

# UCUENCA

## Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

### **Diseño y construcción de un prototipo a escala de laboratorio de una celda electroquímica de flujo redox de vanadio para almacenamiento de energía solar**

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico


#### **Autores:**

Christian Israel López Ullauri

Jhonatan Alexandro Poma Tene


#### **Director:**

Iván Andrés Montero Izquierdo

ORCID:  0000-0001-5366-8029

#### **Co-Director:**

Edisson Andrés Villa Ávila

ORCID:  0000-0002-2766-5913

**Cuenca, Ecuador**

2023-08-29

## Resumen

En Ecuador existen diversos proyectos para la implementación de sistemas de generación de energía renovable, siendo los sistemas fotovoltaicos uno de ellos. Estos sistemas son susceptibles a producciones deficientes debido a que dependen de las condiciones climáticas de la zona en donde estén instaladas. Los sistemas de almacenamiento de energía (ESS) se presentan como una solución a esta problemática, siendo capaces de almacenar la energía cuando existe un exceso de ella y poder suministrar a la red cuando se produce una baja demanda. Las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) son ideales para esta función dado a su fácil manejo, mantenimiento, gran capacidad de almacenamiento, reciclabilidad, bajo impacto ambiental y su largo ciclo de vida útil. En el presente trabajo se diseñó y construyó una celda electroquímica de vanadio a base de acrílico con una capacidad de 200 mL para una solución electrolítica de 0.35 M de vanadio total en 2.24 M de ácido sulfúrico, fieltros de grafito de 26.8 cm<sup>2</sup> como electrodos los cuales se sometieron a previo tratamiento térmico y químico y Nafion® 115 como membrana de intercambio iónico. Esta celda posee una capacidad teórica de almacenamiento de energía de 0.52 Ah. La construcción de esta celda electroquímica se llevó a cabo con el fin de evaluar su factibilidad para su implementación en sistemas de generación de energía fotovoltaicos y su posterior almacenamiento de energía, para ello se operó la celda bajo condiciones de carga simulando suministro de energía mediante paneles solares y mediante carga galvanostática (corriente constante) determinando sus estados de carga máximos, capacidades de carga y las eficiencias coulombicas, de voltaje y energéticas en los dos ciclos de carga-descarga para ambos modos de operación. Los procesos de carga se realizaron en el laboratorio de Micro-Red ubicado en el campus Balzay de la Universidad de Cuenca.

*Palabras clave:* batería de flujo redox de vanadio (VRFB), fieltro de grafito (GF), membrana de Nafion® 115, carga galvanostática, paneles solares



El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Cuenca ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por la propiedad intelectual y los derechos de autor.

**Repositorio Institucional:** <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

### Abstract

In Ecuador, there are various projects for the implementation of renewable energy generation systems, and photovoltaic systems are one of them. These systems are susceptible to poor production due to their dependence on the climatic conditions of the installation zone. Energy storage systems (ESS) present themselves as a solution to this problem, as they can store excess energy and supply the grid during low demand periods. Vanadium Redox Flow Batteries (VRFB) are ideal for this purpose due to their easy handling, maintenance, large storage capacity, recyclability, low environmental impact, and long lifespan. In this study, a vanadium electrochemical cell based on acrylic with a capacity of 200 mL for an electrolytic solution of 0.35 M total vanadium in 2.24 M sulfuric acid, 26.8 cm<sup>2</sup> graphite felts as electrodes, which were subjected to prior thermal and chemical treatment, and Nafion® 115 as an ionic exchange membrane was designed and built. This cell has a theoretical energy storage capacity of 0.52 Ah. The construction of this electrochemical cell was carried out to evaluate its feasibility for implementation in photovoltaic energy generation systems and its subsequent energy storage. The cell was operated under charging conditions, simulating energy supply through solar panels and galvanostatic (constant current) charging, determining its maximum charge states, charge capacities, and coulombic, voltage, and energy efficiencies in the two charge-discharge cycles for both modes of operation. The charging processes were carried out in the Micro-Red laboratory located on the Balzay campus of the Universidad de Cuenca.

*Keywords:* vanadium redox flow battery (VRFB), graphite felt (GF), Nafion® 115 membrane, galvanostatic charging, solar panels



The content of this work corresponds to the right of expression of the authors and does not compromise the institutional thinking of the University of Cuenca, nor does it release its responsibility before third parties. The authors assume responsibility for the intellectual property and copyrights.

**Institutional Repository:** <https://dspace.ucuenca.edu.ec/>

## Índice de contenido

|   |    |
|---|----|
| Resumen .....   | 2  |
| Dedicatoria.....  | 10 |
| Agradecimiento.....   | 12 |
| 1. Introducción .....   | 13 |
| Objetivos.....  | 15 |
| Objetivo General.....   | 15 |
| Objetivos Específico.....   | 15 |
| 2. Contenido Teórico.....   | 16 |
| 2.1 Sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (EESS) .....                              | 16 |
| 2.2 Historia de las baterías de flujo redox.....  | 17 |
| 2.2.1 Comparación entre diferentes sistemas de almacenamiento de energía.....                 | 18 |
| 2.3 Baterías de flujo redox de vanadio (VRFB).....  | 19 |
| 2.3.1 Ventajas y desventajas de los Sistemas de almacenamiento de energía de flujo redox..... | 24 |
| 2.3.2 Importancia del Vanadio en las baterías de flujo redox .....                            | 25 |
| 2.3.3 Contaminación cruzada (crossover).....  | 26 |
| 2.4 Electrolito.....  | 28 |
| 2.5 Electroodos .....   | 29 |
| 2.5.1 Electroodos de fieltro de grafito (GF) .....  | 31 |
| 2.6 Membrana de transporte iónico .....   | 35 |
| 2.6.1 Membranas de Nafion.....  | 40 |
| 2.7 Energía consumida en el Ecuador y porcentaje de energía renovable ofertada.....           | 42 |
| 2.8 Energía Solar .....   | 42 |
| 2.8.1 Célula fotovoltaica.....  | 43 |
| 3. Metodología.....   | 45 |
| 3.1 Perfil de radiación solar .....   | 45 |
| 3.2 Diseño de la celda unitaria de flujo redox de vanadio .....                               | 46 |
| 3.2.1 Área del electrodo.....   | 47 |
| 3.2.2 Diseño de los depósitos .....   | 48 |
| 3.2.3 Diseño de la carcasa de la celda electroquímica.....                                    | 48 |
| 3.3 Selección de materiales para la celda electroquímica.....                                 | 49 |
| 3.3.1 Electrolito .....   | 49 |
| 3.3.2 Membrana.....   | 51 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.3.3 Electroodos .....   | 52  |
| 3.3.4 Carcasa de la celda electroquímica .....  | 55  |
| 3.4 Operación de la celda electroquímica de Flujo redox .....                               | 56  |
| 3.4.1 Producción de especies $V^{5+}$ y $V^{2+}$ .....                                      | 56  |
| 3.4.2 Proceso de carga de la batería. ....  | 58  |
| 3.5 Caracterización de los diferentes estados de oxidación del vanadio.....                 | 59  |
| 3.6 Caracterización de las propiedades electroquímicas. ....                                | 61  |
| 4. Resultados y Discusión.....  | 63  |
| 4.1 Diseño de la celda electroquímica .....   | 63  |
| 4.2 Análisis del Electrodo .....  | 65  |
| 4.3 Análisis de la concentración del electrolito.....                                       | 68  |
| 4.3.1 Especies electrolíticas en UV-Visible .....   | 71  |
| 4.5 Proceso de producción de especies faltantes de vanadio.....                             | 72  |
| 4.6 Curva de polarización de la celda electroquímica .....                                  | 76  |
| 4.7 Operación de la celda electroquímica: Carga (galvanostático y simulado) y descarga..... | 77  |
| 5. Conclusiones y Recomendaciones .....   | 88  |
| 5.1 Conclusiones .....  | 88  |
| 5.2 Recomendaciones.....  | 89  |
| 6. Referencias Bibliográficas.....  | 90  |
| Anexos.....   | 104 |

## Índice de ilustraciones

|   |    |
|---|----|
| Ilustración 1: Esquema típico de una batería de flujo redox de vanadio durante los procesos de carga y descarga. Fuente: Arribas et al. 2016.....                         | 19 |
| Ilustración 2: Ejemplo de una pila o stack de flujo redox de vanadio. Fuente: Ghirlanda, 2018.....  | 21 |
| Ilustración 3: Stack simple de una VRFB. Fuente: J. Kim & Park, 2019. ....  | 21 |
| Ilustración 4: Coloración del vanadio en sus diferentes estados de oxidación. Fuente: Ghirlanda 2018. ....  | 22 |
| Ilustración 5: Cambios en la concentración de los iones de vanadio durante el proceso de autodescarga en las semiceldas positiva y negativa. Fuente: Sun et al. 2010..... | 28 |
| Ilustración 6: Diferentes aplicaciones del fieltro de grafito (GF) como electrodo a lo largo de su desarrollo. Fuente: Castañeda et al., 2017. ....                       | 32 |
| Ilustración 7: Producción del fieltro de grafito (GF) a partir del poliacrilonitrilo (PAN) Fuente: Castañeda et al., 2017. ....   | 32 |
| Ilustración 8: Mecanismo de funcionamiento de las membranas de intercambio aniónico (AEM). Fuente: Tempelman et al., 2020.....  | 39 |
| Ilustración 9: Mecanismo de funcionamiento de las membranas anfotéricas de intercambio iónico (AIEM). Fuente: Tempelman et al., 2020. ....                                | 39 |
| Ilustración 10: Concentración de $VO^{2+}$ en la solución de sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ) con las diferentes membranas de Nafion. Fuente: Jiang et al., 2016. ....    | 41 |
| Ilustración 11: Celda fotovoltaica. Fuente: Sampaio & González 2017.....  | 44 |
| Ilustración 12: Perfil de radiación solar de la ciudad de Cuenca de 28 a 30 de junio de 2022. Fuente: Autores.....  | 45 |
| Ilustración 13: Área de interfase aire- electrolito. Fuente: (Ngamsai & Arpornwichanop, 2014). ....   | 48 |
| Ilustración 14: a) Carcasa de la batería de flujo redox diseñado por Mora Mera, C. A. (2016). b) Diseño de la batería de Colt et al., (2010).....                         | 49 |
| Ilustración 15: a) Curva de valoración potenciométrica de 100 mL de ácido sulfúrico con NaOH como valorante. b) Método de la primera derivada. Fuente: Autores.....       | 50 |
| Ilustración 16: Electrodo de Filtro de grafito. Fuente: Autores. ....   | 52 |
| Ilustración 17: Tratamiento térmico de electrodos FG. Fuente: Autores. ....   | 53 |
| Ilustración 18: Programación de rampa de temperatura. Fuente: Autores.....  | 54 |
| Ilustración 19: Tratamiento químico de FG. Fuente: Autores.....   | 54 |
| Ilustración 20: Material de la carcasa de la celda electroquímica. Fuente: Autores. ....  | 55 |
| Ilustración 21: Producción de especies faltantes. a) Primer electrolisis b) Segundo electrolisis. Fuente: Autores. ....   | 57 |

|  |    |
|--|----|
| Ilustración 22: Producción de especies con volúmenes diferente. Fuente: Autores.....   | 57 |
| Ilustración 23: Producción de especies de vanadio. Fuente: Autores.....  | 58 |
| Ilustración 24: Esquema del circuito para el proceso de carga y descarga de la celda electroquímica. Fuente: Autores.....  | 59 |
| Ilustración 25: Espectro UV/vis de $V^{+3}$ a diferentes concentraciones. Fuente: Patiño Cantero, 2020. ....   | 60 |
| Ilustración 26: OCV teórico usando la ecuación de Nernst como función del SOC. Fuente: Autores. ....   | 62 |
| Ilustración 27: Plano de la vista frontal de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio a escala de laboratorio. Fuente: Autores. ....  | 63 |
| Ilustración 28: Componentes y prototipo de la celda electroquímico a escala de laboratorio. Fuente: Autores.....   | 64 |
| Ilustración 29: Ensamble y montaje de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio. Fuente: Autores. ....   | 64 |
| Ilustración 30: Degradación de los electrodos de fieltro de grafito. De arriba hacia abajo electrodos positivos y negativos. Fuente: Autores.....  | 66 |
| Ilustración 31: Formación de burbujas en la superficie de los electrodos. a) Electrodo positivo y b) Electrodo negativo. Fuente: Autores. ....   | 68 |
| Ilustración 32: Conductividad protónica de la membrana en función de la concentración de ácido sulfúrico. Fuente: Tang et al., 2013.....   | 70 |
| Ilustración 33: Muestras de las especies de vanadio $V^{+4}$ , $V^{+5}$ , $V^{+3}$ , $V^{+2}$ . Fuente: Autores.....   | 71 |
| Ilustración 34: Espectros de UV-vis de las cuatro especies de vanadio en el medio electrolítico con sus respectivos estados de oxidación: Curva morada $V(II)$ , curva verde $V(III)$ , curva azul $V(IV)$ y curva amarilla $V(V)$ . Fuente: Autores. .... | 72 |
| Ilustración 35: Etapas de proceso de producción de especies de vanadio. Fuente: Autores. ....  | 73 |
| Ilustración 36: Curvas de Voltaje de la celda. a) Voltaje de Circuito Abierto vs. tiempo b) Voltaje de circuito cerrado vs. tiempo. Fuente: Autores.....   | 74 |
| Ilustración 37: Curva de densidad de corriente de alimentación. a) densidad de corriente vs. tiempo. b) CCV vs. densidad de corriente. Fuente: Autores. ....   | 75 |
| Ilustración 38: Estado de Carga de la celda electroquímica en la producción de especies. Fuente: Autores. ....   | 76 |
| Ilustración 39: Curva de polarización de la celda electroquímica (50% de SOC). Fuente: Autores. ....   | 77 |
| Ilustración 40: Perfiles de corrientes aplicados en los dos ciclos de carga de modo galvanostático y carga modo simulando la radiación solar. Fuente: Autores.....   | 79 |

