa de dicho electrodo.

Las reacciones que tienen lugar en cada una de las semiceldas son las siguientes:



A continuación se muestra el esquema de una celda galvánica:



**Figura 6. Esquema de una celda galvánica o pila Daniell:  $Zn_{(s)} | ZnSO_{4(aq)} || CuSO_{4(aq)} | Cu_{(s)}$ .**  
*Fuente: <http://elblogboyacense.com>.*

El potencial alcanzado en estas celdas depende de: los potenciales estándar de reducción, la concentración en el electrolito y el pH, tal como indica la ley de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Donde Q para una reacción tipo  $a A + b B \rightarrow c C + d D$  equivale a:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



También podemos calcular la diferencia de potencial o fuerza electromotriz de la pila:

$$\Delta E = E_{\text{Cátodo}} - E_{\text{Ánodo}}$$

Por tanto, aplicando la ecuación de Nernst, la diferencia de potencial alcanzada en la pila es la siguiente:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

El desarrollo histórico de las baterías siguió con las de plomo ácido, habitualmente utilizadas en automóviles, las alcalinas, y las de níquel hidruro, siendo actualmente las de litio las más prometedoras.

Las baterías litio ofrecen ventajas frente a otros tipos de baterías, tales como una mayor densidad de carga y mayor voltaje, sin embargo, su mejora es necesaria para poder utilizarlas en sistemas de alta potencia, como por ejemplo, vehículos híbridos o eléctricos. Para alcanzar este objetivo se requiere el desarrollo de nuevos materiales electroquímicos y nuevos electrolitos.

## 2.4. BATERÍAS DE FLUJO (REDOX FLOW BATTERIES):

Los sistemas de almacenamiento de energía basados en baterías de flujo están siendo desarrollados en la actualidad para el suministro eléctrico en instalaciones aisladas y lugares alejados de núcleos urbanos e industriales. El suministro primario de energía lo realizarían turbinas de viento o paneles solares y el dispositivo electroquímico, es decir, la batería de flujo, acumularía el exceso de energía generada y lo liberaría durante los periodos de baja generación de energía, siendo capaces de realizar un suministro constante a gran escala.

Las baterías recargables de plomo-ácido también podrían utilizarse para este tipo de aplicaciones, pero presentan grandes inconvenientes como son su alto coste y los problemas de mantenimiento, mientras que las baterías de flujo se presentan como una opción más que viable para dar solución a estos problemas.

Las baterías del flujo son una clase especial de la batería donde dos pares redox solubles se oxidan o reducen para almacenar o liberar energía, es decir se produce una transformación de energía química en energía eléctrica. Habitualmente, los electrodos se separan mediante una membrana de intercambio iónico mientras que los electrolitos se almacenan en tanques en el exterior de la célula de la alimentación principal de la batería, y son recirculados a través de ella por las bombas o por el movimiento cuando tienen lugar las reacciones electroquímicas.

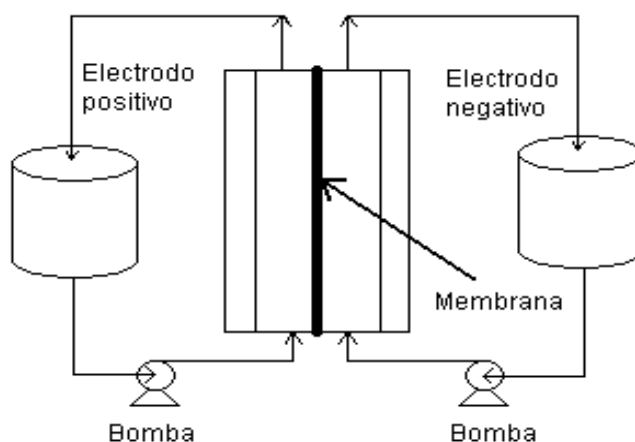


Figura 7. Esquema simplificado de una batería de flujo.

La Figura 7. muestra el concepto básico de una batería de flujo; el reactor consiste en dos compartimentos separados por una membrana de intercambio iónico, cada compartimento está conectado a un tanque de almacenamiento donde una bomba recircula el electrolito de nuevo al reactor. Cada celda puede multiplicarse formando bloques de varias celdas que contienen electrodos bipolares. Para escalas mayores, puede aumentarse la capacidad aumentando el tamaño y número de electrodos o conectando bloques en serie o paralelo.

Una de las características más importantes de este tipo de baterías es que la potencia que suministran y la capacidad de almacenamiento son independientes. La potencia está determinada por el número de celdas y el tamaño de los electrodos mientras que la capacidad de almacenamiento es función de la concentración y el volumen de electrolito. Ambas, potencia y capacidad, pueden variarse fácilmente por separado, desde unas pocas horas hasta días e incluso semanas, en función de la demanda de las instalaciones que utilicen generación eólica o fotovoltaica de energía.

Otras ventajas de las baterías de flujo frente a otros sistemas de almacenamiento son:

- Simplicidad del mantenimiento.
- Funcionan a baja temperatura.
- Simplicidad de las reacciones, los electrodos no intervienen y por tanto su deterioro es mínimo.
- Emplean reacciones reversibles (pares redox).
- Alta eficiencia global de energía.
- No presentan problemas si se descargan totalmente.
- No se invierte la polaridad de los bloques en caso de fallo de una de las celdas.

La principal desventaja que presentan las baterías de flujo es la complejidad de su diseño al utilizar bombas, sensores, dispositivos de control, etc.

Algunas de las baterías de flujo basadas en pares redox que han sido desarrolladas hasta el momento son las siguientes:

- Polisulfuro de Bromo (PSB)
- Vanadio redox (VRB)
- Vanadio-Bromo redox
- Hierro-Cromo redox
- Zinc-Bromo redox
- Zinc-Cerio redox
- Baterías de Plomo-Ácido

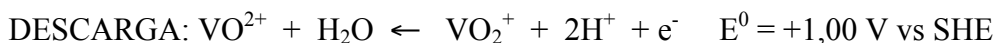
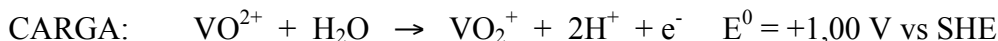
### 2.4.1. BATERÍAS DE FLUJO BASADAS EN VANADIO (VRB)

Las baterías que mejores resultados han proporcionado hasta el momento son las basadas en pares redox de Vanadio, alcanzando una eficiencia del 90% bajo condiciones favorables y baja densidad de corriente. Este tipo de baterías emplean pares redox de Vanadio en ambas semiceldas, eliminando el problema de contaminación de las disoluciones por el paso de iones a través de la membrana.

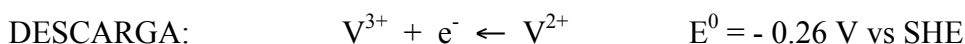
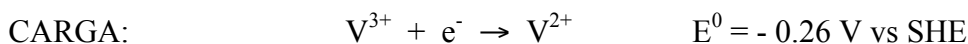
Las baterías de vanadio emplean el par redox V (II)/V (III) en el electrodo negativo mientras que en el positivo utiliza el par redox V (IV)/V (V), reactivos y productos permanecen en disolución en uno u otro electrolito. El balance de cargas se alcanza mediante la migración de protones a través de la membrana que separa ambos electrolitos.

Las reacciones que tienen lugar en una celda de Vanadio son las siguientes:

- En el electrodo positivo, los iones V(IV) se transforman en V(V):



- En el electrodo negativo, los cationes V(III) se transforman en cationes V(II):



Empleando concentraciones de electrolito 1M a 25°C, el potencial estándar en circuito abierto de la celda es de 1,26 V.

Algunas de las ventajas que presentan frente a otras baterías de flujo son:

- Los electrodos no participan en la reacción, es decir, si se trabaja en un intervalo de potencial adecuado, no deberían deteriorarse. Además pueden ser diseñados independientemente.
- El voltaje es constante durante los procesos de carga y descarga.
- La batería no sufre daños al ser completamente descargada, sin embargo se debe evitar la sobrecarga.
- Puede ser recargada en un rango muy amplio de velocidades mediante corriente eléctrica, o bien reemplazando los electrolitos.
- Puede descargarse en un rango muy amplio de velocidades.
- Requiere poco mantenimiento.
- Vida útil estimada en unos 20 años.
- El coste por kilowatio disminuye a medida que aumenta la capacidad de almacenamiento.
- Menor tamaño que las baterías de Plomo-Ácido.

### **3. OBJETIVOS.**

---

El principal objetivo que se persigue en este proyecto es la exploración de nuevos pares redox que puedan dar lugar a una nueva generación de baterías de flujo comercialmente competitiva que permita almacenar grandes cantidades de energía de origen renovable y solucionar así uno de los principales escollos para la implantación masiva de las energías renovables. Para ello se requiere el uso de materiales y pares redox de bajo coste y que al mismo tiempo den lugar a límites altos de potencial de carga, solubles en el electrolito usado, estables en estado oxidado y reducido, y con reacciones redox reversibles.

El segundo objetivo es diseñar esas baterías de flujo de manera que sean medioambientalmente benignas y que garanticen la sostenibilidad de la producción masiva de dispositivos basados en estos materiales. Para ello se usará agua como electrolito, carbono como electrodo, y pares redox de materiales abundantes en la corteza terrestre, en nuestro caso los pares Fe (III)/Fe (II) y Cu (II)/Cu (I). Todo ello permitirá además cumplir el primer objetivo: reducir el precio del producto final manteniendo unas densidades de energía y potencias competitivas.

El tercer objetivo es la adecuada caracterización de los electrodos usados, para lo cual, y dada la extensa bibliografía existente sobre el comportamiento electroquímico del grafito que hace innecesaria esta exploración, se ha hecho uso de la microscopía electrónica de barrido y del análisis de su área superficial mediante medidas BET.

El cuarto objetivo es el estudio de la influencia de diversos parámetros en cada una de las semirreacciones, con el objetivo de optimizar tanto la termodinámica como la cinética de las mismas. Estos parámetros a explorar incluyeron la concentración de las especies implicadas en las reacciones redox, el pH y la velocidad de barrido empleada en las voltametrías cíclicas.