Ilustración 41: Cambios de Voltaje de celda a circuito cerrado y voltaje a circuito abierto mediante. a) carga galvanostática b) carga Simulada. Fuente: Autores. .... 80

Ilustración 42: Segundo ciclo de carga de la celda modo galvanostático. a) Estado inicial de carga. b) Estado final de carga. Fuente: Autores..... 81

Ilustración 43: Tiempos de carga y descarga de la operación de la celda electroquímica. Fuente: Autores. .... 82

Ilustración 44: Cambio de la capacidad de carga en los ciclos de operación de la batería. Fuente: Autores. .... 82



## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1: Características de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía. Impacto ambiental, reciclabilidad y mantenimiento en escala de 1 a 5. Impacto ambiental y Mantenimiento 1=alto, 2=medio, 3=bajo, 4=muy bajo, 5=No. Reciclabilidad 1=pobre, 5=excelente. Fuente: Chatzivasileiadi et al., 2013..... | 20 |
| Tabla 2: Resistencia química del fieltro de grafito frente a diferentes compuestos químicos. A=alta, B=media, C=baja. Fuente: Castañeda et al., 2017.....  | 34 |
| Tabla 3: Fieltrro de grafito utilizado como electrodo en diferentes sistemas de almacenamiento de flujo redox (RFB), x=Información no dada. Fuente: Castañeda et al., 2017.....  | 35 |
| Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas de las membranas de Nafion. Fuente: Jiang et al., 2016.....  | 41 |
| Tabla 5: Especificaciones para el diseño de la celda electroquímica. ....  | 46 |
| Tabla 6: Propiedades de la membrana Nafion 115. Fuente: Fuel Cell Store. ....  | 51 |
| Tabla 7: Parámetros utilizados en la ecuación de Nernst para la determinación del estado de carga (SOC). Fuente: Li et al., 2018. ....   | 62 |
| Tabla 8: Porcentaje de pérdida de volumen en cada semicelda. Fuentes: Autores.....   | 84 |
| Tabla 9: Estados de carga (SOC) obtenidos. Fuente: Autores. ....   | 85 |
| Tabla 10: Eficiencias de la celda obtenida en los diferentes modos de carga. Eficiencia coulombica ( $\eta_c$ ), eficiencia de voltaje ( $\eta_v$ ) y eficiencia eléctrica ( $\eta_E$ ). Fuente: Autores. ....   | 87 |

**Dedicatoria**

*“Confía en Dios con todo tu corazón, y no te apoyes en tu propio entendimiento. Reconócelo en todos tus caminos, y él enderezará tus sendas”*

Proverbios 3:5, 6.

En primer lugar, quiero dedicar este trabajo a Dios quien me ha guiado e iluminado a lo largo de mi carrera estudiantil. A mis padres Jaime Walter López López y Diana del Rocío Ullauri Zambrano quienes siempre estuvieron apoyándome en cada momento, y nunca dejaron de creer en mí a pesar de las dificultades que se presentaron a lo largo de este camino motivo por el cual me siento orgulloso y agradecido de ser su hijo. A mi hija Dianita, que para ella es todas las metas que logre cumplir. A mi tío Homero López quien me ha ayudado desde el inicio de mi carrera universitaria. A mis abuelos Victoria López, Mélida Zambrano y Sucre Ullauri quienes me brindaron su cariño y su sabiduría los cuales me ayudaron a seguir adelante. A mis hermanos Josué y Jordyn, tíos y amigos que me brindaron sus consejos y me han acompañado durante todo este proceso.

***Christian López***

## Dedicatoria

A mis padres, María Tene y Manuel Poma quienes han sido mi apoyo y sustento a lo largo de este proceso que, con su amor incondicional, paciencia y consejo me ayudaron a cumplir esta meta.

A mis hermanos y hermana que siempre estuvieron pendiente y brindaron su apoyo incondicional durante este proceso.

***Jhonatan Poma***

## Agradecimiento

A Dios quien nos dio salud y vida durante el desarrollo de este trabajo de titulación y durante nuestra carrera universitaria.

A los docentes de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad de Cuenca que nos han acompañado durante estos años de formación académica.

A nuestro tutor de tesis el Ing. Andrés Montero Izquierdo, quien nos brindó su tiempo, guía y paciencia a lo largo del desarrollo de este proyecto de tesis de grado.

A la Universidad de Cuenca por facilitar el acceso a las instalaciones del Laboratorio de Micro-Red del Centro Científico, Tecnológico y de Investigación Balzay (CCTI-B), por permitir hacer uso de sus equipos y por autorizar la provisión de soporte técnico por parte de su personal para la realización de los experimentos descritos en este trabajo de titulación.

Al Ing. Jaime Cuenca, por facilitarnos el uso de las instalaciones y equipos requeridos del Laboratorio de Suelos durante la fase de experimentación.

A la Dra. María Elena Cazar e Ing. Mónica Abril por brindarnos su tiempo para ejecución de análisis y tratamientos necesarios para el desarrollo de este trabajo.

A nuestros compañeros, con quienes hemos establecido buenas amistades y pudimos compartir bellos momentos a lo largo de nuestra carrera universitaria.

## 1. Introducción

En la actualidad, el uso de la energía en los distintos sectores de la sociedad junto al desarrollo financiero son impulsores a largo plazo del crecimiento económico en los países (Pradhan et al, 2018). De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía, el consumo mundial de energía prácticamente se duplicó en el periodo 1973-2018, alcanzando un valor de 9938 Mtep para el año 2018 (International Energy Agency 2020). Si se considera el consumo únicamente de electricidad, el sector industrial y residencial se llevan el mayor consumo por sectores, con un porcentaje combinado del 48% respecto al resto de sectores a nivel mundial (1919 Mtep) (International Energy Agency 2020).

En el Ecuador, la cobertura anual de energía eléctrica incrementó 4 puntos, pasando de un 93% a un 97% en un periodo de 10 años a partir del 2007 (Agencia de Regulación y Control de Electricidad, 2020). El 3% restante de usuarios, faltos de cobertura de servicio eléctrico, depende de los combustibles fósiles para el aprovechamiento de energía, siendo la región de la Amazonia una de las principales afectadas de la ausencia de redes eléctricas. Aún dada la capacidad del país para poder exportar la energía eléctrica a países como Perú y Colombia, uno de los principales problemas son los costos y las implicaciones ambientales que involucran el incrementar la red eléctrica en el país. De acuerdo con el Balance Nacional de Energía del 2021, se tiene que las energías renovables proporcionan una producción total de energía eléctrica de un 80.10% en el país, siendo la energía hidráulica la fuente de energía que más aporta con un 78.52%. El margen cubierto por las otras fuentes de energías renovables (Fotovoltaico, eólico y biogas) todavía es muy pequeño en el país (menos del 2%), principalmente porque este tipo de energía no tiene medios de almacenamiento y por tanto su consumo es instantáneo (Instituto de Investigación Geológico y Energético, 2022).

La gran demanda de energía que requiere la sociedad moderna y que en gran medida depende del gas natural, petróleo y el carbón, que son recursos naturales no renovables y, que además causan graves impactos en el medio ambiente debido a sus emisiones de gas de efecto invernadero, lo que ha contribuido al cambio climático global. Por ende, muchos países con la idea de minimizar esos efectos han puesto su atención y están realizando inversiones para la implementación de energía renovables, y el Ecuador es uno de los países que en los últimos años ha invertido en la construcción de hidroeléctricas, cuatro centrales eólicas dos de ellas ubicadas en las islas Galápagos en Baltra y San Cristóbal y las otras dos en la provincia de Loja en Villonaco y en Minas de Huascachaca, las cuatro poseen una potencia efectiva de 71.15 MW. Además, existen 34 centrales fotovoltaicas con una potencia efectiva de 26.74 MW (Ministerio de Energía y Minas, 2021). Según un informe del Ministerio

de Electricidad y Energía Renovables el 47% de la capacidad energética total corresponde a fuentes de energía renovable.

La generación de energía renovable contribuye a la sostenibilidad energética, pero presenta limitaciones en cuanto a la continuidad en la disponibilidad de energía ya que estos dependen de factores climáticos (Gouveia et al., 2020). Los sistemas de almacenamiento de energía ofrecen soluciones ante la existencia de un déficit de abastecimiento de energía, siendo capaces de almacenar la energía eléctrica cuando existe un exceso de ella y poder suministrar a la red ayudando a reducir el desequilibrio que existe entre la oferta y la demanda (Lee et al., 2020).

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (EESS) pueden ayudar a reducir costos en la distribución y consumo de energía. Entre estos sistemas se encuentran las baterías a base de óxido reducción que son muy importantes y que se están convirtiendo en soluciones claves para integrar de forma eficaz una gran proporción de energías renovables solares y eólicas en los sistemas de energía autónomos (Guerrero Segarra, L., 2019; Twidell, J. & Weir, T., 2015). La "batería de flujo redox de vanadio" es un buen candidato para almacenar de manera eficiente la energía, debido a las diversas ventajas amplias, como el ciclo de vida prolongado, la eficiencia y la capacidad de energía ilimitada, entre otros (Alphonse & Elden, 2021).

En la actualidad se vienen realizando investigaciones sobre el almacenamiento de energía a base de baterías de flujo redox en Ecuador. En el año 2018, la Universidad Técnica de Cotopaxi realizó un análisis sobre los sistemas de almacenamiento de flujo redox para mejorar la eficiencia eléctrica en el país (Lema Osorio, 2018). En 2019 se llevó a cabo una investigación sobre un caso de estudio acerca de los sistemas de almacenamiento de energía aplicados a las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB), dicho estudio se realizó en la Universidad de Cuenca en la carrera de Ingeniería Eléctrica (Guerrero Segarra, 2019), y un artículo científico reciente en donde se estudia la incorporación de los sistemas de almacenamiento aprovechando la energía turbinable de centrales hidroeléctricas empleando una batería de flujo redox de vanadio (VRFB) como una opción para el almacenamiento de energía (Posso Rivera et al., 2022). Este estudio se realizó en el laboratorio de Micro-Red ubicado en el campus Balzay de la Universidad de Cuenca. Por lo cual esta investigación marca un inicio en el área investigativa en la Universidad de Cuenca para comprender el funcionamiento electroquímico de las baterías redox de vanadio, mediante la construcción de una celda a escala.

## Objetivos

### Objetivo General.

Construir un prototipo a escala de laboratorio de una celda electroquímica de flujo de vanadio para el almacenamiento de energía.

### Objetivos Específico.

- Diseñar y construir un prototipo a escala de laboratorio de una celda electroquímica de flujo redox de vanadio para el almacenamiento de energía.
- Caracterizar las propiedades electroquímicas de la celda unitaria de flujo redox de vanadio.
- Evaluar el rendimiento de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio para el almacenamiento de electricidad producida en paneles solares fotovoltaicos.

## 2. Contenido Teórico

### 2.1 Sistemas de almacenamiento de energía eléctrica (EESS)

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica son aquellos que tienen la capacidad de reservar o almacenar energía mientras existe un exceso de esta, pudiendo suministrar la energía almacenada a la red eléctrica cuando existe una baja demanda. Estos sistemas de almacenamiento pueden facilitar la reducción de costos tanto de producción, distribución y consumo de energía eléctrica. En los sistemas de generación de energía renovables como los sistemas fotovoltaicos y eólicos pueden ser una gran adición en estos sistemas dado que la producción de energía en estos suele ser intermitente dependiendo de las condiciones climáticas en donde se encuentren. Además de poder aplicarse en sistemas fotovoltaicos y eólicos, los sistemas de almacenamiento de energía pueden utilizarse en vehículos, dispositivos portátiles y sistemas energéticos estacionarios (Alotto et al., 2014; H. Chen et al., 2009).

Existen diferentes tipos de sistemas de almacenamiento de energía que han sido desarrollados desde la creación de la batería de plomo-ácido durante el siglo XX. Por lo general los ESS que se basan en tecnologías eléctricas (supercapacitores) y los que se basan en la ingeniería mecánica (aire comprimido, centrales hidroeléctricas) tienen la característica de ofrecer ciclos de operación amplios, la mayoría siendo mayores a 20 años de vida útil, siendo la tecnología de supercapacitores capaz de ofrecer tiempos de vida útil entre 500 a 5000 años. Por otro lado, las tecnologías a base de procesos químicos como lo son las baterías convencionales, pilas de combustible y las baterías de flujo redox no poseen tiempos muy prolongados de vida útil debido al deterioro químico que se da durante su operación. Sin embargo, los ESS a base de procesos electroquímicos pueden alcanzar una vida útil de hasta 20 años, oscilando entre 5 a 15 años, y a pesar de no poseer tiempos de vida útil amplios, estas poseen una gran capacidad de almacenamiento y gran tiempo respuesta ante la demanda de energía. Entre las diversas tecnologías de sistemas de almacenamiento que actualmente están en constante investigación y uso se tiene: Supercapacitores electroquímicos de doble capa (EDLC), Batería de inercia, Aire comprimido (CAES), Baterías de plomo-ácido, Baterías de litio, Baterías de níquel-cadmio, Batería de níquel-hidruro metálico, Almacenamiento de hidrógeno, Baterías de flujo redox, etc. (Alotto et al., 2014; Chatzivasileiadi et al., 2013; H. Chen et al., 2009).



## 2.2 Historia de las baterías de flujo redox

El inicio de las investigaciones de las baterías de flujo redox comenzó por la década de los años 70 con la creación de la batería de Hierro-Cromo (Fe-Cr) desarrollada por la NASA para implementarlas en sistemas fotovoltaicos (paneles solares). Dicha batería funcionaba con dos soluciones electrolíticas: el compuesto positivo se trataba de una solución acuosa de par redox férrico-ferroso ( $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ ) mientras que el compuesto negativo era una solución de par redox crómico-cromo acidificada con ácido clorhídrico (Cunha et al., 2015b; Ponce De León et al., 2006).

Luego se desarrolló la batería de polisulfuro/bromuro (PSB) en 1984 por Remick. Dicha tecnología no se considera en sí como una batería redox en el sentido de la palabra dado que la solución electrolítica es neutra. El sistema PSB utiliza una membrana de intercambio catiónico que separa la solución neutra en dos para cada compartimiento de la batería, permitiendo el paso de los iones manteniéndose la electroneutralidad (Cunha et al., 2015b; Scamman et al., 2009).

La batería de zinc-bromo (ZBB) es considerada como un sistema híbrido porque no almacena todo el material activo únicamente en forma líquida o gaseosa. Durante el proceso de carga el zinc se encuentra en estado sólido, mientras en la descarga este se encuentra en estado líquido. El bromuro de zinc ( $\text{ZnBr}_2$ ) se involucra como solución electrolítica, con la diferencia que la concentración del bromo elemental difiere en una de las semiceldas, ambas semiceldas deberán tener la misma concentración de iones bromuro y de zinc en cada momento de la operación de la batería en los ciclos de carga y descarga, por ello se emplea una membrana de intercambio iónico que permite el paso de los iones de zinc y bromuro e impida el de los iones de bromo o polibromo. Como alternativa más económica a las membranas de intercambio iónico, se suelen utilizar membranas microporosas no selectivas. Comparadas con otras celdas, las baterías de zinc-bromo poseen alta densidad de corriente, voltaje y son de bajo costo (Cunha et al., 2015b; Mears et al., 2003).

Las baterías de cerio-zinc (ZCB) son baterías de flujo redox del tipo no acuosa dado que emplean ácido metanosulfónico. Dicho ácido se emplea como solvente en ambas soluciones electrolíticas de esta batería ya que tiene una conductividad comparable al ácido clorhídrico, con menor corrosión y más estable en comparación con el ácido sulfúrico. Esta tecnología está en una etapa temprana de desarrollo con pequeños retos que superar, como lo son la baja solubilidad del cerio en el ácido metanosulfónico, ineficiencia del cerio en los procesos de descarga tempranos y el incremento de la acidez del electrolito negativo y la

electrodeposición generada por la generación de protones de zinc (P. K. Leung et al., 2011; Xie et al., 2013).

También se han desarrollado baterías de Cobre-Óxido plúmbico ( $\text{Cu-PbO}_2$ ), Cadmio-cloranil, batería de flujo simple de zinc-polianilina, batería de litio redox, celda de litio semisólido (Pan et al., 2008). Además, existen las baterías basadas en Vanadio que pueden ser de dos tipos: el sistema de vanadio en su totalidad (VRB o tecnología G1) desarrollada en el año 1978, y los sistemas de bromuro de vanadio (G2) que es el más reciente, propuesta en el 2001 en la Universidad de Nueva Gales del Sur. Las baterías G1 funcionan mediante un par electroquímico en la cual se originan dos reacciones diferentes de los iones de vanadio en una solución ácida diluida, esto se puede lograr gracias a que el vanadio es un elemento estable en sus diferentes estados de oxidación ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ). En el caso de las baterías G2, estas funcionan mediante una solución de bromuro de vanadio en ambas semiceldas, los iones de bromuro por lo general se oxidan en el electrodo positivo durante el proceso de carga (Cunha et al., 2015b).

### 2.2.1 Comparación entre diferentes sistemas de almacenamiento de energía

En la Tabla 1 se puede observar una comparación entre los distintos sistemas de almacenamientos de energía. El sistema de almacenamiento mediante hidrógeno posee excelentes características en lo que corresponde a los tiempos de carga y descarga e inversión energética, pero al observar en el apartado de mantenimiento, impacto ambiental y reciclabilidad, este tipo de sistema requiere alto mantenimiento, tiene un impacto ambiental medio y su reciclabilidad es media; esto quiere decir que los materiales que componen este sistema de almacenamiento pueden ser reutilizados para ensamblar otro dispositivo, y el impacto ambiental que puede causar este sistema es bajo (Chatzivasileiadi et al., 2013).

Al realizar una comparación entre los 3 sistemas de almacenamiento basadas en baterías de flujo, es decir, Zn-Br, Zn-aire y VRFB, se concluye que los sistemas basados en Vanadio requieren menor tiempo para recargarse; mientras que el tiempo de descarga suele ser un poco más bajo que el de carga; comparándolo con el sistema de Zn-Aire, las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) presentan mejores rendimientos en los ciclos de operación. Los sistemas de Vanadio presentan mayores costes de inversión energética entre los 3 sistemas basados en baterías de flujo. La reciclabilidad de este sistema es excelente y con un impacto ambiental y una necesidad de mantenimiento bajos (Chatzivasileiadi et al., 2013). Los sistemas de almacenamiento basados en baterías de flujo redox poseen tiempos de respuesta altos y costos de capital bajos con respecto a otros sistemas de almacenamiento (Skylas-Kazacos et al., 2011). Los costos de operación para un sistema de vanadio se estiman que

está alrededor de 40\$ kW/año, asumiendo que la membrana junto con el electrodo sean reemplazados en un periodo de 10 años (Viswanathan et al., 2014).

### 2.3 Baterías de flujo redox de vanadio (VRFB)

Las baterías de flujo redox son dispositivos que tienen la capacidad mediante una reacción de oxidorreducción que convierte la energía química generada en ella en energía eléctrica y viceversa. Estos equipos tienen como principal característica la separación entre energía y potencia. La energía del sistema se almacena a lo largo del volumen del electrolito y su cantidad se puede expresar en kWh, incluso en MWh esto en función del tamaño de los tanques de almacenamiento (Ilustración 1). Mientras que la potencia se basa en el tamaño del stack (Ilustración 2 e Ilustración 3) de las celdas electroquímicas, es decir la cantidad de estas como su superficie, mientras mayor sea el stack mayor es la potencia (Ghirlanda, 2018; Merillas Fernández, 2019).

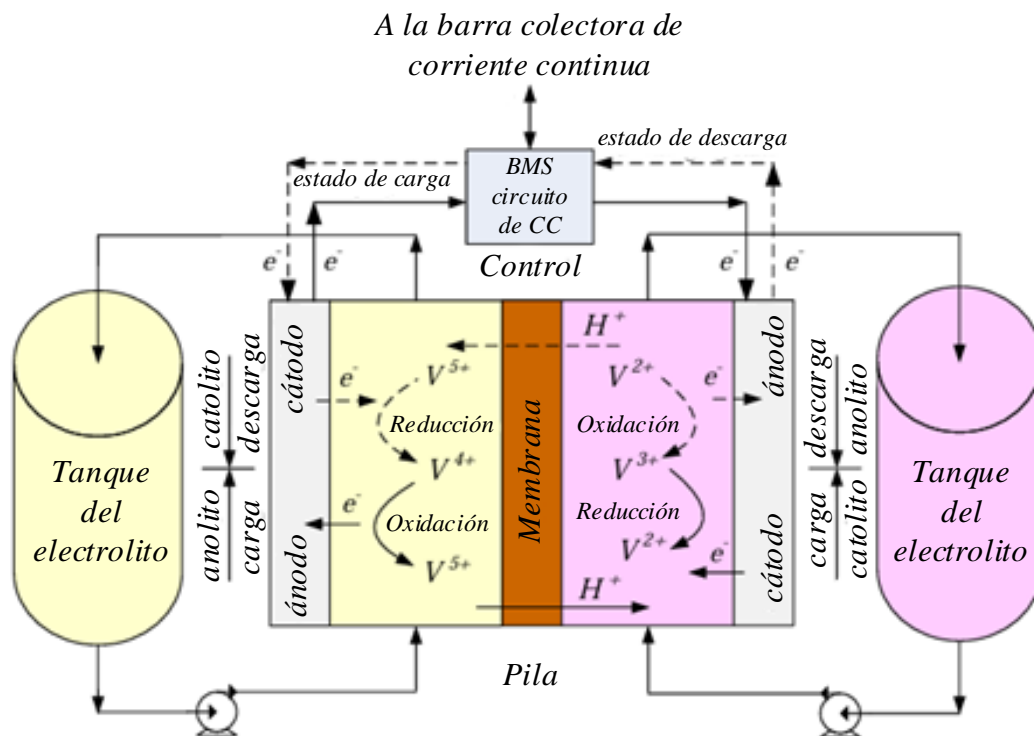
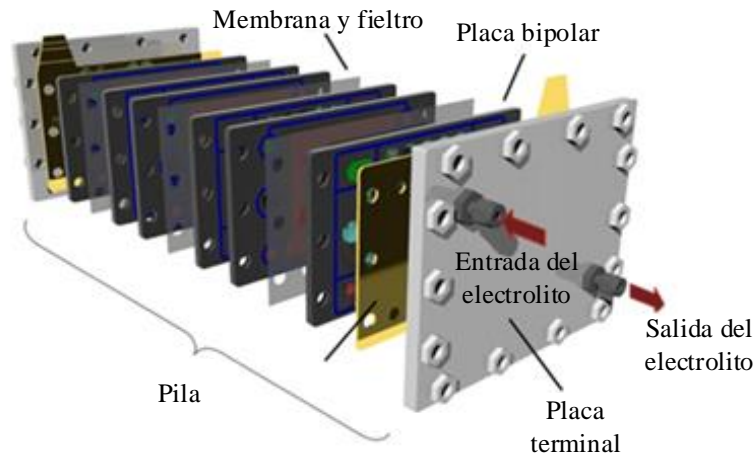


Ilustración 1: Esquema típico de una batería de flujo redox de vanadio durante los procesos de carga y descarga. Fuente: Arribas et al. 2016.