Finalmente, y con una primera configuración completa de celda de batería, se procedió a explorar la respuesta de la misma frente a diferentes límites de potencial de carga y diferentes densidades de carga y descarga durante unos pocos ciclos de carga y descarga.



## **4. METODOLOGÍA.**

---

#### 4.1. REACTIVOS UTILIZADOS.

Para llevar a cabo la elaboración del presente proyecto de investigación se ha hecho uso de los reactivos que aparecen en la Tabla 1:

Tabla 1. Reactivos utilizados.

<b>Fórmula empírica</b>	<b>Nombre</b>	<b>Pureza</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Laboratorio</b>
KCl	Cloruro de potasio	99%	Comprobar la posible interferencia de iones potasio y cloruro, y aporte de cloruros como complejantes del cobre.	SCHARLAU
HCl	Ácido clorhídrico	37%	Comprobar la posible aparición/interferencia de reacciones secundarias debido a la acidez del medio y a los cloruros.	SCHARLAU
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico	97%	Comprobar la posible aparición/interferencia de reacciones secundarias debido a la acidez y la presencia de sulfatos en el medio.	SCHARLAU
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sulfato de cobre pentahidratado	98%	Estudio del par redox Cu(II)/Cu(I)	SIGMA-ALDRICH
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfato de hierro (II) heptahidratado	99 %	Estudio del par redox Fe(II)/Fe(III)	SIGMA-ALDRICH

## 4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

A continuación se describen brevemente las distintas técnicas utilizadas en el presente proyecto tanto para la determinación de propiedades estructurales y superficiales de los electrodos como para la caracterización electroquímica de los electrolitos.

### 4.2.1. ISOTERMA BET.

La isoterma BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1983) describe la adsorción física de moléculas de gas sobre la superficie de un sólido y sirve de fundamento para importantes técnicas de análisis como la medida de la superficie específica de un material.

Esta isoterma tiene en cuenta la adsorción de moléculas en multicapa y es, por tanto, una extensión de la teoría de Langmuir, que únicamente considera la adsorción molecular en monocapa, con las siguientes hipótesis:

- Las moléculas de gas se adsorben físicamente sobre la superficie del sólido en capas infinitas.
- No existe interacción entre cada capa de adsorbato.
- Es posible aplicar la teoría de Langmuir a cada capa.

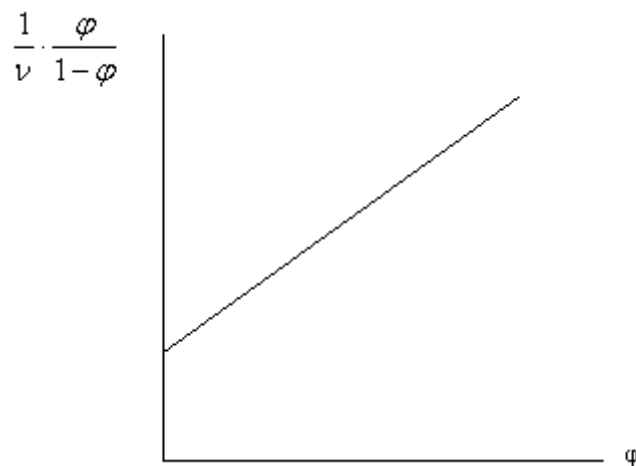
La ecuación de la isoterma BET resultante se muestra a continuación en la siguiente expresión:

$$\frac{1}{v \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$$

Donde:

- $P^0$  es la presión de vapor de saturación a una temperatura dada
- $P$  es la presión de equilibrio a una temperatura dada.
- $V_m$  es la capacidad de la monocapa.
- $C$  es aproximadamente. igual a  $\exp [-(\Delta H_{ads} - \Delta H_{liq})/RT]$ .

Si definimos  $\varphi = P / P_0$ , podemos representar la ecuación de la isoterma como una recta del siguiente modo:



**Figura 8.** Representación gráfica de los parámetros empleados en la isoterma BET para la determinación de área específica de un material.

La relación lineal de esta ecuación sólo se mantiene en el rango de:

$$0,05 < P / P^0 < 0,35$$

Las isotermas BET permiten determinar el área específica o superficie específica de un sólido mediante la adsorción física de moléculas de gas sobre dicha superficie, para ello se utiliza habitualmente N<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición (77 K).

Representando los datos experimentales y realizando un ajuste lineal, como se ha comentado anteriormente, podemos obtener los parámetros de la ecuación BET y aplicando las siguientes, determinar la superficie específica del sólido:

$$S_{BET, total} = \frac{(v_m N_s)}{V}$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a}$$

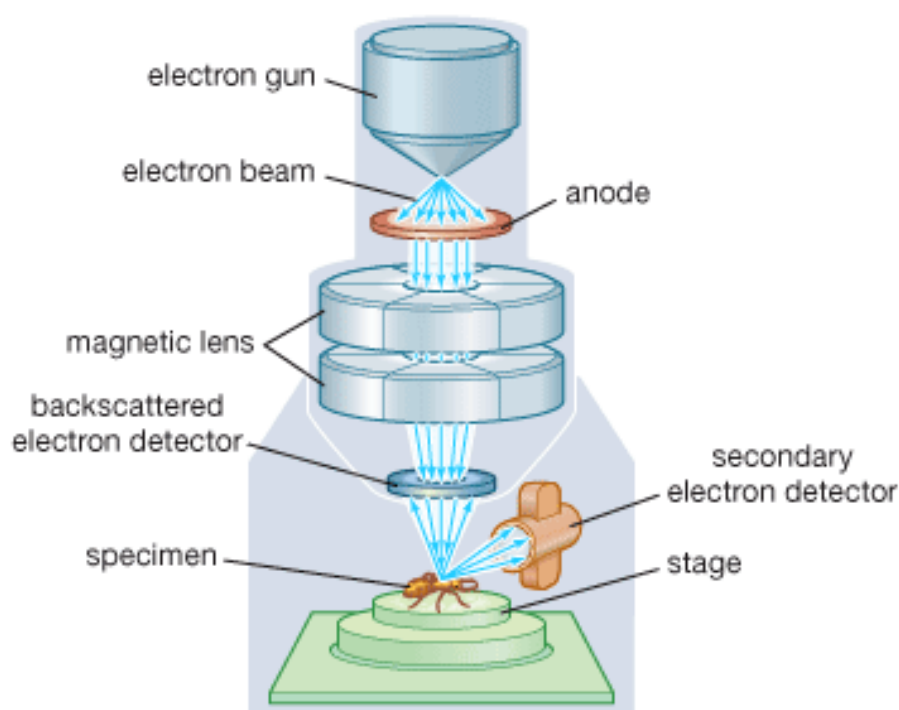
Donde:

- N es el número de Avogadro.
- $s$  es la sección transversal de adsorción.
- V es el volumen molar del gas adsorbido.
- $a$  es el peso molecular del gas adsorbido.

#### 4.2.2. MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO.

La microscopía de barrido electrónico, también conocida como SEM (scanning electron microscope), es un tipo de microscopía electrónica que toma una imagen de la superficie de la muestra mediante un barrido con un haz de electrones de alta energía. El electrón interactúa con los átomos que recubren la superficie de la muestra proporcionando diferentes señales que contienen información acerca de la topografía superficial, estructura cristalina, composición y otras propiedades como la conductividad eléctrica.

En la mayoría de las aplicaciones donde se emplea esta técnica, se selecciona un área determinada de la superficie de la muestra y se genera una imagen en dos dimensiones que representa la variación espacial de las propiedades antes mencionadas. El rango de áreas para la muestra varía desde 1 centímetro hasta 5 micras en cualquier técnica SEM convencional y la imagen puede ser ampliada de 20 a 30.000 veces con una excelente resolución.

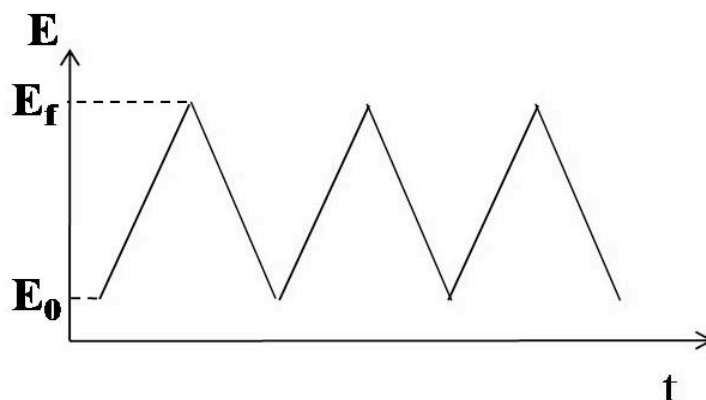


© 2008 Encyclopædia Britannica, Inc.

**Figura 9. Esquema de las partes que componen un microscopio SEM.**  
Fuente: <http://media-2.web.britannica.com>.

### 4.2.3. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

La voltametría cíclica es una de las técnicas más importantes en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermedios de reacción, etc.



**Figura 10.** Esquema del proceso seguido en una voltametría cíclica: se realizan barridos de potencial entre dos límites durante un cierto tiempo y a una velocidad de barrido determinada.

Esta técnica, tal y como se muestra en la Figura 10., se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo (WE), tanto en sentido directo como inverso. Se comienza en un valor de potencial inicial ( $E_0$ ) hasta un potencial final ( $E_f$ ). Dicho rango de potencial se fija de forma que se eviten reacciones secundarias no deseadas en el electrolito, por ejemplo si el electrolito es una disolución acuosa, deberemos limitar los potenciales de manera que no se alcancen los valores necesarios para que se produzcan las reacciones de oxidación del agua y reducción de protones, ya que en el electrodo de trabajo se producirá desprendimiento de gas ( $O_2$  y  $H_2$  respectivamente) provocando el deterioro del mismo.