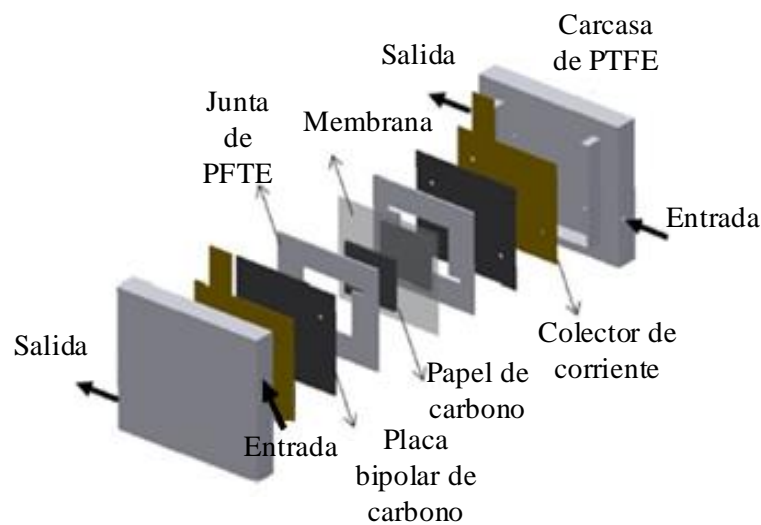
Tabla 1: Características de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía. Impacto ambiental, reciclabilidad y mantenimiento en escala de 1 a 5. Impacto ambiental y Mantenimiento 1=alto, 2=medio, 3=bajo, 4=muy bajo, 5=No. Reciclabilidad 1=pobre, 5=excelente. Fuente: Chatzivasileiadi et al., 2013.

| Sistema de Almacenamiento | Tiempo de Descarga | Tiempo de recarga | Años  | Autodescarga (%/día) | Inversión coste energético (€/kW) | Uso comercial | Madurez técnica | Impacto ambiental | Reciclabilidad | Mantenimiento |
|---------------------------|--------------------|-------------------|-------|----------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------|---------------|
| Hidrógeno                 | s-días             | Instantáneo       | 5-10  | 0.5-2                | 1-15                              | 2010          | Temprana        | 3                 | 2.5            | 1             |
| Supercapacitor            | ms-1h              | s-min             | 20    | 2-40                 | 300-4000                          | 1980          | Media           | 1                 | N/A            | 3             |
| Pb-ácido                  | s-3h               | 8h-16h            | 3-15  | 0.1-0.3              | 50-300                            | 1870          | Madura          | 2                 | 5              | 3             |
| Ión de Litio              | min-h              | min-h             | 8-15  | 0.1-0.3              | 200-1800                          | 1991          | Madura          | 4                 | 4              | 5             |
| Zn-Br                     | s-10h              | 3h-4h             | 5-10  | 0-1                  | 100-700                           | 2009          | Media           | 3                 | 5              | 1             |
| Zn-aire                   | 6h                 | N/A               | 30    | N/A                  | 126                               | 2013/14       | Temprana        | 3                 | 3              | 3             |
| VRFB                      | s-10h              | Min               | 10-20 | 0-10                 | 100-1000                          | 1998          | Media           | 3                 | 5              | 3             |



*Ilustración 2: Ejemplo de una pila o stack de flujo redox de vanadio. Fuente: Ghirlanda, 2018.*

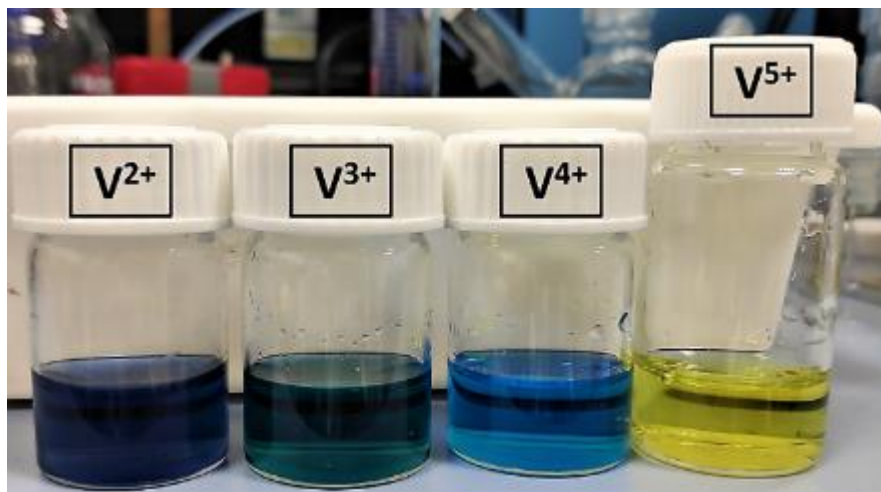
El primer prototipo de una batería de flujo redox de vanadio fue desarrollada por Maria Skyllas-Kazacos en conjunto con sus colaboradores en 1984 en la Universidad de Nueva Gales del Sur (UNSW). En términos generales esta batería consiste en dos semiceldas que contienen un mismo electrolito con distinta valencia o estado de oxidación, estas semiceldas están separadas por una membrana de intercambio de iones como se puede observar en la Ilustración 1 (Ghirlanda, 2018; Hosseiny & Wessling, 2011).



*Ilustración 3: Stack simple de una VRFB. Fuente: J. Kim & Park, 2019.*

Las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) frente a otras tecnologías de almacenamiento de flujo redox, son las mejores situadas para el almacenamiento de energía gracias a su coste, ausencia de componentes tóxicos y su simplicidad. Además, el empleo del vanadio como electrolito reduce en parte la contaminación por “crossover”, lo que permite incrementar la vida útil de la batería porque el electrolito de vanadio se puede emplear tanto como anolito y catolito dado a que este emplea sus cuatro estados de oxidación para ambas polaridades de la celda (Merillas Fernández, 2019).

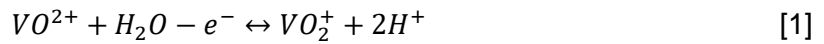
En cada una de las semiceldas de la batería se encuentra dos especies de vanadio, el anolito que se encuentra en la semicelda negativa y que es una solución que posee las especies de  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$ , mientras que el catolito que está en la semicelda positiva es una solución que contiene  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  pero estas se encuentran en forma de  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$ , respectivamente. Estas cuatro especies poseen un color característico que determina en que valencia se encuentra el electrolito de vanadio como se observa en la Ilustración 4 los colores morado, verde, azul y amarillo para las especies  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$  y  $V^{5+}$  respectivamente. Estas soluciones se encuentran diluidas en ácido sulfúrico formando una solución acuosa y están separadas por una membrana de intercambio de iones, pudiendo esta membrana ser del tipo catiónica, aniónica o anfótera (Hosseiny & Wessling, 2011; Merillas Fernández, 2019; Patiño Cantero, 2020).



*Ilustración 4: Coloración del vanadio en sus diferentes estados de oxidación. Fuente: Ghirlanda 2018.*

Las siguientes ecuaciones tiene lugar en las semiceldas de la batería:

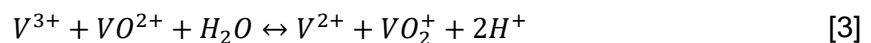
Semicelda positiva:



Semicelda negativa:



Reacción global:



La Ecuación 1 y la Ecuación 2 corresponden a las reacciones químicas que se producen en las semiceldas durante el proceso de carga y descarga de la batería. Durante el proceso de descarga en el ánodo se produce la reacción de oxidación en el que el ion de vanadio  $V^{2+}$  se oxida a  $V^{3+}$  liberando un electrón. Mientras que en el cátodo se desarrolla la reacción de reducción en la cual los iones pentavalentes de vanadio en forma de  $VO_2^+$  se reducen en iones tetravalentes de vanadio en forma de  $VO^{2+}$ . En el proceso de carga ocurre la reacción inversa en los dos electrodos, siendo la reducción en el ánodo y la oxidación en el cátodo (Ghirlanda, 2018; Patiño Cantero, 2020).

En la Ilustración 1 se puede observar el esquema general de las baterías de flujo redox de vanadio y cómo se produce los procesos de carga y descarga en la batería. En el transcurso del proceso de carga de la batería (Ecuación 1), en el cátodo se producen dos moles de protones ( $H^+$ ) los cuales se transfieren de la semicelda positiva hacia la semicelda negativa ocasionando que se genere la electronegatividad en el sistema, además de que permite que ocurra el paso de la corriente eléctrica de un electrodo a otro por medio del electrolito. Es muy importante el uso de una membrana de intercambio catiónico debido a que en ella ocurre la migración de los protones de un electrodo hacia otro (Ghirlanda, 2018; Patiño Cantero, 2020).

Del mismo modo, durante la descarga de la batería se genera un flujo de electrones que migran desde el ánodo hacia el cátodo, a través de un circuito externo, esto se produce gracias a que la energía química almacenada en la batería se transforma en energía eléctrica, como se puede observar en la Ecuación 1 y Ecuación 2, obteniendo la reacción global del sistema como se muestra en la Ecuación 3 (Ghirlanda, 2018; Patiño Cantero, 2020).

### 2.3.1 Ventajas y desventajas de los Sistemas de almacenamiento de energía de flujo redox

#### Ventajas

Las baterías de flujo redox poseen la cualidad de separar la conversión de energía de la capacidad de almacenamiento de energía, lo que permite que el sistema posea capacidades teóricas ilimitadas mediante el uso de tanques de almacenamientos más grandes. Al ser de flujo redox las reacciones de óxido-reducción, estas son de carácter reversible lo que da la cualidad especial a este sistema de convertir la energía química en eléctrica y viceversa. Esto resulta en la obtención de largos ciclos de vida útil por la característica del electrolito de cambiar de valencia fácilmente sin necesidad de consumir otros iones metálicos (Alotto et al., 2014; P. Leung et al., 2012; Skyllas-Kazacos et al., 2011; Vanýsek & Novák, 2017).

El electrolito es de fácil manipulación y almacenamiento debido a que se encuentra en estado líquido a diferencia de algunos sistemas que ocupan gases como los sistemas de almacenamiento de hidrógeno que su almacenamiento y manipulación resulta muy complicado. Debido a esto, los depósitos que se emplean para el almacenamiento de los electrolitos líquidos son más baratos y seguros solo siendo necesario la implementación de una bomba para conducir el electrolito desde el depósito hacia la batería y viceversa (Alotto et al., 2014; Vanýsek & Novák, 2017; Weber et al., 2011).

Poseen facilidad del control de la temperatura mediante modificación del flujo del electrolito ayudando a la celda a trabajar en condiciones óptimas al máximo de eficiencia. El estado de carga (State of Charge-SOC) puede ser controlado fácilmente mediante la manipulación del voltaje de la celda mientras pequeñas descargas son viables sin afectar a la morfología de la celda. Los sistemas de flujo redox poseen tiempos de respuesta muy altos que les permite mejorar la calidad de energía eléctrica almacenada ayudando a los servicios de distribución de energía permitiéndoles reducir costos de instalación (Alotto et al., 2014; Chatzivasileiadi et al., 2013; König, 2017; Skyllas-Kazacos et al., 2011).

El electrolito puede recuperar su capacidad de almacenamiento de energía mediante la mezcla del anolito y catolito, alargando el ciclo de vida del sistema y facilitando su mantenimiento (Alotto et al., 2014; König, 2017; P. Leung et al., 2012; Skyllas-Kazacos et al., 2011).



## Desventajas

La densidad de energía de las baterías de flujo redox son bajas a comparación de otras tecnologías, por lo que actualmente no serían aptas para aplicaciones portables. Dado que las áreas activas de la celda y las membranas son grandes, genera que el dimensionamiento de la batería sea mayor. Esto provoca una disminución de la densidad de corriente y la corriente nominal con respecto a los valores teóricos máximos, causado por los gradientes transversales generados en el electrolito cuando las especies electroquímicas se dirigen a los sitios activos (Alotto et al., 2014).

Debido a que los electrolitos son elementos conductores, estos pueden generar corrientes derivadas. Estas corrientes se presentan en los canales de flujo en donde el electrolito recorre desde los reservorios a las semiceldas causando pérdidas adicionales que afectan a la eficiencia eléctrica de la batería (Alotto et al., 2014).

Los electrolitos necesitan un cuidadoso control de la temperatura para evitar la precipitación de la solución electrolítica, estas deben estar por encima de los 15°C y por debajo de los 35°C. Para ello se requiere sistemas específicos para dicho control (Alotto et al., 2014).

### 2.3.2 Importancia del Vanadio en las baterías de flujo redox

El uso del vanadio como electrolito principal genera muchos beneficios frente a otras tecnologías de flujo redox, uno de ellos es su capacidad de regeneración debido a la difusión de los iones de vanadio a través de la membrana. La capacidad de almacenamiento de energía del electrolito se soluciona con una mezcla de los electrolitos de ambas semiceldas, recuperando así su capacidad de almacenamiento de energía. Esto se logra empleando un electrolito que es de la misma naturaleza química (pares redox del mismo elemento) para ambas semiceldas. Además, el vanadio como electrolito ayuda que la capacidad de almacenamiento de la batería no se reduzca significativamente incrementando la vida útil del sistema alrededor de 20 años, pero subsecuentemente, aunque es reducida, la contaminación del electrolito por difusión de sus especies electrolíticas a través de la membrana reduce la eficiencia eléctrica al aumentar los ciclos de operación. De lo contrario, cuando se emplea un electrolito que contiene un par redox de distintos elementos, como es el caso de las baterías Fe-Cr, la batería pierde la capacidad de almacenar energía debido al cruce de los iones de sus respectivos elementos (Patiño Cantero, 2020; Ulaganathan et al., 2016).

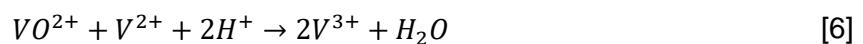
El vanadio es conocido por tener cuatro diferentes estados de oxidación, según explica Ulaganathan et al. (2016) que “el potencial redox del par  $V^{3+}/V^{2+}$  está muy por encima del potencial que se produce en la evolución del  $H_2$  en electrodos carbonosos, lo cual es muy crucial para mantener la estabilidad del anolito” (p. 4).

Además, el uso del vanadio como electrolito en baterías de flujo redox presenta las ventajas siguientes: 1) los electrolitos pueden regenerarse de manera sencilla a través de la membrana empleando la difusión cruzada de iones, permitiendo que la capacidad de almacenamiento de energía se restaure de manera sencilla simplemente mezclando con periodicidad los electrolitos, 2) el sistema tiene la capacidad de alcanzar una alta eficiencia eléctrica gracias a la reversibilidad de las reacciones redox de vanadio, 3) el vanadio es un elemento abundante en la corteza terrestre, encontrándose presente en 65 diferentes minerales de manera natural y en los yacimientos de combustibles fósiles, lo que conlleva a oportunidades comerciales muy prometedoras a futuro (Ulaganathan et al., 2016).

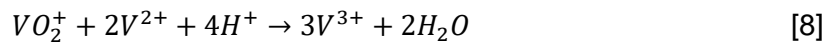
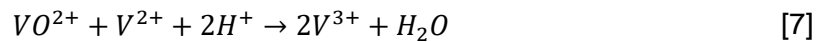
### 2.3.3 Contaminación cruzada (crossover)

La contaminación cruzada o crossover o cruce de iones es un fenómeno indeseado dentro de las baterías de flujo redox. Esta consiste en que las dos especies químicas que componen al electrolito se mezclan a través de las membranas de intercambio iónico. En el caso del vanadio, al ser utilizado tanto como anolito y catolito, no da lugar a que ocurran cambios irreversibles debido a la contaminación cruzada, evitando así la degradación de la calidad del electrolito que puede regenerarse con la mezcla de ambas soluciones electrolíticas. A pesar de ello, la contaminación cruzada en las especies de vanadio puede afectar en el rendimiento de la batería produciendo una indeseada autodescarga en el sistema causado por los gradientes de difusión de las distintas especies iónicas a través de la membrana. Esto queda evidenciado en las siguientes reacciones químicas que se producen durante el “crossover” (Hosseiny & Wessling, 2011).

Reacciones en la semicelda positiva:

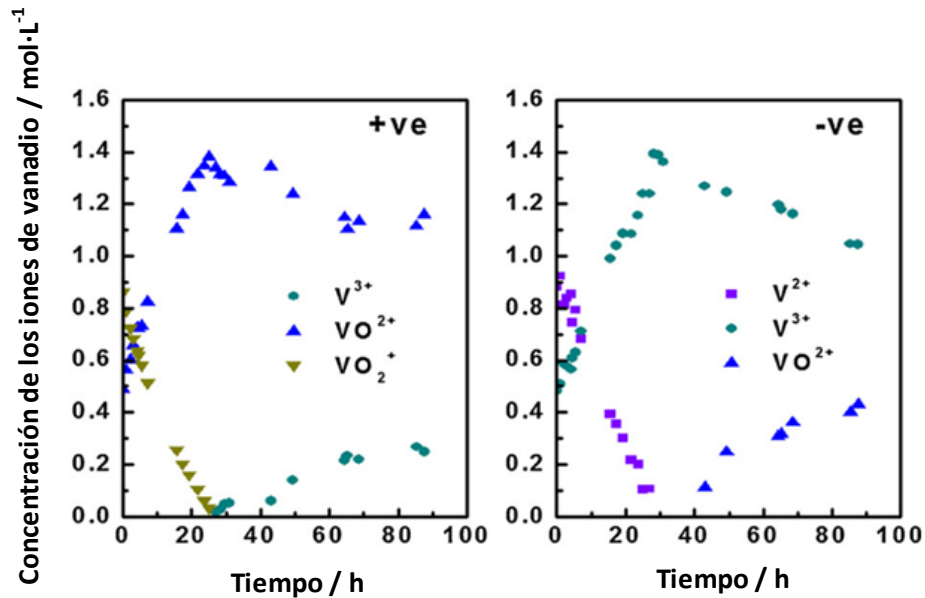


Reacciones en la semicelda negativa:



Como se observa en las ecuaciones 4 y 5, los iones  $V^{2+}$  y  $V^{3+}$  que se encuentran en la semicelda negativa migran mediante difusión a través de la membrana hacia la semicelda positiva en el cual se encuentra el ión  $VO_2^+$  (es decir  $V^{5+}$ ). Este ión reacciona con los dos iones provenientes de la semicelda negativa para producir el ión  $VO^{2+}$  (es decir  $V^{4+}$ ). Esto conlleva a que exista una disminución de la concentración de  $VO_2^+$ , y por consiguiente se incremente la concentración de  $VO^{2+}$  en la semicelda positiva. Del mismo modo, según se observa en la ecuación 6 el ión  $V^{3+}$  aparecerá en la semicelda positiva solo si la concentración de  $VO_2^+$  llega a cero en dicha semicelda (Oh et al., 2019; Sun et al., 2010; You et al., 2011).

De manera similar, pero con la migración de los iones  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$  de la semicelda positiva hacia la negativa, estos reaccionan con el ión  $V^{2+}$  para producir el ión  $V^{3+}$  como se observa en las ecuaciones 7 y 8. En esta semicelda ocurre una disminución de la concentración de  $V^{2+}$  y un incremento en la concentración de  $V^{3+}$ . De igual manera como ocurre en la ecuación 6 para la semicelda positiva, la ecuación 9 describe que el ión  $VO^{2+}$  aparecerá en la semicelda negativa cuando la concentración de  $V^{2+}$  disminuya a cero (Oh et al., 2019; Sun et al., 2010; You et al., 2011).



*Ilustración 5: Cambios en la concentración de los iones de vanadio durante el proceso de autodescarga en las semiceldas positiva y negativa. Fuente: Sun et al. 2010.*

La Ilustración 5 muestra el proceso durante la autodescarga, la concentración de  $VO_2^+$  y  $V^{2+}$  disminuyen a cero entre 25-30 horas en las semiceldas positiva y negativa respectivamente. Luego del agotamiento de los iones  $VO_2^+$  y  $V^{2+}$ , los iones  $V^{3+}$  y  $VO^{2+}$  se generan en sus respectivas celdas, siendo los únicos iones que pueden coexistir en ambas semiceldas. Sin embargo, las concentraciones de  $VO^{2+}$  y  $V^{3+}$  en las semiceldas positiva y negativa respectivamente se ven disminuidas debido al cruce de los iones de vanadio (Sun et al., 2010).

## 2.4 Electrolito

Para el correcto funcionamiento de la batería es necesario que el electrolito posea una alta solubilidad para facilitar el intercambio de cationes entre los electrodos. Existen varios componentes del vanadio que pueden ser utilizados como electrolitos, pero dependiendo de sus características podrían ser más aptos para ser empleados. Entre estos componentes se tiene a: Dicloruro de vanadio ( $VCl_2$ ), tricloruro de vanadio ( $VCl_3$ ), trióxido de vanadio ( $V_2O_3$ ), pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y vanadil sulfato ( $VOSO_4$ ). Por ejemplo, el vanadil sulfato ( $VOSO_4$ ) se utiliza a escala de laboratorio por su alta solubilidad en el ácido sulfúrico, lo que permite que se disuelva de manera instantánea. Por otro lado, el  $V_2O_5$  puede ser empleado a escala industrial debido a su menor costo, aunque debido a su contenido de impurezas presenta una baja solubilidad (Patiño Cantero, 2020).

Los electrolitos al ser soluciones, están compuesto de dos partes: la pareja de redox activa que actúa como soluto y el compuesto que actúa como soporte (disolvente). En los electrolitos de vanadio se pueden emplear como solutos (materia prima para el electrolito) los siguientes componentes: tricloruro de vanadio, sulfato de vanadio y el pentóxido de vanadio. Como soluciones soportes se utilizan el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio. Estos componentes se emplean en la elaboración de los distintos electrolitos de vanadio. Sin embargo, cada material tiene sus problemas al momento de elaborar el electrolito. Por ejemplo, al emplear el ácido clorhídrico (HCl) como solución soporte en el electrolito se pueden producir gases de cloro, y en el tricloruro de vanadio ( $VCl_3$ ) como materia prima de vanadio este posee una baja solubilidad por lo que su uso se ve desplazado por el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) (Aberoumand et al., 2020).

La preparación del vanadil sulfato ( $VOSO_4$ ) se lleva a cabo con una disolución de 1.5 M de  $VOSO_4$  con 3 M de ácido sulfúrico. Al colocar el electrolito dentro de la batería se produce la reacción química que se explica en la Ecuación 1, Ecuación 2 y Ecuación 3 (N. H. Choi et al., 2013).

El pentóxido de vanadio  $V_2O_5$ , a comparación de los otros electrolitos de vanadio, es el material más barato que se emplea para la producción del electrolito de vanadio, lo cual es fundamental a nivel económico dado que el electrolito contribuye a una gran parte del costo total en una VRFB. Sin embargo, dicho compuesto se encuentra para su comercialización con ciertos niveles de pureza (Cao, L et al., 2018). Por lo general se prefieren materias primas de vanadio de alta pureza para la producción del electrolito, evitando de esta manera efectos negativos durante el proceso de carga y descarga de la batería, sin embargo, esto supone un alza del coste del sistema VRFB. Una solución de bajo coste es el uso de materias primas de vanadio con mayor presencia de impurezas y con la incorporación de aditivos para modificar las características del electrolito, pero manteniendo las mismas propiedades a granel (Cao et al., 2018).

## 2.5 Electrodo

Los electrodos son parte esencial en una batería ya que generan las reacciones electroquímicas de óxido reducción para provocar el transporte de los electrones. Es posible utilizar los electrodos en el ensamble de la batería sin haber estado sometido a un pretratamiento a pesar de ellos esto no afecta al funcionamiento normal de la batería, sin embargo, a estos materiales se les someten a tratamientos químicos, térmicos, electroquímicos, mediante plasma, etc. (Castañeda et al., 2017). Esto se realiza con el

fin de mejorar las propiedades superficiales del electrodo el cual es de suma importancia dado que en la superficie es el lugar en donde se desarrollan las reacciones electroquímicas de la celda, además de que deben poseer baja resistividad, porosidad adecuada y alta superficie electroquímicamente activa (Castañeda et al., 2017). Mediante el tratamiento térmico de los electrodos se busca mejorar la eficiencia energética y la eficiencia voltaica de la celda; esto se logra sometiendo a los electrodos a una corriente de aire caliente a 400 °C en una mufla durante 30 horas. Mientras que el tratamiento químico consiste en someter al electrodo a una sumersión con ácido nítrico o sulfúrico o una mezcla de ambos, para obtener una mejor funcionalidad en la superficie (Patiño Cantero, I., 2020). Existe otra manera de realizar el tratamiento químico mediante un baño de los electrodos en una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 1.00 M a temperatura de ebullición durante 1 hora, esto con el fin de hacer hidrofílicas a las fibras de grafito debido a que originalmente las fibras del fieltro de grafito son de naturaleza hidrofóbica (Lourenssen et al., 2019; Zhou et al., 2006).

Los electrodos de grafito poseen una alta resistencia mecánica, con altas propiedades eléctricas (eléctricamente activas y con baja resistencia eléctrica para que el transporte de los iones sea rápido). Por lo general se suelen utilizar dos electrodos en estas baterías de distinto material para cada semicelda, el material utilizado para los electrodos negativos son aquellos que son a base de carbono, sin embargo, presentan problemas al emplearse como electrodos positivos dado que durante la operación de la batería (carga de la batería) estos presentan problemas de oxidación del grafito. En tal sentido, muchos investigadores en la actualidad se han centrado en estudiar nuevos materiales avanzados, con el objetivo de mejorar el rendimiento de la batería y por consiguiente que se pueda utilizar el mismo material para los electrodos positivo y negativo (Gencten & Sahin, 2020).