También es posible variar la velocidad de barrido, es decir el voltaje aplicado por unidad de tiempo (mV/s). La intensidad es directamente proporcional a la velocidad de barrido y a la concentración, tal como se observa en la siguiente expresión:

$$I_p = 269 \cdot n^{1,5} \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot v^{0,5} \cdot C$$

Donde:

$N$  = número de electrones

$A$  = Área ( $\text{cm}^2$ )

$D$  = coeficiente de difusión

$v$  = velocidad de barrido

$C$  = concentración de electrolito

El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico (hacia potenciales positivos), se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

Del mismo modo sucede en sentido inverso a medida que nos acercamos al potencial de corte catódico (potencial negativo), cuando se alcanza el potencial oportuno, se produce la reacción de reducción y la intensidad de corriente aumenta (en valor absoluto) hasta obtener otro máximo. El ciclo finaliza a un valor de potencial que, durante el presente trabajo, ha sido coincidente con el valor de potencial inicial.

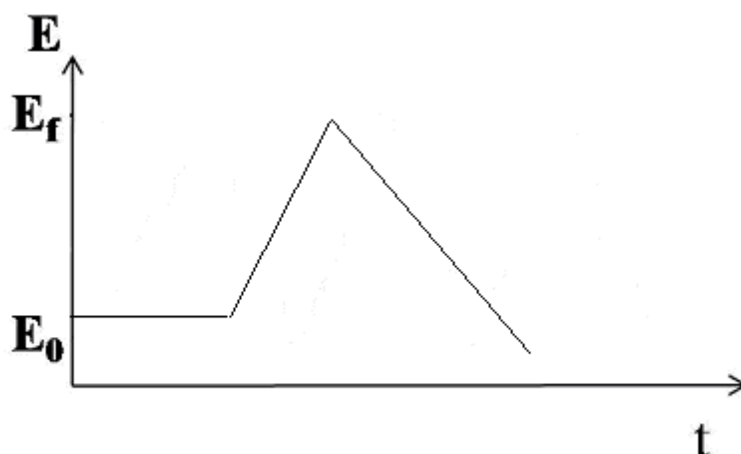
Para analizar la evolución de la intensidad de corriente en el sistema, es necesaria la utilización de tres electrodos: uno de trabajo (WE), otro de referencia (RE) y otro auxiliar (CE) de algún metal noble de manera que minimice interferencias. En esta investigación se utilizó una barra de grafito como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una malla de platino como contraelectrodo.



#### 4.2.4. TÉCNICA DE CARGA /DESCARGA.

Para determinar el comportamiento de la batería ante los ciclos de carga y descarga, se aplican distintas intensidades de corriente tanto en los ciclos de carga como en los de descarga, variando también el límite de potencial al que se carga, y se representan los valores de potencial frente al tiempo.

De este modo podemos conocer el tiempo que la batería tarda en almacenar cierta cantidad de energía y el tiempo que invierte en la liberación de la misma, es decir, este ensayo permite saber la densidad de potencia y energía que es capaz de alcanzar el dispositivo.



**Figura 11.** Curva obtenida para un ciclo de carga-descarga: se representa el tiempo que tarda el dispositivo en almacenar cierta cantidad de energía (carga) para luego liberarla (descarga).

La Figura 11. muestra el experimento típico llevado a cabo en este trabajo. En él, se aplica una intensidad de corriente durante el tiempo necesario para que se alcance el límite de potencial fijado para la carga, y a partir de ahí se comienza a liberar energía, disminuyendo el potencial, mediante la aplicación durante el tiempo necesario de otra intensidad de corriente de signo inverso a la primera. El potencial máximo de carga viene dado por el potencial electroquímico de la reacción total estudiada que, como se detalla con posterioridad, en este caso fue  $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+$ . En este trabajo se utilizó cero como el límite de potencial de descarga, y se escogieron las intensidades de carga y descarga de manera que el tiempo para los mismos no fuera mayor que un límite a partir del cual pierde el interés una posible aplicación industrial de las baterías exploradas.

## **5. RESULTADOS.**

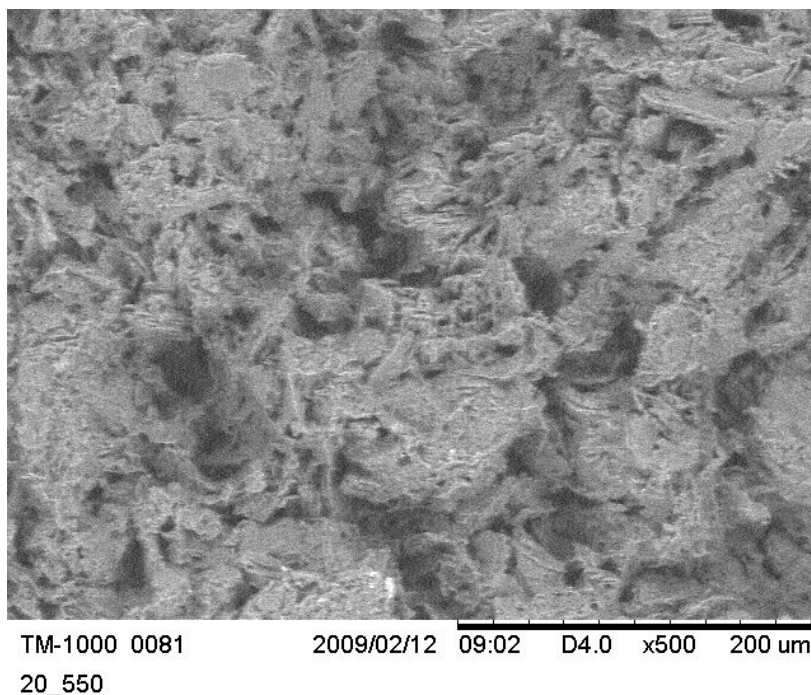
---

## 5.1. ELECTRODOS UTILIZADOS.

Se utilizaron barras de grafito (99,999%) de 3mm de diámetro y 150 mm de longitud de los laboratorios SIGMA-ALDRICH.

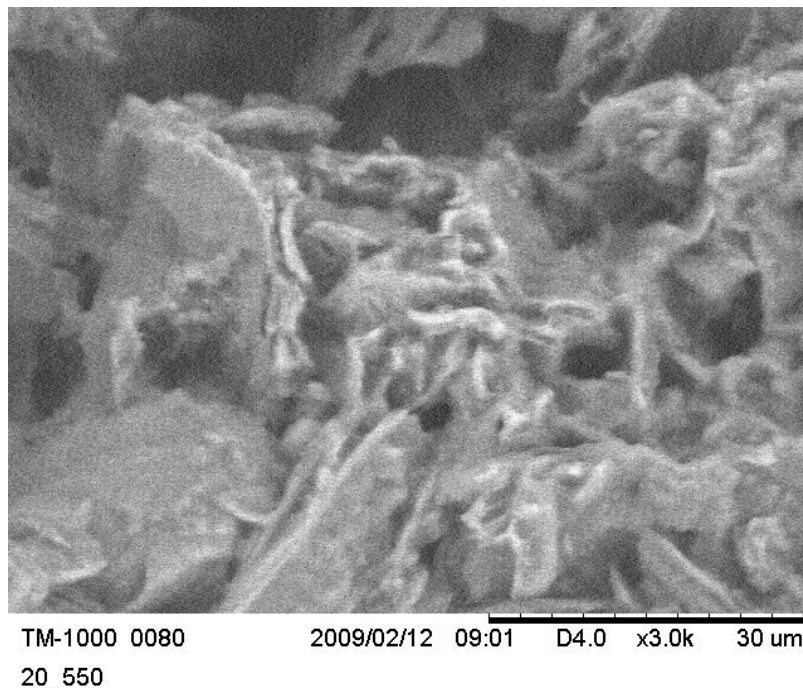
Para la caracterización de estos electrodos se estudiaron sus propiedades superficiales: estructura y superficie específica.

A continuación se muestran fotografías obtenidas mediante un SEM, modelo Hitachi TM-1000, cuyo fundamento se explica en el apartado 4.2.2. de la presente memoria, en las que se puede observar la estructura del electrodo usado en este trabajo:



**Figura 12. Fotografía obtenida mediante SEM de una muestra del carbón utilizado con una ampliación de 500 aumentos.**

Tal y como muestran las Figuras 12. y 13., es fácil reconocer la estructura porosa del carbón utilizado como electrodo, no se observa ningún tipo de disposición cristalina. Una alta porosidad proporciona una elevada superficie específica, y por tanto, un mayor rendimiento de los electrodos, aunque este parámetro no sea crítico en la exploración preliminar realizada en este trabajo.



**Figura 13. Fotografía obtenida mediante SEM de una muestra del carbón utilizado con una ampliación de 3000 aumentos.**

Para la determinación de la superficie específica es necesario realizar un ensayo BET a una muestra del carbón. El fundamento de esta técnica se explica en el apartado 4.2.1 del guión. Dado que el principal interés para su aplicación a baterías de flujo es la medida del área superficial y no la posible distribución de tamaños de poro del electrodo de trabajo empleado en esta investigación, solo se facilita la primera a pesar de que se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010, capaz de determinar ambas. Los resultados de tamaño y distribución de poros obtenidos y su relación con la respuesta electroquímica se analizarán convenientemente en un futuro trabajo comparando diferentes electrodos.

En definitiva, los resultados obtenidos en el ensayo BET de la barra de grafito empleada como electrodo de trabajo en esta memoria dieron un área superficial de  $101.3638 \pm 0.9911 \text{ m}^2/\text{g}$ .

## 5.2. BATERÍA Cu/Fe.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, las baterías de flujo son dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía que se diferencian del resto de baterías por el hecho de que no son los electrodos sino los iones presentes en disolución los responsables del almacenamiento y liberación de la energía. Es por tanto muy importante una correcta elección de los dos pares de iones que se van a reducir y oxidar en cada ciclo de carga y descarga de la batería.

Mientras que la batería de flujo más extendida a nivel comercial en la actualidad es la de vanadio (VRB Power Systems Inc. of Vancouver, Canadá), la batería de flujo que se ha explorado en este trabajo está basada en los pares redox Fe (II)/Fe (III) y Cu (II)/Cu (I). Esta elección se ha hecho teniendo en consideración varios criterios, el más importante de los cuales es el de posible competitividad a nivel industrial de la batería.

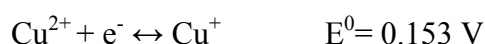
Las reacciones que se producirán durante las etapas de carga y descarga de la batería explorada en este trabajo serán las siguientes:

- **CICLO DE CARGA:**

*Reacción anódica:*



*Reacción catódica:*



*Reacción global:*

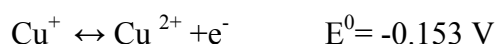


▪ **CICLO DE DESCARGA:**

*Reacción anódica:*



*Reacción catódica:*



*Reacción global:*



Por tanto, el potencial nominal de trabajo en condiciones estándar de la batería explorada en este trabajo es de 0,617 V, inferior al de la batería de vanadio (1,26 V). Esto es un indicador negativo para la competitividad en cuanto a densidad de potencia y energía que la batería desarrollada pueda almacenar. Sin embargo, la elección de los pares redox Fe (III)/Fe (II) y Cu (II)/Cu (I) es beneficiosa por lo que se refiere al coste, abundancia, y respeto medioambiental de los materiales. Además, cabe tener en cuenta que los potenciales estándar tan sólo dan una primera idea del voltaje al cual funcionaría la batería, y que el potencial real se verá modificado por efectos de concentración y pH, siendo por tanto posible un ligero aumento final del potencial nominal de trabajo de la batería una vez explorados y optimizados estos parámetros. Esta exploración se detalla a continuación.

### 5.3. PRUEBAS DE ELECTROLITOS:

Para la elección de las sales que se iban a explorar en este trabajo se tuvieron en cuenta los criterios más importantes que podían llevar a la optimización de la batería resultante. En primer lugar, hay que tener en consideración que, de los dos pares redox presentes (Fe (III)/Fe (II) y Cu (II)/Cu (I)), inicialmente uno de los dos ha de estar reducido y el otro oxidado, dando lugar por tanto bien a una batería cargada o bien a una configuración inicial descargada. Cualquier otra combinación (los dos pares redox oxidados o ambos reducidos) lleva a una configuración para la cual es imposible desarrollar una batería.

Además de la limitación en los posibles estados de oxidación de los diferentes compuestos, es necesario escoger sales que vayan acorde con lo que se pretende sea la mayor ventaja de la batería desarrollada en comparación de la de vanadio: un bajo coste y una alta abundancia y respeto medioambiental. No menos importantes son el resto de consideraciones, a saber: las reacciones han de ser rápidas y reversibles, la solubilidad en medio acuoso de las sales en cuestión ha de ser la máxima posible, y los contraiones no han de interferir en los procesos deseados.

Estas dos últimas condiciones son fácilmente entendibles al tener en cuenta los procesos que se van a desarrollar en la batería. Así, durante la carga, y como sucede con cualquier otra batería, es necesario aplicar corriente externa para remontar la barrera termodinámica que impide las reacciones y poder así acumular energía, mientras que la descarga es espontánea.

En el caso de las batería de flujo cabe tener en cuenta que las reacciones redox que tienen lugar están protagonizadas por los iones presentes en la disolución acuosa. Por tanto, para maximizar la densidad de corriente y energía que se pueden almacenar, hay que maximizar la concentración en la disolución de los iones precursores. Por otro lado, si los contraiones usados en las sales precursoras interfieren las reacciones redox deseadas, esto provocara una disminución del rendimiento de la batería resultante.

Tal y como se detalla en el apartado de anexos del presente gui3n, ni los cloruros ni los sulfatos presentan reacciones redox en el intervalo de concentraciones, pH y potenciales que son de inter3s para el correcto funcionamiento de la bater3a de flujo de Fe/Cu.

Dado que los sulfatos de Fe (II) y de Cu (II) son sales de alta solubilidad en medio acuoso, abundantes, de bajo coste y medioambientalmente benignas, se escogieron estas sales como los precursores a estudiar en este trabajo, dando lugar as3 a una bater3a que inicialmente estar3 descargada, y permitiendo adem3s el estudio de la concentraci3n de cloruros que se requiere a3adir para una 3ptima reversibilidad de la reacci3n Cu (II)/Cu (I), tal y como se comenta m3s adelante.



### 5.3.1. FeSO<sub>4</sub>

Uno de los dos pares redox que se empleará para montar la batería corresponde a Fe (II)/Fe (III). Como se ha mencionado anteriormente, para el montaje final de la batería los estados de oxidación de los dos pares redox no pueden ser inicialmente cualesquiera, sino que uno ha de estar oxidado y el otro reducido. Para una mejor sistemática y cuantificación de los comportamientos de ambos pares redox y por consiguiente de la batería final se ha escogido utilizar como precursor una sal de hierro (II) en lugar de una de hierro (III). Esto implica que nuestra sal inicial del otro par redox, el del Cu, tendrá que ser una sal de Cu (II).

Como sal precursora escogida para el desarrollo del par redox Fe (II)/Fe (III), se escogió el FeSO<sub>4</sub> porque cumple con los requisitos de bajo coste, alta abundancia y respeto medioambiental, buena solubilidad en medio acuoso, y ausencia de interferencias en los procesos deseados por parte de los contraiones. Para el estudio sistemático de la semirreacción Fe (II)/Fe (III) se estudiaron los parámetros más significativos para el posterior diseño de la batería: concentración inicial de Fe (II), pH y velocidad de barrido. Como técnica electroquímica de caracterización se usó la voltametría cíclica en configuración de tres electrodos. El electrodo de trabajo es una barra de grafito de baja densidad, el electrodo de referencia es un Ag/AgCl, y se usó una malla de platino como contraelectrodo.

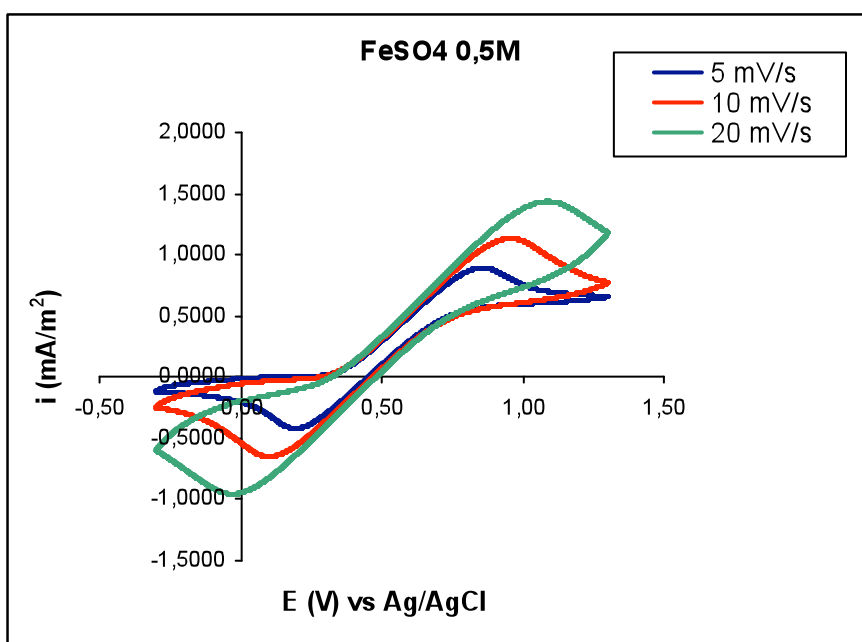
El estudio electroquímico comienza realizando voltametrías cíclicas a una velocidad estándar (en este caso 20mV/s) y eligiendo unos vértices de potencial lo más alejados posibles para así poder determinar la ventana de potenciales a los que posteriormente se va a trabajar, que vendrá dada por los vértices de potencial entre los cuales ocurran sólo las reacciones de interés.

Por lo que al hierro se refiere, la disolución acuosa de FeSO<sub>4</sub> tiene inicialmente un pH de 5, pero en las voltametrías hechas con esta disolución se observa que a mayor concentración de Fe la intensidad de los picos aumenta, pero los picos de oxidación y reducción no son simétricos sino que tienen áreas muy distintas y están muy separados.

Esto indica que la reacción no se está dando por igual en un sentido que en otro, es decir, que la reversibilidad dista mucho de ser óptima. Esto es esperable dado que, al oxidar el Fe (II) formamos Fe (III), y el producto de solubilidad del Fe (OH)<sub>3</sub> ( $K_{ps} = 2.79 \times 10^{-39}$ ) limita la concentración de Fe (III) disuelto que puede estar presente. Como para un óptimo rendimiento de la batería final nos interesa maximizar esta concentración, la elección obvia es añadir un ácido que disminuya el pH de la disolución y permita la presencia de mayores concentraciones de Fe (III) en disolución.

Añadiendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se observó que un pH=3 es suficiente para poder utilizar concentraciones de Fe(II) de 0,5M sin problemas de reversibilidad, que se consideraron adecuadas para una primera exploración, con lo que los experimentos se realizaron siempre a este pH. Se empezó explorando el efecto de la velocidad de barrido sobre el voltamograma para la mayor concentración de Fe (II) que se iba a explorar, i.e., 0,5 M.

Esto se hizo así para dilucidar las posibles limitaciones cinéticas, y efectivamente se comprobó que, a pesar de que como se observa en la Gráfica 1., los voltamogramas obtenidos a velocidades de barrido de hasta 20 mV/s son correctos, a velocidades mayores (la siguiente que exploramos fueron 50 mV/s) las curvas se deforman y los picos de reducción-oxidación se separan bastante, por lo que se estableció 20 mV/s como la velocidad de barrido más alta.



**Gráfica 1. Voltametría cíclica de una disolución acuosa a pH=3 de FeSO<sub>4</sub> 0,5 M a distintas velocidades de barrido.**

En las voltametrías cíclicas realizadas a diferentes concentraciones de la sal precursora, un ejemplo de las cuales se encuentra en la Gráfica 1., se aprecia cómo al disminuir la concentración de Fe disminuye también el área de los picos de oxidación y reducción, lo que es de esperar (véase Gráfica 2.).