Los electrodos a base de carbono son los más usados para emplearse como electrodos negativos en las baterías de flujo redox de vanadio y su rendimiento puede aumentarse con la modificación de dichos materiales. Por lo general, los materiales a base de carbono se modifican mediante óxidos metálicos u heteroátomos, siendo los más usados aquellos compuestos de oxígeno y nitrógeno. Dentro de este grupo de electrodos podemos encontrar los siguientes: fieltro de carbono con  $\text{TiO}_2$  nitritado, Nanofibra de carbono flexible incrustado con  $\text{TiO}_2$ , electrodo de carbono modificado con  $\text{TiO}_2$ , fieltro de carbono recubierto con nitrito de titanio, papel de carbono decorado en una matriz de nanocapas de  $\text{MnO}_2$ , nanofibras de carbono incrustado con

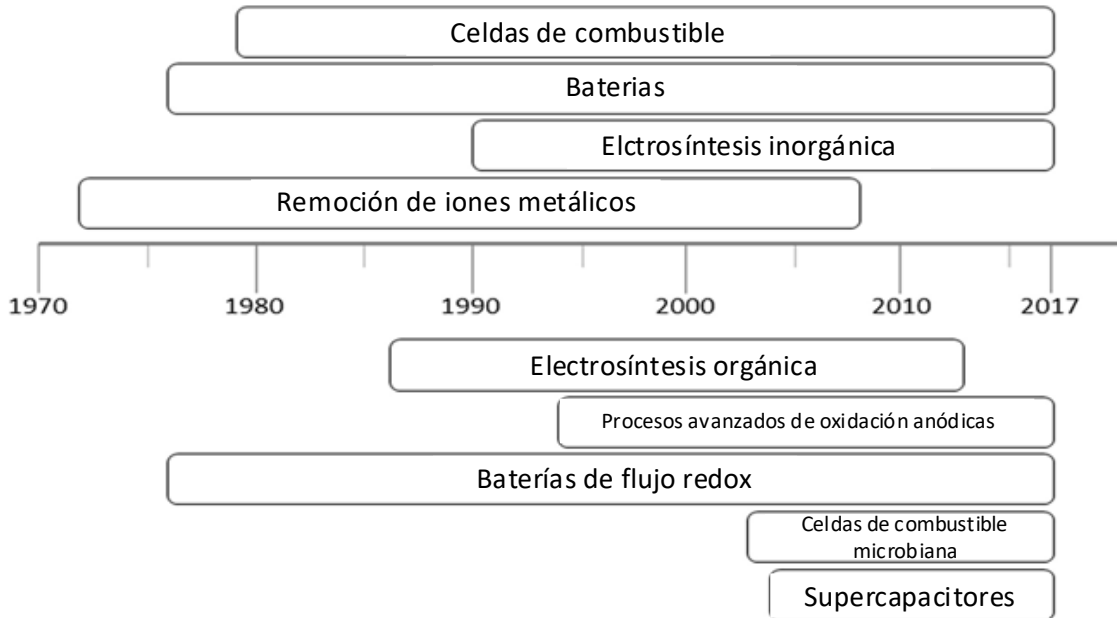
nanopartículas de  $ZrO_2$  (Gencten & Sahin, 2020; Y. Jiang et al., 2019; Vázquez-Galván et al., 2019; Wei et al., 2017).

Por otra parte, en los electrodos positivos, se presentan ciertos problemas relacionados con el grafito durante el proceso de carga de la batería, lo cual puede provocar la oxidación del electrodo. Por lo tanto, se emplean modificaciones en los electrodos a base de carbono para aumentar el rendimiento y el ciclo de vida en los sistemas de las baterías de flujo redox de vanadio. Uno de estos materiales es el electrodo de fieltro de grafito recubierto con grafeno, resultando en un incremento en el rendimiento y en la capacidad de la batería. Asimismo, se ha observado una mejora en la actividad electrocatalítica y menor polarización en el electrodo positivo a comparación con los electrodos de fieltro de grafito convencionales. Un material elaborado con fieltro de grafito modificado con una nanopared de grafeno incrementa la tasa de la reacción redox  $V(IV)/V(V)$  y la eficiencia energética (Gencten & Sahin, 2020; Gürsu et al., 2017; W. Li et al., 2016).

No solo en las baterías de flujo redox de vanadio se dispone de materiales para los electrodos positivos o negativos, sino que también existen materiales que se pueden emplear en ambos electrodos. En el caso del electrodo de fieltro de grafito grafenado, la actividad electrocatalítica se amplifica en ambos electrodos, logrando así un incremento en la eficiencia eléctrica, la capacidad de descarga y el ciclo de vida de la batería (Gencten & Sahin, 2020; J. J. Park et al., 2016).

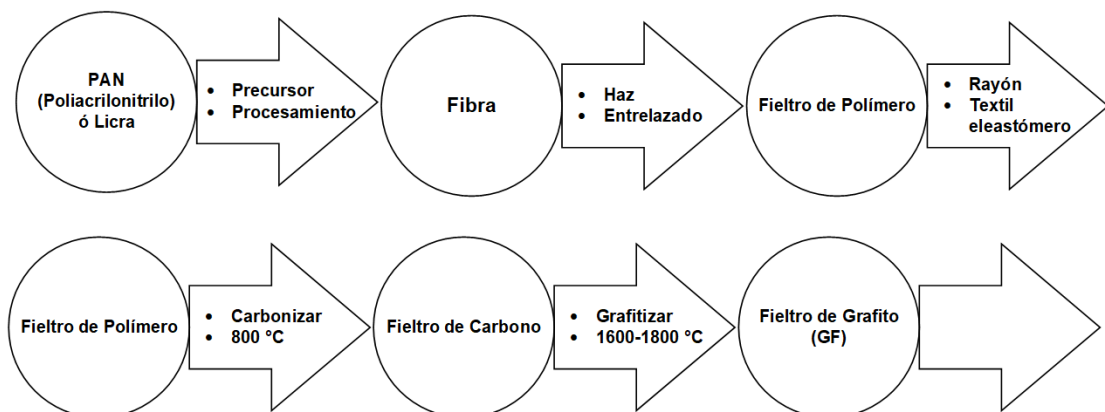
### **2.5.1 Electrodo de fieltro de grafito (GF)**

En la Ilustración 6 se puede observar el desarrollo del fieltro de grafito como electrodo comienza en los últimos 50 años. A principios de la década del 70 se empleó para la remoción de iones metálicos para el tratamiento de aguas residuales y posteriormente se emplean estos materiales en baterías convencionales y en baterías de flujo redox. Estas investigaciones sobre el fieltro de grafito continúan hasta el día de hoy con el fin de mejorar sus propiedades superficiales y, por consiguiente, aumentar la eficiencia durante la operación de las baterías de flujo redox (Castañeda et al., 2017).



*Ilustración 6: Diferentes aplicaciones del fieltro de grafito (GF) como electrodo a lo largo de su desarrollo. Fuente: Castañeda et al., 2017.*

Para producir los fieltros de grafito, estos deben pasar por varios procesos previos partiendo del poliacrilonitrilo (PAN) como materia prima el cual se procesa para convertirse en fieltros de polímeros mediante polimerización y oxidación. Luego los fieltros poliméricos pasan por una carbonización a 800°C para convertirse en fieltros de carbono, y al final los fieltros de carbono se grafitizan entre 1600-1800°C para producir los fieltros de grafito, este proceso se puede ver resumido en la Ilustración 7 (Castañeda et al., 2017; S.-J. Park & Heo, 2015; Rahaman et al., 2007; Yusof & Ismail, 2012).



*Ilustración 7: Producción del fieltro de grafito (GF) a partir del poliacrilonitrilo (PAN) Fuente: Castañeda et al., 2017.*



Entre los electrodos basados en carbono, los electrodos de fieltro de grafito son el material químicamente más inerte presentando una alta resistencia a la mayoría de los ácidos, bases y gases corrosivos a pesar de ello presentan una alta conductividad eléctrica esto es gracias a su estructura y propiedades. La estructura altamente porosa ( $\epsilon < 0.98$ ) que posee el fieltro de grafito conlleva a que el área superficial volumétrica ( $22.100-22.700 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) sea alta y por ende esto es de gran ayuda para que la reacción global que se da en el electrodo sea elevada. Además, el fieltro de grafito posee una alta conductividad eléctrica comparada con la de los metales ( $370,30 \text{ S/m}$ ) que, cuando es sometido a un pretratamiento químico, mejora la permeabilidad a los líquidos, es de fácil fabricación con un coste muy accesible y buena resistencia química. La resistencia química del fieltro de grafito frente a varios compuestos químicos se muestra en la Tabla 2 (Castañeda et al., 2017; Walsh et al., 2016; Y. Wang et al., 2015).

Para un sistema de almacenamiento basado en baterías de flujo redox, para que los electrodos utilizados en estos sistemas sean considerados como “ideales”, estos deben poseer: una excelente conductividad eléctrica, alta resistencia química, buenas propiedades mecánicas y sobre todo un precio asequible. Todas estas características anteriormente mencionadas las posee el fieltro de grafito (FG), y es por ello que este material es adecuado para emplearse como electrodo positivo y negativo, a pesar de que al emplearse el fieltro de grafito como ánodo puede presentar una desintegración lenta debido a la evolución del oxígeno cuando se genera una sobrecarga en la celda, por ello se debe tener cuidado en que en la celda no se presente una sobrecarga excesiva (Castañeda et al., 2017; Parasuraman et al., 2013).

Tabla 2: Resistencia química del fieltro de grafito frente a diferentes compuestos químicos. A=alta, B=media, C=baja. Fuente: Castañeda et al., 2017.

| Reactivo                      | Resistencia química |
|-------------------------------|---------------------|
| Ácidos minerales no oxidantes | A                   |
| Ácido sulfúrico en ebullición | B                   |
| Ácidos minerales oxidantes    | B                   |
| Sales inorgánicas ácidas      | A                   |
| Ácidos orgánicos              | A                   |
| Sales orgánicas ácidas        | A                   |
| Bases minerales oxidantes     | B                   |
| Bases minerales no oxidantes  | A                   |
| Bases orgánicas               | A                   |
| Gases                         | A                   |
| Anhídridos                    | B                   |

La Tabla 3 muestra la aplicación del fieltro de grafito en distintos sistemas de almacenamiento como electrodo, tanto como polaridad positiva o negativa o en ambas semiceldas (positiva y negativa). Como se observa en la tabla anteriormente mencionada, el fieltro de grafito se emplea como electrodo positivo para sistemas de almacenamiento a base de zinc-cerio. El sistema a base de bromuro-polisulfuro usa el fieltro de grafito como electrodo positivo si este es a base de poliacrilonitrilo (PAN), y como negativo si este material es a base de PAN con recubrimiento de cobalto. Por otro lado, el fieltro de grafito puede ser empleado tanto como electrodo positivo y negativo para los sistemas de almacenamiento de flujo redox basados en vanadio (VRFB); esto genera claras ventajas al momento de adquirir electrodos para ambas polaridades de la celda reduciendo el costo para el ensamble de la batería con la ventaja de que este material consta de un precio asequible en el mercado.

Tabla 3: Filtro de grafito utilizado como electrodo en diferentes sistemas de almacenamiento de flujo redox (RFB), x=Información no dada. Fuente: Castañeda et al., 2017.

| Material   | Fabricante                   | Espesor (mm) | Polaridad del electrodo | Sistema de almacenamiento (RFB) |
|--|------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------|
| GFA  | Grupo SGL, Alemania          | 8            | Positivo                | Zinc-Cerio                      |
| GF   | Le Carbone, Francia          | x            | Positivo y Negativo     | Todo Vanadio (VRFB)             |
| GF a base de PAN   | Xin Xing Carbon, China       | 5            | Positivo                | Bromuro-polisulfuro             |
| GF a base de PAN recubierto con cobalto  | Xin Xing Carbon, China       | 5            | Negativo                | Bromuro-polisulfuro             |
| Conjunto de electrodos unidos a filtro de grafito con sustrato plástico no conductor | FMI graphite, Estados Unidos | x            | Positivo y Negativo     | Todo Vanadio (VRFB)             |
| GF   | COS1011, CeTech, Taiwan      | 6            | Positivo y Negativo     | Todo Vanadio (VRFB)             |
| GFA serie  | Grupo SGL, Alemania          | 1.5          | Positivo y Negativo     | Todo Vanadio (VRFB)             |

## 2.6 Membrana de transporte iónico

A pesar de que los electrodos son la parte más esencial en una batería de flujo redox de vanadio no hay que ignorar el papel importante que desempeñan las membranas de intercambio iónico. Una de las principales funciones de las membranas dentro de las VRFB es actuar como “pared separadora” entre la semicelda positiva y negativa que evita que se mezclen el anolito y catolito, además de que es el componente que completa el circuito eléctrico de la celda sigue siendo el medio por el cual se da el intercambio de iones mientras se realiza los procesos de carga y descarga de la celda. Existen tres tipos de membranas que pueden ser empleadas para sistemas de almacenamiento del tipo flujo redox: membranas de intercambio catiónicas (CEM),

membranas de intercambio aniónicas (AEM) y membranas anfotéricas de intercambio iónico. Para que una membrana sea empleada en una batería de flujo redox de vanadio debe tener una alta selectividad para permitir el transporte de protones, es decir, debe tener una conductividad protónica elevada, lo que permite que la eficiencia coulombica de la celda sea la más alta posible dado a que esta también afecta a la eficiencia eléctrica global (Amiri et al., 2021).