**Tabla 2. Resultados de las voltametrías realizadas con FeSO<sub>4</sub> a una velocidad de barrido de 10 mV/s y a distintas concentraciones.**

Concentración (mol/l)	Área pico reducción (mA·h/g)	Área pico oxidación (mA·h/g)	Máximo (V)	Mínimo (V)
0,05	0,2140	0,3379	0,67	0,24
0,1	0,3351	0,5772	0,82	0,164
0,5	0,8447	1,6922	0,97	0,082

Sin embargo, tal y como se aprecia en la tabla adjunta (Tabla 3.), a menores concentraciones de hierro los picos guardan una mejor relación de áreas y los potenciales de reducción y oxidación son más próximos entre sí.

**Tabla 3. Relación de áreas y desviación del valor del potencial de oxidación y reducción**

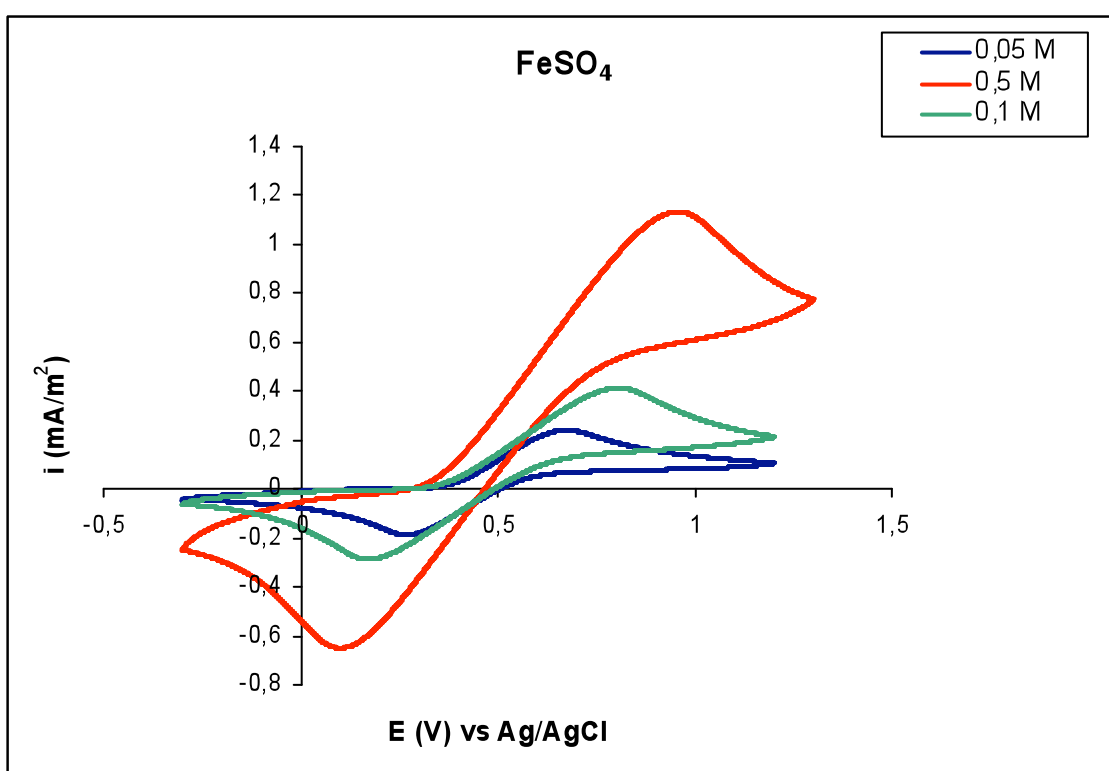
Concentración (mol/l)	Relación de áreas	Diferencia de potencial entre picos
0,05	1,58	0,43
0,1	1,72	0,66
0,5	2,00	0,89

Dado que una mayor reversibilidad se traduce en una menor diferencia entre los potenciales de los picos de oxidación y reducción y una relación de áreas próxima a la unidad, es necesario trabajar a la menor concentración posible de hierro, teniendo en cuenta que ésta no puede ser demasiado baja, ya que interesa tener Fe en abundancia para aumentar la capacidad de la batería.

Sin embargo, y dado que en este trabajo sólo se pretende una exploración preliminar que, por ejemplo, excluya la exploración de complejantes del hierro que permitieran trabajar a mayores concentraciones sin perder reversibilidad, y dada la

importancia de una alta concentración en disolución de la especie redox activa, se escogió 0,5 M como la concentración de Fe (II) usada en la celda completa de batería que se cargó y descargó y cuyos resultados se discuten posteriormente.

En la siguiente representación, se pueden observar de forma gráfica los resultados que se exponen más arriba: a medida que se aumenta la concentración los picos son más irreversibles, es decir, guardan peor relación de áreas y la diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción es mayor.



Gráfica 2. Voltametría cíclica de una disolución acuosa a pH=3 de FeSO<sub>4</sub> a distintas concentraciones y a velocidad de barrido de 10 mV/s.

### 5.3.2. CuSO<sub>4</sub> :

Ésta fue la sal precursora escogida para el desarrollo del par redox Cu (II)/Cu (I), ya que cumple con los requisitos de bajo coste, alta abundancia y respeto medioambiental, buena solubilidad en medio acuoso, y ausencia de interferencias en los procesos deseados por parte de los contraiones.

Es bien sabido que, en ausencia de complejantes, el Cu (I) es altamente inestable. En los potenciales electroquímicos de reducción correspondientes y en ausencia de complejantes la reducción de Cu (II) puede fácilmente derivar en cobre metálico, que se depositaría en la superficie de los electrodos, lo que efectivamente se corroboró en el presente caso. Por tanto, se hicieron pruebas de solubilidad tanto de CuSO<sub>4</sub> como de KCl. Se escogió el KCl por la alta capacidad de los cloruros para complejar el Cu (I) (la constante del equilibrio de formación del complejo [CuCl<sub>2</sub>]<sup>-1</sup> es Keq = 3.0 x 10<sup>5</sup>), su abundancia, bajo coste y respeto medioambiental, y por la ausencia de interferencias en los procesos redox objeto de este estudio por parte tanto del potasio como de los cloruros.

En general, una relación Cu:Cl de 1:10 se consideraría una concentración con exceso suficiente de complejante, pero dado que se necesita una concentración lo más alta posible de cobre en disolución y que lo único que se requiere es una concentración de complejante suficientemente alta como para que la reversibilidad de la reacción Cu(II)/Cu(I) sea óptima a las concentraciones de cobre más altas exploradas, cuando se encontraron problemas de solubilidad del complejante al intentar mantener una relación 1:10 en las más altas concentraciones de Cu, se escogió 1:5 como relación máxima entre Cu y Cl. Como se detallara más adelante, esta relación es suficiente para que la reversibilidad de la reacción Cu (II)/Cu (I) sea óptima, y no presenta diferencias significativas con una relación Cu: Cl de 1:10.

Por otro lado, se escogió 0,5 M como concentración máxima de CuSO<sub>4</sub> a explorar dado que esta concentración es prácticamente el límite de solubilidad de Fe (II) en las condiciones exploradas en este trabajo. Al involucrar ambas semirreacciones redox un intercambio monoelectrónico y al no prever diferencias mecanísticas o

cinéticas significativas entre ellas, el uso de una concentración mayor de cobre tan sólo redundaría en una mayor complejidad del dispositivo final, puesto que los flujos de ambas semiceldas deberían ser dispares.

Para el estudio sistemático de la semirreacción Cu (II)/Cu (I) se estudiaron los parámetros más significativos para el posterior diseño de la batería: relación de concentraciones Cu: Cl, concentración inicial de Cu (II), y velocidad de barrido. Se acabó ajustando el pH de la disolución a 3 por los motivos que se comentarán más adelante, y el protocolo de estudio electroquímico fue idéntico al descrito con anterioridad para el hierro.

Como se ha comentado, a priori es de esperar que una mayor relación de concentraciones entre Cu y Cl redundará en una mayor reversibilidad de la reacción Cu(II)/Cu(I), al menos hasta que haya suficiente complejante. Este efecto será fácilmente observable por una disminución de la distancia entre el potencial al que se encuentra la máxima intensidad de corriente en el pico de oxidación y el del pico de reducción, además de por el hecho de que las áreas de ambos picos sean similares.

A pesar de que es de esperar que mayores concentraciones de cobre redundarán en unas mayores áreas de pico, a fin de descartar posibles efectos de saturación, cinéticos u otros que pudieran hacer que eso no fuera así, se estudió el efecto de la relación de concentraciones entre Cu y Cl para concentraciones diferentes de cobre, con una concentración máxima de Cu (II) de 0,5 M.

Los datos, obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mV/s demuestran que, en definitiva, a medida que se aumenta la concentración de Cu y la relación Cu: Cl en la disolución, el área de los picos aumenta y se mejora la reversibilidad, dado que se reduce la diferencia de potenciales entre los picos de oxidación-reducción y ambos picos son simétricos y muestran áreas similares para la oxidación y la reducción. Experimentos adicionales demostraron que el aumento de la relación Cu: Cl a 1:10 no cambia significativamente ninguno de estos parámetros, por lo que no se consideró necesario usar relaciones mayores al 1:5.

Debido a que, como se ha comentado anteriormente, la solubilidad del Fe (III) sólo es óptima a pH no mayor de 3, se realizó la misma serie anterior para el cobre añadiendo unas gotas de ácido sulfúrico para alcanzar este pH en la disolución de Cu, ya que si los electrolitos tienen distinto pH sería necesaria la utilización de una membrana separadora que impidiera el flujo de protones e iones hidroxilo, lo que incrementaría los costes de montaje y mantenimiento de la batería. Cabe indicar que los resultados a pH=3 en el caso del cobre son idénticos a los obtenidos a pH=5, con la única diferencia del lógico desplazamiento en los picos.

Los resultados obtenidos se recogen en las siguientes tablas:

**Tabla 4. Resultados de las voltametrías realizadas con una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:1 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Área pico reducción (mA·h/g)	Área pico oxidación (mA·h/g)	Máximo (V)	Mínimo (V)
0,05	0,0740	0,1091	0,484	-0,18
0,1	0,1647	0,2438	0,493	-0,123
0,5	0,5171	0,9288	0,618	-0,05

**Tabla 5. Relación de áreas y diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción para una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:1 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Relación de áreas	Diferencia de potencial entre picos
0,05	1,48	0,30
0,1	1,48	0,37
0,5	1,80	0,57

**Tabla 6. Resultados de las voltametrías realizadas con una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:2 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Área pico reducción (mA·h/g)	Área pico oxidación (mA·h/g)	Máximo (V)	Mínimo (V)
0,05	0,0915	0,1181	0,464	-0,091
0,1	0,2784	0,3577	0,432	-0,008
0,5	1,1054	1,8261	0,563	-0,031

**Tabla 7. Relación de áreas y diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción para una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:2 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Relación de áreas	Diferencia de potencial entre picos
0,05	1,29	0,37
0,1	1,28	0,42
0,5	1,65	0,53

**Tabla 8. Resultados de las voltametrías realizadas con una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:5 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Área pico reducción (mA·h/g)	Área pico oxidación (mA·h/g)	Máximo (V)	Mínimo (V)
0,05	0,0856	0,0879	0,334	0,032
0,1	0,2310	0,2412	0,357	0,082
0,5	1,0137	1,0437	0,438	0,143

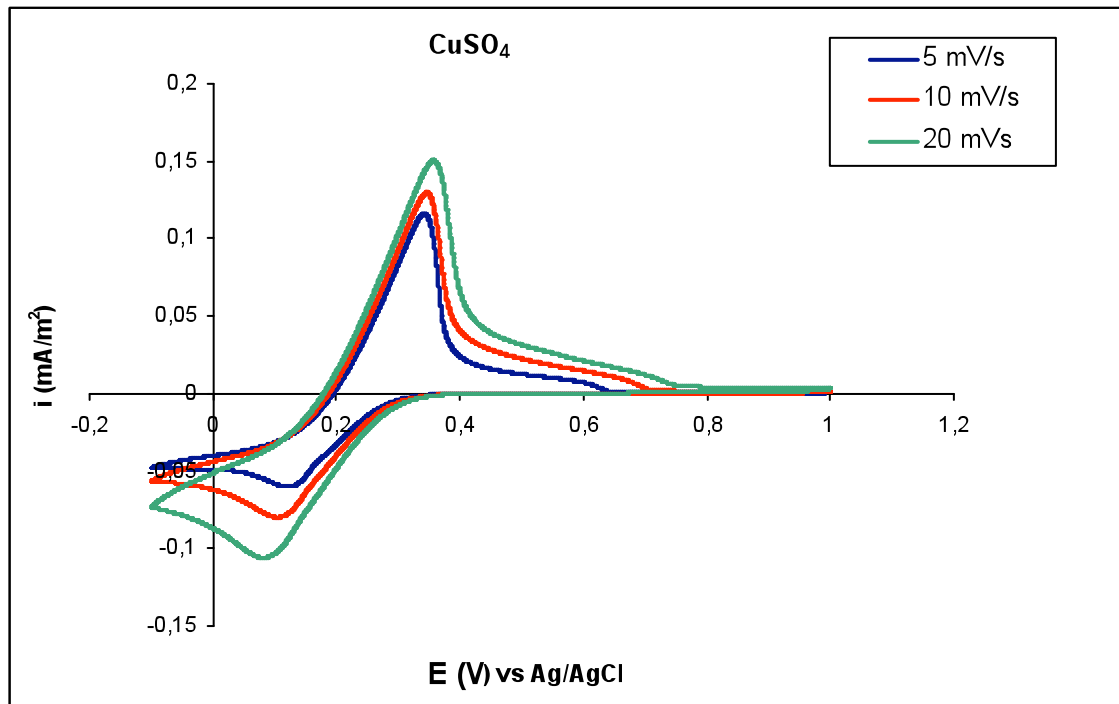
**Tabla 9. Relación de áreas y diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción para una relación CuSO<sub>4</sub>: KCl = 1:5 a pH=3**

Concentración (mol/l)	Relación de áreas	Diferencia de potencial entre picos
0,05	1,03	0,30
0,1	1,04	0,28
0,5	1,03	0,30

Se puede observar cómo aumenta la reversibilidad de los picos a medida que se aumenta la cantidad de complejante, obteniéndose los mejores resultados para una relación cobre-cloruros de 1:5 puesto que la relación de áreas es muy próxima a 1 para todas las concentraciones y la distancia entre los picos de oxidación y reducción es menor que en los ensayos realizados con cantidades menores de complejante.

Al realizar el estudio del comportamiento de los picos del CuSO<sub>4</sub> a pH=3 frente a la velocidad de barrido se comprobó, tal y como se observa en la Gráfica 3., que al menos hasta velocidades de 20 mV/s (idénticas a las máximas disponibles en el caso del hierro), los efectos cinéticos no son significativos.





**Gráfica 3.** Voltametría cíclica de una disolución acuosa a pH=3 de  $\text{CuSO}_4$  0.1 M con KCl en una relación 1:5 a distintas velocidades de barrido.

#### **5.4. CICLOS DE CARGA Y DESCARGA:**

Una vez se hizo el estudio descrito anteriormente y se comprobó que las reacciones deseadas para el correcto funcionamiento de la batería de flujo objeto de este estudio se dan efectivamente en los electrolitos por separado, y a raíz del estudio sistemático de los parámetros involucrados en las mismas, se procedió a realizar un primer montaje de la batería usando para ello los parámetros óptimos resultado del estudio anterior.

Por tanto, se montó una batería de flujo usando para ello dos electrodos de barras de grafito de baja densidad y las siguientes concentraciones de los precursores: 0,5 M de  $\text{FeSO}_4$  para el par redox Fe (II)/Fe (III); 0,5 M de  $\text{CuSO}_4$  + 2,5 M de KCl para el par redox Cu (II)/Cu (I), todo ello a pH=3.

Se procedió a una exploración preliminar de la carga y descarga de dicha batería de flujo a distintas intensidades de corriente (7, 14 y 28 mA/g), y hasta distintos límites de potencial de carga (0,3, 0,5 y 0,6 V). Cabe tener en cuenta que el límite máximo de potencial de carga viene últimamente determinado por la diferencia de potencial electroquímico que establecen los potenciales electroquímicos para los pares redox objeto de estudio. En este caso, la diferencia de los potenciales electroquímicos estándar es, como se ha descrito al inicio de este capítulo, de 0,617 V. Por tanto, y dado que el límite de potencial de carga puede variar ligeramente en la batería real debido, por ejemplo, a las concentraciones de precursores usadas o el pH, se consideró 0,6 V un buen límite de potencial de carga para una primera exploración de las propiedades de la batería desarrollada en este estudio.

Los resultados de este estudio preliminar se encuentran recopilados en las tablas que se muestran a continuación, en las cuales se muestran los tiempos de carga y descarga a intensidades de carga y descarga variables hasta distintos límites de potencial.

Tabla 10. Ciclos de carga y descarga a 0,3 V

0,3 V			
Intensidad de Carga (A/g)	Intensidad de Descarga (A/g)	Tiempo Carga (s)	Tiempo Descarga (s)
0,007	0,007	121	50
0,007	0,014	123	15
0,007	0,028	116	6
0,014	0,007	4,7	6,6
0,014	0,014	5,1	4,3
0,014	0,028	5,4	2,6
0,028	0,007	1,6	3,9
0,028	0,014	1,5	1,3
0,028	0,028	1,7	0,6

Tabla 11. Ciclos de carga y descarga a 0,5 V

0,5 V			
Intensidad de Carga (A/g)	Intensidad de Descarga (A/g)	Tiempo Carga (s)	Tiempo Descarga (s)
0,007	0,007	245	72
0,007	0,014	247	29
0,007	0,028	243	8
0,014	0,007	60	59,8
0,014	0,014	56,9	23,6
0,014	0,028	58,4	6,7
0,028	0,007	17,9	44
0,028	0,014	16,6	21,3
0,028	0,028	18,6	5,7