Actualmente, se está en la labor de buscar una mejora en las membranas de intercambio iónico para incrementar el rendimiento de global de las baterías de flujo redox de vanadio, con lo que se pretende que la membrana posea las siguientes características:

- Elevada conductividad iónica para reducir la caída óhmica y por consiguiente incrementar la eficiencia de voltaje.
- Alta selectividad hacia los iones ( $H^+$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ), y baja selectividad para los iones de vanadio para incrementar la eficiencia coulombica.
- Bajo cruce de agua (crossover) con el fin de mantener las concentraciones de los iones de vanadio en cada semicelda.
- Alta resistencia química para soportar la naturaleza química ácida del electrolito de vanadio y así, incrementar su vida útil (Amiri et al., 2021).

En la actualidad se utilizan las membranas comerciales de intercambio iónico polimérico perfluorado dado a que estas presentan una alta conductividad iónica y una estabilidad química alta frente a soluciones electrolíticas ácidas oxidantes de las baterías de flujo redox de vanadio (Tempelman et al., 2020). La desventaja de estas membranas es que pueden presentar problemas de turgencia, es por ello que se recomienda poder integrar un sistema alternativo de membranas aniónicas y catiónicas para lograr solucionar este problema del hinchamiento en la membrana dentro de la batería (Mora Mera C. A., 2016).

Aunque las membranas de nafion son las más utilizadas en el mercado de baterías de flujo redox de vanadio, debido a su costo se suele optar por alternativas más económicas para las aplicaciones industriales en las VRFB, inclusive si su eficiencia es baja con respecto a otras de mayor coste. Las modificaciones en las membranas que incrementan la eficiencia del voltaje no deben sacrificar la eficiencia coulombica en densidades de corrientes altas. En los años 80 se empezaron a desarrollar membranas de intercambio catiónico, al final de esta década las membranas de intercambio

catiónico tenían la característica de poseer poros en su estructura (Amiri et al., 2021; Tempelman et al., 2020).

Las membranas de polietileno se fabrican a partir de materiales más económicos y los poros que poseen en su estructura se rellenan con materiales derivados del Nafion, lo que resulta en un ahorro en costos de implementación. Además, el material proporciona una alta resistencia a la oxidación y una alta resistividad a la corrosión frente a otras membranas del mercado como las membranas de Selemion (membranas a base de hidrocarburos). Sin embargo, debido al gran tamaño de poro que posee en su estructura hace que esta membrana posea una baja selectividad hacia los iones que equilibran las cargas. Para mejorar la selectividad de la membrana se suele rellenar los poros con soluciones polielectrolíticas, estas soluciones como lo son el divinilbenceno (DVB) y el cloruro de poli-4-vinilbencilo (VBC) reducen el tamaño de poro de la membrana restringiendo de manera efectiva el paso de los iones de vanadio a través de la membrana mejorando la eficiencia coulombica significativamente, además de que reduce la permeabilidad y el coeficiente de difusión. La permeabilidad hidráulica en las membranas suele ser un problema debido a que este fenómeno causa el hinchamiento (incremento de la presión osmótica en uno de los dos compartimientos de la celda electroquímica). Las modificaciones a las membranas de polietileno con las soluciones polielectrolíticas reducen un 48% la permeabilidad a los iones de vanadio y un incremento del 5.4% de la eficiencia eléctrica frente a las membranas de Nafion® 117. Además, estas modificaciones ayudan a que la membrana posea una alta conductividad protónica (Chieng et al., 1992; Seo et al., 2013; Tempelman et al., 2020).

Las membranas a base de fluorocarbonos son muy usadas en la actualidad en sistemas de almacenamiento debido a su alta conductividad protónica y buena estabilidad química y térmica (Xi et al., 2007). Estas membranas son preferidas debido a su alta estabilidad química frente a ambientes oxidantes y ácidos, a una buena estabilidad térmica y a una elevada conductividad protónica. Entre las membranas a base de fluorocarbonos se encuentran las membranas de Nafion, estas membranas fueron desarrolladas alrededor de 1960 por la empresa estadounidense DuPont. Las membranas de Nafion están constituidas por una cadena principal de teflón hidrofóbica (PTFE) con ramificaciones hidrofílicas de perfluoro vinilo terminados con grupos de ácido sulfónico. Los grupos de ácido sulfónico al final de la cadena ramificada ayudan a que la membrana posea una alta conductividad protónica (Schulze et al., 1999). La numerología que se encuentran para cada tipo de Nafion indica su peso equivalente y su espesor, ejemplo Nafion® 117 indica que la membrana posee 1100 g/mol de peso

equivalente y 0.007 pulgadas de espesor. En estudios previos se ha demostrado que mientras mayor sea el espesor de la membrana esta poseerá una baja permeabilidad de iones de vanadio, siendo la membrana de Nafion® 115 la que posee el espesor ideal. A pesar de sus buenas propiedades fisicoquímicas, estas membranas sin previo tratamiento son propensas a permitir el cruce de iones de vanadio (Tempelman et al., 2020; Zhou et al., 2006).

Existen membranas híbridas de Nafion con adición de nanopartículas inorgánicas (óxido de silicio) en los grupos hidrofílicos de la superficie de la membrana con el fin de reducir la permeabilidad de los iones de vanadio. Esta modificación no afecta en lo mínimo a la conductividad protónica, ni a la capacidad de intercambio iónico (IEC) que posee la membrana Nafion prístina, siendo estos valores de conductividad e intercambio muy similares con la membrana modificada de Nafion/SiO<sub>2</sub>. Además, esta membrana presenta un incremento en la eficiencia coulombica y energética acompañada con una reducción significativa de la tasa de autodescarga del sistema VRFB (Xi et al., 2007).

Las membranas de poli aril éter son una alternativa muy tentativa a las membranas de Nafion debido a su bajo coste en el mercado. Además, de que estas membranas también poseen buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, conductividad protónica gracias a que en su estructura se adicionan grupos de ácido sulfónico, imidazol y amonio cuaternario. A pesar de ello, la conductividad protónica de estas membranas frente a las membranas de Nafion es más baja debido a que estas dependen del grado de sulfonación; incrementar este grado puede generar que la membrana sea más propensa a absorber más agua y por ende conducir a un grado mayor de hinchazón. La hinchazón en estos tipos de membrana es una de sus principales debilidades, además de que los enlaces aril éter son susceptibles a la degradación oxidativa (Mohanty et al., 2016; Tempelman et al., 2020).

Como alternativa a las membranas de intercambio catiónicas existen las membranas de intercambio aniónicas en la cual su cualidad más significativa es que repelen los iones de vanadio debido a la polaridad positiva que estas membranas poseen y su alta selectividad a los iones (SO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). El problema con estas membranas es su baja conductividad protónica y su escasa estabilidad química. A pesar de su selectividad con los aniones previamente mencionados, esto conlleva a que la membrana también permite la permeabilidad del agua. Actualmente, se tiene como meta investigar el mecanismo de degradación de los grupos aniónicos en estas membranas que presenta un gran desafío para su implementación en VRFB (Tempelman et al., 2020).

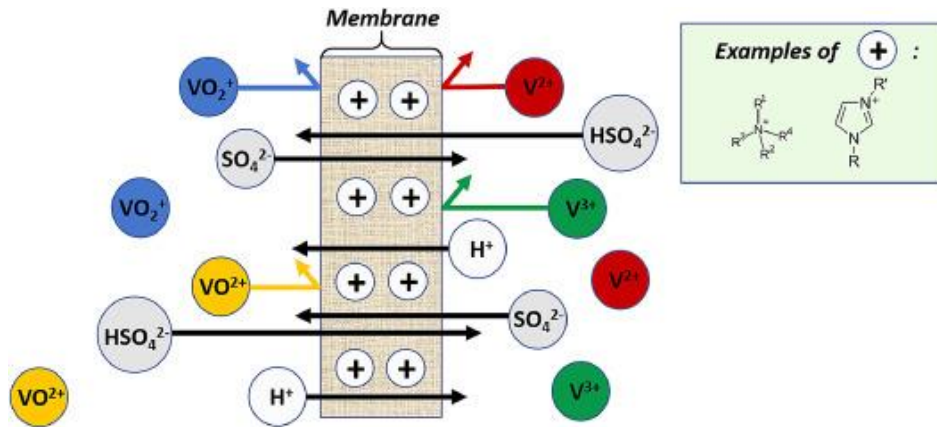


Ilustración 8: Mecanismo de funcionamiento de las membranas de intercambio aniónico (AEM). Fuente: Tempelman et al., 2020.

Existen membranas que poseen las propiedades de las membranas de intercambio catiónico y membranas de intercambio aniónico, estas son las membranas anfotéricas de intercambio iónico. Poseen la alta conductividad protónica y resistencia química de las CEM y la baja tasa de transferencia de iones de vanadio de las AEM. Al introducir grupos aniónicos y catiónicos en membranas por ejemplo de Nafion, se reduce de manera significativa la permeación de las especies iónicas de vanadio, sulfato y bisulfato con el fin de mejorar las eficiencias coulombicas y energética de la batería además de reducir la tasa de autodescarga y la tasa de difusión de iones de vanadio a través de la membrana, esto se puede apreciar en la Ilustración 9 (Tempelman et al., 2020; Xi et al., 2008).

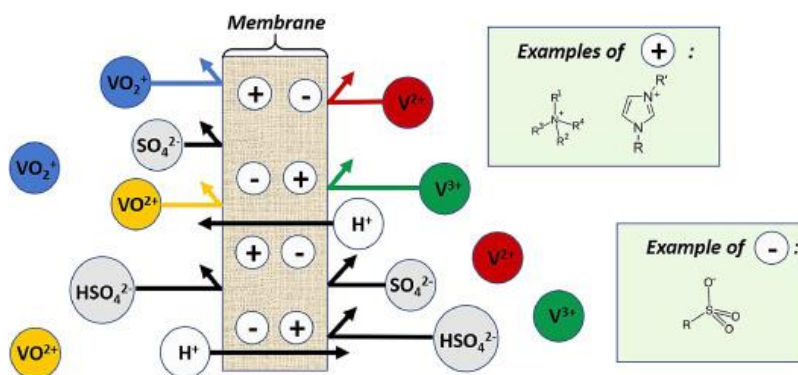


Ilustración 9: Mecanismo de funcionamiento de las membranas anfotéricas de intercambio iónico (AIEM). Fuente: Tempelman et al., 2020.

### 2.6.1 Membranas de Nafion

Como se ha explicado en el apartado anterior, las membranas a base de fluorocarbonos (Nafion) son las preferidas para su empleo en este tipo de sistemas de almacenamiento por sus excelentes propiedades físicas, químicas y eléctricas. A pesar de presentar un alto costo a comparación de otras membranas en el mercado y su susceptibilidad al cruce de iones de vanadio, las membranas de Nafion son más estables en el ambiente altamente oxidante y ácido que presentan los electrolitos de vanadio, por ello actualmente las membranas de nafion siguen siendo las mejores posicionadas para su uso en baterías de flujo redox de vanadio a grandes escalas (B. Jiang et al., 2016).

En la Tabla 4 se muestra las propiedades fisicoquímicas determinadas en el estudio mencionado previamente, en el cual se concluyó que mientras mayor es el espesor de la membrana esta presenta una menor tasa de captación de agua, tasa de turgencia y tasa de difusión de los iones de vanadio. La capacidad de intercambio iónico (IEC) y la conductividad protónica no muestran variaciones significativas en función del espesor de la membrana por lo que se piensa que estas son intrínsecas del material empleado (B. Jiang et al., 2016; Kreuer, 2014).