Tabla 12. Ciclos de carga y descarga a 0,6 V

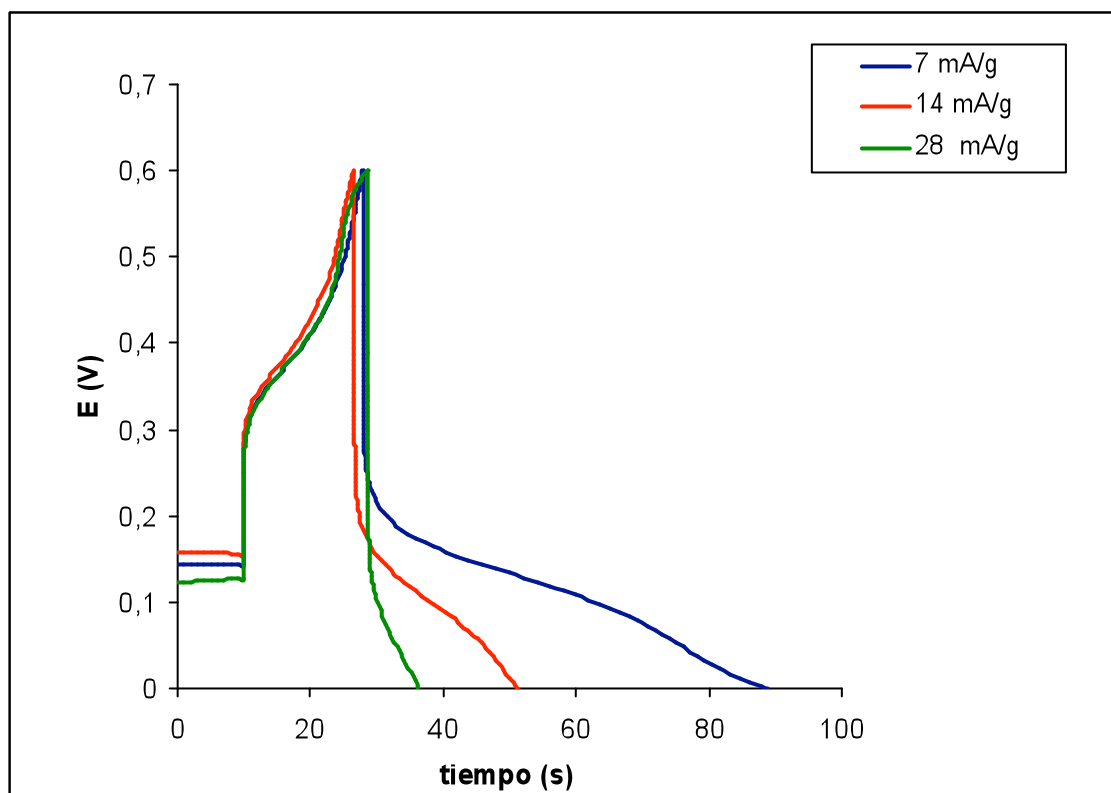
0,6 V			
Intensidad de Carga (A/g)	Intensidad de Descarga (A/g)	Tiempo Carga (s)	Tiempo Descarga (s)
0,007	0,007	271	84
0,007	0,014	268	33
0,007	0,028	269,3	9,5
0,014	0,007	67,9	72,1
0,014	0,014	66	28
0,014	0,028	68,7	8,2
0,028	0,007	19,8	60,7
0,028	0,014	20	24,6
0,028	0,028	20,8	7,4

Los resultados de la tabla establecen que, como es de esperar, tanto la carga como la descarga son más rápidas al aumentar las intensidades correspondientes. Además, dado que para alcanzar un mayor potencial de carga es necesario acumular más carga, es también lógico que, para una cierta intensidad de carga o descarga, se tarde más tiempo en cargar o descargar la batería cuanto mayor sea el potencial límite.

Sin embargo, y a pesar de la falta de optimización del sistema que lleva a que algunos de los resultados de la tabla sufran efectos de interdifusión, que provienen de la no optimización de la membrana separadora que es vital en todos los dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía, o a efectos debidos a la pequeña área de muestra usada en estos experimentos, es sorprendente que, tal y como muestra la Gráfica 4., la batería es capaz de responder con una alta velocidad a las demandas de carga y descarga al menos hasta intensidades de 28 mA/g lo que, a pesar de ser todavía bajas, permiten pensar en un posible desarrollo de baterías de flujo con densidades de potencias mayores que las actuales de vanadio, ya que en la carga hasta 0,6V y a la velocidad mencionada anteriormente, esta batería presenta una densidad de potencia de 8,4 W/Kg. y una densidad de energía de 0,057 Wh/Kg. Ambos parámetros, aunque aún bajos incluso en comparación de otras baterías de flujo, se espera que puedan ser ampliamente mejorados un futuro próximo.

Cabe mencionar que para el cálculo del tiempo de descarga no se tuvo en cuenta la brusca disminución de potencial que se produce al cambiar la dirección de la corriente aplicada, ya que la misma está relacionada con la resistencia del electrodo.

En un posterior trabajo, y una vez se haya llegado a una configuración de batería más optimizada que la actual, se exploraran intensidades de carga y descarga mayores para ver el potencial real de esta batería.



Gráfica 4. Curva de carga a 20 mA hasta 0,6 V con velocidades de descarga variable.

## **6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FUTURAS**

---

Tras examinar con detenimiento los resultados obtenidos en el presente proyecto, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Es posible diseñar y construir una batería de flujo basada en los pares redox Fe (III)/Fe (II) y Cu (II)/Cu (I), capaz de almacenar y liberar energía hasta un límite de potencial de al menos 0,6 V.
- La batería, inicialmente descargada, se compone de dos electrolitos, uno que aporta iones Cu (II) y otro que aporta iones Fe (II). Debido a la inestabilidad de los iones Cu (I) es necesario añadir a la disolución un agente complejante, en este caso cloruros. Además, también se debe evitar la precipitación de hidróxidos de hierro, que en este caso se logró trabajando a pH ácido.
- Es muy importante tratar de conseguir las concentraciones de especies precursoras más altas posibles en las disoluciones de los electrolitos, debido a que la capacidad de almacenamiento depende directamente de este parámetro. En el caso del Fe (II), en las condiciones exploradas se encontró que si se aumenta la concentración disminuye la reversibilidad de la reacción deseada.
- En cuanto al estudio de la influencia de la velocidad de scan, a velocidades superiores a 20 mV/s se pierde reversibilidad en las reacciones de ambos electrolitos en las condiciones exploradas.
- La densidad de energía y potencia de la batería, a pesar de no estar optimizada, presentan valores de 0,057 Wh/Kg. y 8,4 W/Kg. respectivamente lo que, aun siendo bajos, son ampliamente mejorables dado el estado preliminar de esta investigación.

### **Recomendaciones futuras:**

- La optimización y el desarrollo de la batería de flujo aquí explorada puede convertirse en una alternativa a las ya comercializadas baterías de flujo basadas en vanadio (VRB), ya que la reducción de costes de inversión en materia prima puede ser interesante para el desarrollo comercial de este tipo de baterías a pesar de que su capacidad de almacenamiento sea inferior a las de vanadio. Para ello debe mejorarse principalmente la estabilidad de todas las especies implicadas en las reacciones redox. La exploración de complejantes se presenta como uno de los principales caminos a seguir.
  
- Otros parámetros de las baterías deben también ser explorados. Por ejemplo, si se pudieran encontrar membranas separadoras más económicas y de similar rendimiento que las de tipo Nafion<sup>®</sup>, disminuiría aún más el coste de estas baterías y los visos de una comercialización a gran escala de las mismas.
  
- La optimización de los electrodos, a pesar de ser éstos en teoría unos componentes pasivos del sistema, también podría redundar en una optimización de la relación coste/rendimiento. Por ejemplo, el uso de electrodos de mayor área superficial incrementaría la densidad de carga si no surgen limitaciones de cinética electroquímica. La exploración de estrategias de modificación de los actuales electrodos carbonosos se presenta como una investigación fundamental a medio/largo plazo en este campo.
  
- Finalmente se deberá explorar un prototipo real de batería que incluya ya las bombas, tanques de almacenamiento de electrolito, etc.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

---

A continuación se detallan las fuentes bibliográficas consultadas para la realización del presente proyecto de investigación:

- “*Encyclopedia of electrochemistry*”; Allen J. Bard et al. Ed.  
Wiley-VCH (2007), ISBN-13: 978-3527302505.
- “*Fuel cells: From fundamentals to applications*”; S. Srinivasan Ed.  
Springer (2006), ISBN-13: 978-0387251165
- “*Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications*”; B.E. Conway Ed.  
Springer (1999), ISBN-13: 978-0306457364
- “*Handbook of batteries*”; D. Linden, T.B. Reddy Ed.  
McGraw-Hill (2001), ISBN-13: 978-0071359788
- “*Batteries, 1977 to 2002*”; R.J. Brodd, K.R. Bullock, R.A. Leising, R.L. Midaugh, J.R. Miller, E. Takeuchi.  
*Journal of The Electrochemical Society*, 151(3), (2004), K1-K11.
- “*Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery*”; H Kaneko, K Nozaki, Y Wada, T Aoki, A Negishi.  
*Electrochimica Acta*, 36(7), (1991), 1191-1196.
- “*Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems*”; Ludwig Joerissen, Juergen Garche, Ch. Fabjan, G. Tomazic.  
*Journal of Power Sources*, 127, (2004), 98-104.
- “*Redox flow cells for energy conversion*”; C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D.A. Szánto, F.C. Walsh  
*Journal of Power Sources*, 160, (2006), 716-732.

- “*Electrochemical methods: Fundamentals and applications*”; A.J. Bard, L.R. Faulkner Ed.  
Wiley (2000), ISBN-13: 978-0471043720
- “*Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density (particle technology series)*”; S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes Ed.  
Springer (2006), ISBN-13: 978-1402023026
- “*Characterization of materials*”; E.N. Kaufmann Ed.  
Wiley (2003), ISBN-13: 978-0471268826
- “*CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89<sup>th</sup> Ed.*”; D.R. Lide Ed.  
CRC (2008), ISBN-13: 978-1420066791
- “*A study of the Fe(III)/Fe(II)-triethanolamine complex redox couple for redox flow battery application*”; Y.H. Wen, H.M. Zhang, P. Qian, H.T. Zhou, P. Zhao, B.L. Yi, Y.S. Yang  
*Electrochimica Acta*, 51, (2006), 3769-3775.
- “*Examination of the double-layer capacitance of a high-specific area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs*”; H.A. Andreas, B.E. Conway  
*Electrochimica Acta*, 51, (2006), 6510-6520.

### **Páginas web de interés:**

- <http://www.pdenenergy.com/>
- [http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen\\_workshop/MacQueen.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/MacQueen.pdf)

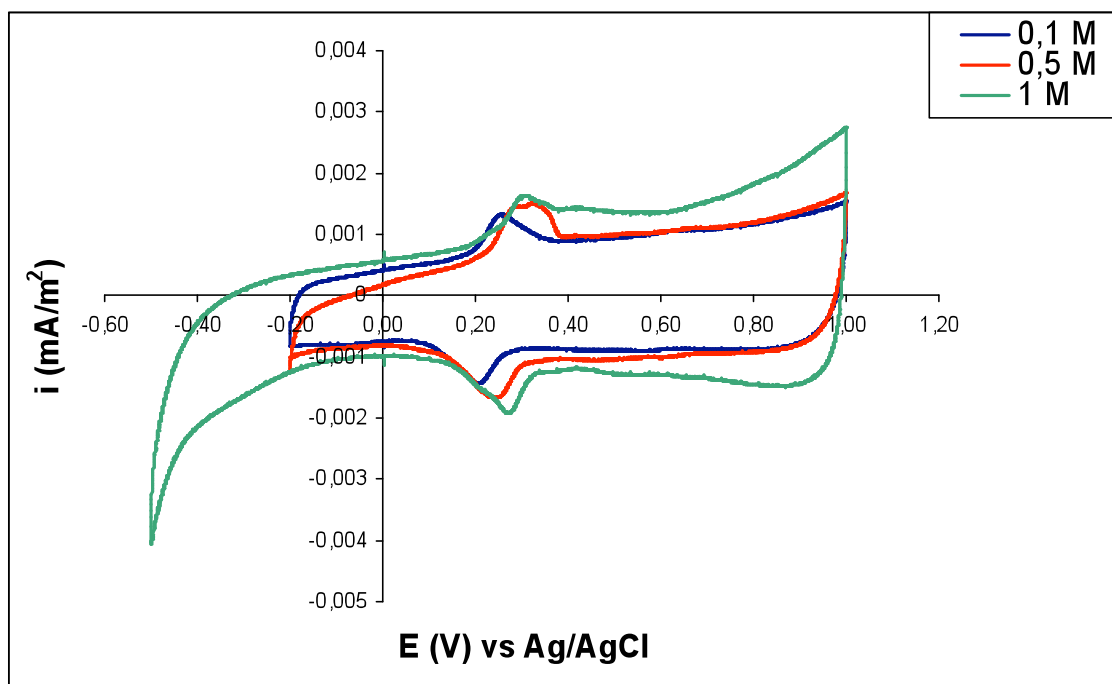
## **8. ANEXOS**

---

Tal y como se ha mencionado previamente, para la final selección de las sales  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$  como precursoras de los pares redox empleados en la construcción de la batería Cu/Fe, así como del KCl como precursor del complejante de Cu (I) y del correspondiente ácido para ajuste del pH, se consideraron y estudiaron previamente la electroquímica de los contraiones para asegurar que los mismos no daban lugar a reacciones parásitas o interferencias indeseadas. Así, se realizaron estudios sistemáticos a distintas concentraciones y velocidades de barrido para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KCl y HCl.

▪ **Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):**

Para el estudio sistemático de este reactivo se prepararon disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentraciones entre  $1 \times 10^{-4}$  y 1M, y se realizaron las correspondientes voltametrías a diferentes velocidades de barrido. En la ventana de potencial estudiada se observó la aparición de un pico de oxidación-reducción reversible que, como posteriormente se comprobó con el HCl, se puede asignar a grupos funcionales presentes en el electrodo de carbono. En la Gráfica 5. se puede observar con claridad la evolución de estos picos al aumentar la concentración de ácido.

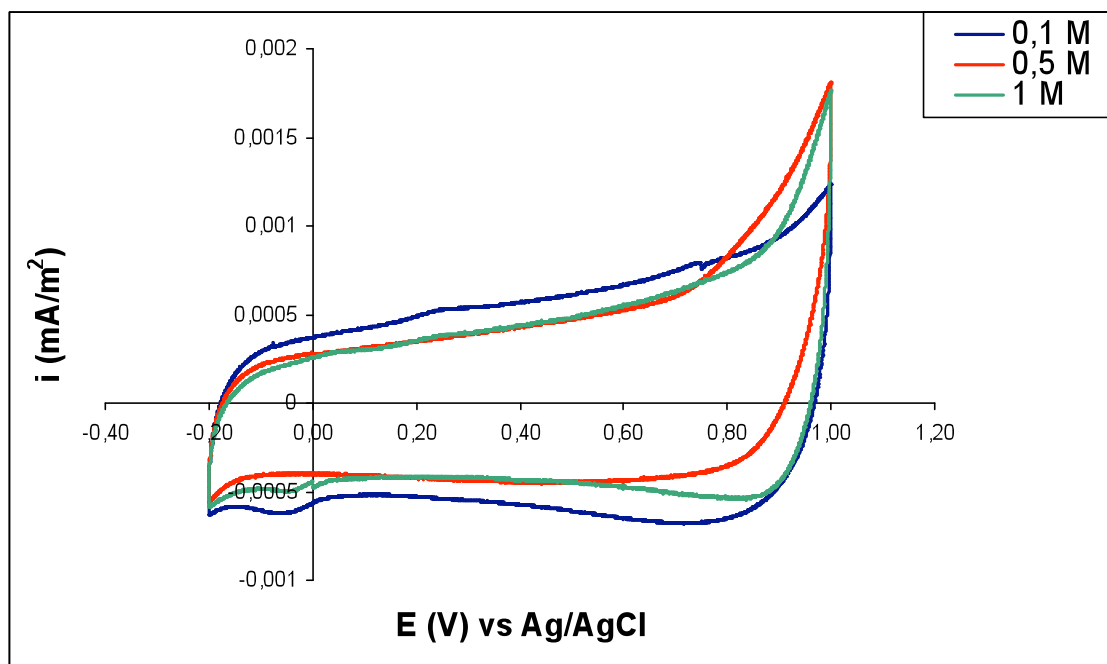


Gráfica 5. Comportamiento del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a distintas concentraciones a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

▪ **Cloruro de Potasio (KCl):**

Para el estudio de la posible existencia de reacciones secundarias no deseadas debido a la presencia de cloruros e iones potasio en el medio se prepararon disoluciones de KCl comprendidas entre 0,1 y 2,5 M y se realizaron las correspondientes voltametrías a distintas velocidades de barrido. Tal como se muestra en la Gráfica 6., el KCl no presenta reacciones apreciables en el intervalo de potencial estudiado a distintas concentraciones.

Por tanto, podemos determinar que la utilización de KCl como agente complejante del cobre es una buena opción ya que no produce reacciones que puedan interferir en el proceso global.

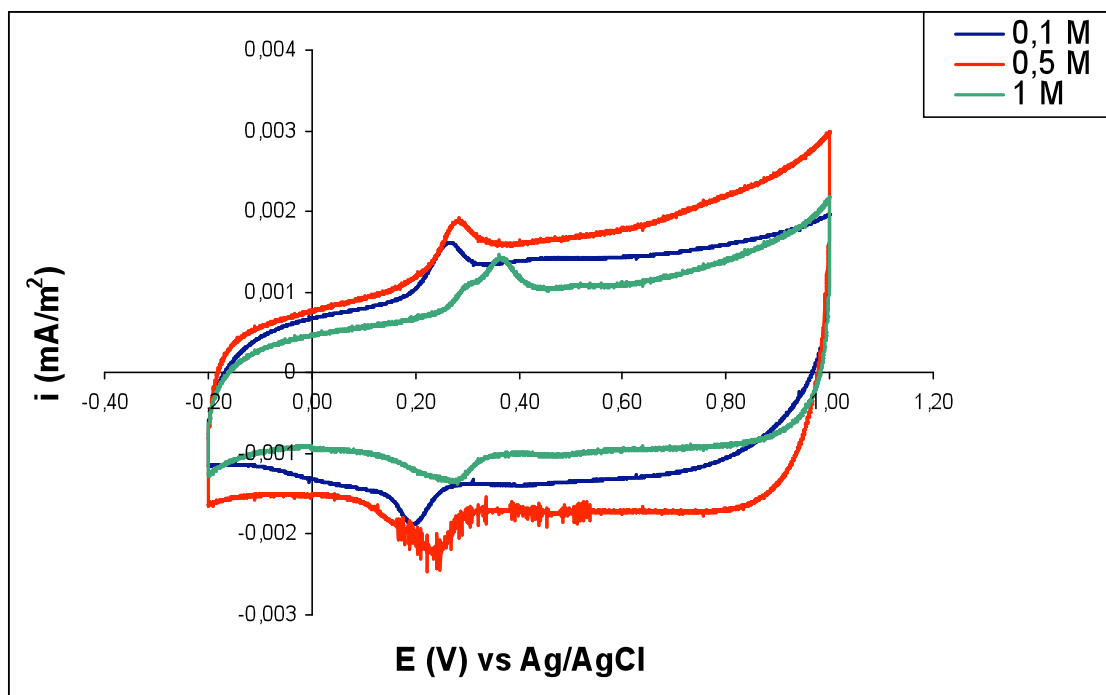


Gráfica 6. Influencia de la concentración de KCl a 50 mV/s.

■ *Ácido Clorhídrico (HCl):*

El objetivo de los ensayos con HCl es descartar una vez más la influencia de cloruros en el medio a la vez que se investiga la posible aparición de reacciones favorecidas en medio ácido, tal como ocurría en el caso del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, debido a que el electrolito de hierro requiere un pH=3 por motivos de estabilidad.

Para ello, se prepararon disoluciones de HCl de concentraciones comprendidas entre 1x10<sup>-4</sup> y 2,5 M y se estudiaron los voltamogramas resultantes para dichas concentraciones a diferentes velocidades de barrido. Una muestra se recoge en la Gráfica 7., donde se representan las voltametrías a 10 mV/s de disoluciones de HCl a distintas concentraciones de ácido.



**Gráfica 7. Influencia de la concentración de HCl a 10 mV/s.**

Los resultados obtenidos son análogos a los obtenidos con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aparece en la voltametría un par de picos de oxidación y reducción reversibles que, al aparecer de la misma manera independientemente del anión presente, puede descartarse que sean debidos a procesos de adsorción/desorción y pueden asignarse a picos correspondientes a reacciones reversibles producidas por grupos funcionales presentes en los electrodos de trabajo y que están favorecidas en medio ácido.

Sin embargo, el área de estos picos los picos no es muy grande en comparación con las áreas de los pares redox que se han discutido anteriormente, lo cuál indica que no son demasiado importantes en cuanto a la posibilidad de alterar el proceso global de carga y descarga de la batería.

Por tanto, a la vista de los resultados podemos determinar que ni los iones potasio, ni los cloruros, ni los sulfatos, ni el medio ácido afectan significativamente los procesos que tienen lugar en la batería de flujo aquí explorada.