La membrana de Nafion® 112 al poseer el menor espesor, posee menor área de resistencia lo que beneficia a la eficiencia de voltaje (VE), siendo mayor su valor mientras menor espesor posea la membrana. Caso contrario sucede con respecto a la eficiencia coulombica (CE) debido que a mayor espesor mayor será la distancia que deben recorrer los iones de vanadio a través de los canales de la membrana significando una menor tasa de difusión de las especies activas de vanadio, por ende, beneficiando a que el valor de la eficiencia coulombica sea mayor. Siendo el orden de mayor a menor tasa de difusión (N112>N1135>N115>N117). La Ilustración 10 muestra el cambio de la concentración de los iones de vanadio IV ( $VO^{2+}$ ) que migran desde el compartimiento que contiene al electrolito de vanadio hacia el compartimiento con la solución de sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ) en ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) con respecto al tiempo. (B. Jiang et al., 2016; Schmidt-Rohr & Chen, 2008; Wu et al., 2014).

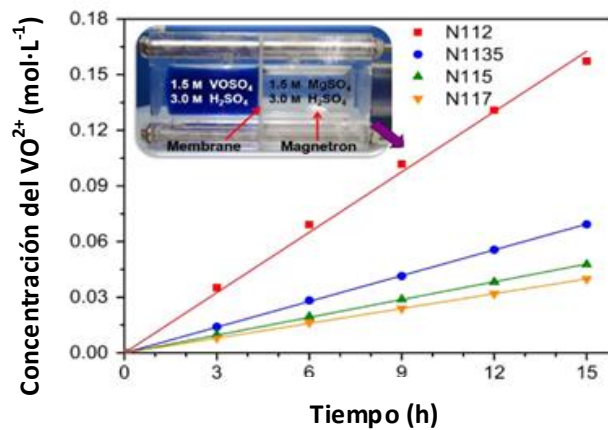
A mayor densidad de corriente menor tasa de difusión de las especies activas debido a que los tiempos de carga-descarga son menores y, por ende, la eficiencia coulombica aumenta, siendo esta mayor en membranas más gruesas. Sin embargo, el operar con densidades de corriente altas produce un descenso en el valor de la eficiencia de voltaje, la membrana N112 al tener menor espesor posee una eficiencia de voltaje mayor a comparación de las otras membranas de Nafion debido a su menor área de resistencia



óhmica generando una menor caída de tensión. En tal caso, las membranas con espesor más fino son las más adecuadas para emplearse en densidades de corriente altas ( $320 \text{ mA/cm}^2$ ) y las membranas de espesor más gruesas son ideales en densidades de corriente bajas ( $40 \text{ mA/cm}^2$ ), esto quiere decir que la eficiencia de voltaje (VE) es el factor determinante para poseer una buena eficiencia eléctrica (EE) dado a que la eficiencia eléctrica es el producto entre CE y VE. La membrana N115 presenta mejor eficiencia eléctrica en densidades de corriente medias ( $80\text{-}240 \text{ mA/cm}^2$ ) (D. Chen et al., 2013; B. Jiang et al., 2016; Yang et al., 2015).

*Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas de las membranas de Nafion. Fuente: Jiang et al., 2016.*

| Membrana     | Espesor seco ( $\mu\text{m}$ ) | Espesor mojado ( $\mu\text{m}$ ) | Captación de agua (%) | Tasa de turgencia (%) | Capacidad de intercambio iónico (mmol/g) |
|--------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| Nafion® 112  | $50 \pm 2$                     | $71 \pm 1$                       | $44.1 \pm 1.8$        | $73.9 \pm 1.6$        | $0.84 \pm 0.02$                          |
| Nafion® 1135 | $88 \pm 1$                     | $112 \pm 2$                      | $32,5 \pm 2$          | $67.6 \pm 1.4$        | $0.86 \pm 0.01$                          |
| Nafion® 115  | $125 \pm 2$                    | $161 \pm 2$                      | $32.1 \pm 2.2$        | $69 \pm 1.5$          | $0.87 \pm 0.02$                          |
| Nafion® 117  | $175 \pm 2$                    | $220 \pm 2$                      | $34.1 \pm 1.1$        | $63 \pm 3$            | $0.88 \pm 0.01$                          |



*Ilustración 10: Concentración de VO<sup>2+</sup> en la solución de sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) con las diferentes membranas de Nafion. Fuente: Jiang et al., 2016.*

## 2.7 Energía consumida en el Ecuador y porcentaje de energía renovable ofertada

De acuerdo con el Ministerio de Energía y Recursos Naturales No Renovables en el año de 2021 existió un aumento de la demanda y el consumo energético del país con respecto al 2020 presentando unas cifras de 97.657 kBEP y 106.250 kBEP, con un consumo energético de 80.078 y 89.341, respectivamente. Con respecto al año 2011 existe un incremento en la oferta interna bruta de 10.8% a 19.6% en el 2020 y 18.5% en el 2021, representando un aumento de entre 8-9 puntos porcentuales en 10 años. Dado al aumento en la oferta interna de las energías renovables, la oferta de energía proveniente del petróleo y sus derivados, disminuyó 6 puntos porcentuales desde el 2011 (83.7%) hasta el 2021 (77%). Actualmente en las energías renovables (Energía hidráulica, eólica, fotovoltaica, biomasa y biogás) están en su capacidad de ofertar 19.631 kBEP de energía (Instituto de Investigación Geológico y Energético, 2022).

## 2.8 Energía Solar

La energía solar es una fuente de energía renovable abundante y no contaminante que permite la obtención de energía eléctrica a partir de la radiación solar mediante el uso de paneles fotovoltaicos que funciona gracias al efecto fotovoltaico. Su aprovechamiento a nivel mundial se ha incrementado en los últimos años, la capacidad instalada de energía solar fotovoltaica en el 2020 fue de 843.086 GW que representó un incremento del 18% en comparación con el año 2019 (IRENE,2022). Para el 2040, según las proyecciones de crecimiento, el 60% de la capacidad mundial de energía provendrá de fuentes renovables, en las cuales la energía eólica y energía solar se convertirán en las formas más baratas de producción de energía eléctrica (Castaño-Gómez & García-Rendón, 2020).

El Ecuador cuenta con un alto potencial energético para el desarrollo de la energía solar fotovoltaica, siendo el promedio aproximado de la radiación solar global en el Ecuador de 4.575 kWh/m<sup>2</sup>/día. El potencial solar estimado con fines de generación eléctrica en el país es de 312 GW equivalente a 456 TWh por año o 283 MBEP (millones de barriles equivalentes de petróleo) por año (Muñoz-Vizhñay et al., 2018). Sin embargo, la generación eléctrica de este tipo no ha tenido un crecimiento significativo. La generación de energía eléctrica en el año 2021 fue de 37 GWh que representa el 0.11% de la producción total del país (Instituto de Investigación Geológico y Energético, 2022).

La producción de energía mediante sistemas fotovoltaicos en el país ha aumentado de manera muy significativa, pasando de producir 0.04 kBEP en el 2011 a producir 22.84

kBEP en el 2021, lo que significa un incremento del 571%. Para 2026 se espera que la producción de energía fotovoltaica aumente a un 22% del total producido por las energías renovables (eólica, fotovoltaica, biomasa y biogás). Además, se posee una larga lista de proyectos fotovoltaicos en las Islas Galápagos y varias de estas incorporadas en proyectos de Sistemas de almacenamiento de energía (ESS) (Instituto de Investigación Geológico y Energético, 2022; Ministerio de Energía y Minas, 2021).

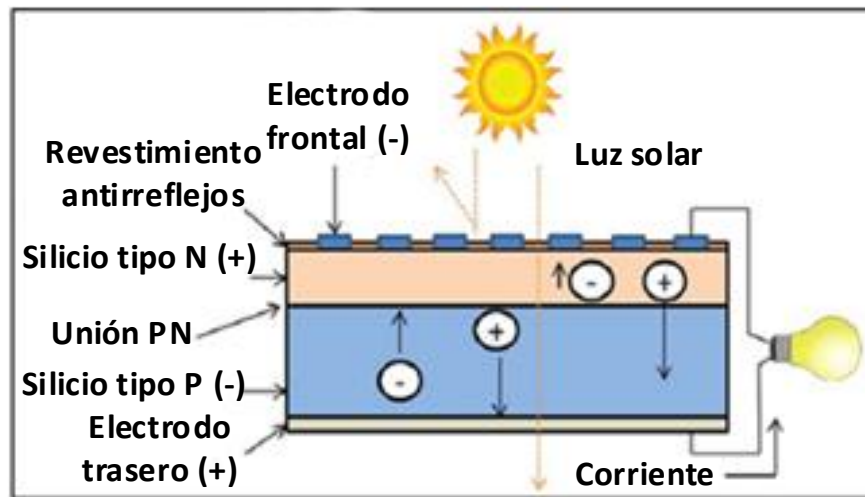
### 2.8.1 Célula fotovoltaica

La célula fotovoltaica es un dispositivo que está conformada por metales sensibles a la luz que permite transformar la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico, en la cual la luz incide en un elemento semiconductor de dos capas produciendo una diferencia de potencial entre ellas. Esta diferencia de potencial conduce la energía eléctrica a través de un circuito externo de tal forma que se pueda utilizar dicha corriente en diferentes aplicaciones (Pérez Rico, 2020).

Las células solares están elaboradas con materiales denominados semiconductores, es decir, que presentan una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante, siendo el silicio el semiconductor más utilizado. La mayoría de las celdas fotovoltaicas producen un voltaje aproximado de 0.5V, independientemente del área superficial de la celda, sin embargo, mientras mayor sea la superficie se generará mayor cantidad de corriente (Aguilera González & Sandoval Espinosa, 2016). Para usos industriales o residenciales, el voltaje producido por una celda es insuficiente por lo tanto para aumentar el voltaje se colocan un conjunto de celdas en serie para alcanzar el voltaje requerido.

Los sistemas fotovoltaicos se complementan con diferentes componentes de acuerdo a su configuración, siendo los más empleados los que se enumeran a continuación: inversores de corriente directa a corriente alterna, acumuladores o baterías, transformadores, cables, equipo de monitoreo y componentes estructurales para la instalación de módulos que además de captar luz directa lo hacen de igual manera con la luz difusa permitiendo que el sistema funcione de manera adecuada aun si el día está nublado. Por lo general los paneles fotovoltaicos tienen incorporado una unión P-N en los semiconductores, la unión P-N es el principal componente de la celda por el cual el receptor de luz es de tipo N y de bajo de ellos se encuentra el tipo P como se puede observar en la Ilustración 11 (Sampaio & González, 2017).

Los paneles solares que conforman los sistemas fotovoltaicos deben estar dispuestos en serie para lograr obtener un voltaje adecuado de acuerdo a la demanda o a la aplicación eléctrica. Estos paneles fotovoltaicos captan la energía solar proveniente de los fotones del Sol transformándose en energía eléctrica en forma de corriente continua, la cual se almacena en los acumuladores para luego ser transformada en un inversor a corriente alterna para su utilización (Plá et al., 2016).



*Ilustración 11: Celda fotovoltaica. Fuente: Sampaio & González 2017.*

Los sistemas fotovoltaicos en comparación de otras fuentes de energía renovable presentan un impacto ambiental más bajo cuando se está generando energía eléctrica, esto no ocurre por ejemplo en la generación de energía hidroeléctrica debido a que en su construcción el curso de la fuente hídrica, siendo generalmente un río, y debido a este desvío muchas áreas de producción son inundadas. Los costos de operación en los sistemas fotovoltaicos son muy bajos a comparación de las plantas hidroeléctricas. Aunque exista una baja producción de energía eléctrica en los días nublados la fuente de energía que proviene del Sol es muy abundante, mientras que la cantidad de agua en las presas durante tiempos de sequía es limitada (Sampaio & González, 2017).

3. Metodología

Se definen la configuración experimental de la simulación con el panel solar y las especificaciones del diseño y dimensionamiento de los diferentes componentes de la celda unitaria de flujo redox de vanadio, utilizando las ecuaciones electroquímicas adecuadas para obtener una celda con condiciones y características apropiadas para operar en los dos tipos de carga, tanto de forma galvanostática y la carga realizada simulando un perfil solar. Además, reconociendo las limitaciones que estén presentes para el desarrollo del proyecto.

3.1 Perfil de radiación solar

En la Ilustración 12, se muestran los perfiles de radiación solar correspondientes a los días 28, 29 y 30 de junio de 2022. La monitorización de la radiación solar se realizó en los laboratorios de Micro-Red de la Universidad de Cuenca, ubicado en el Campus Balzay.

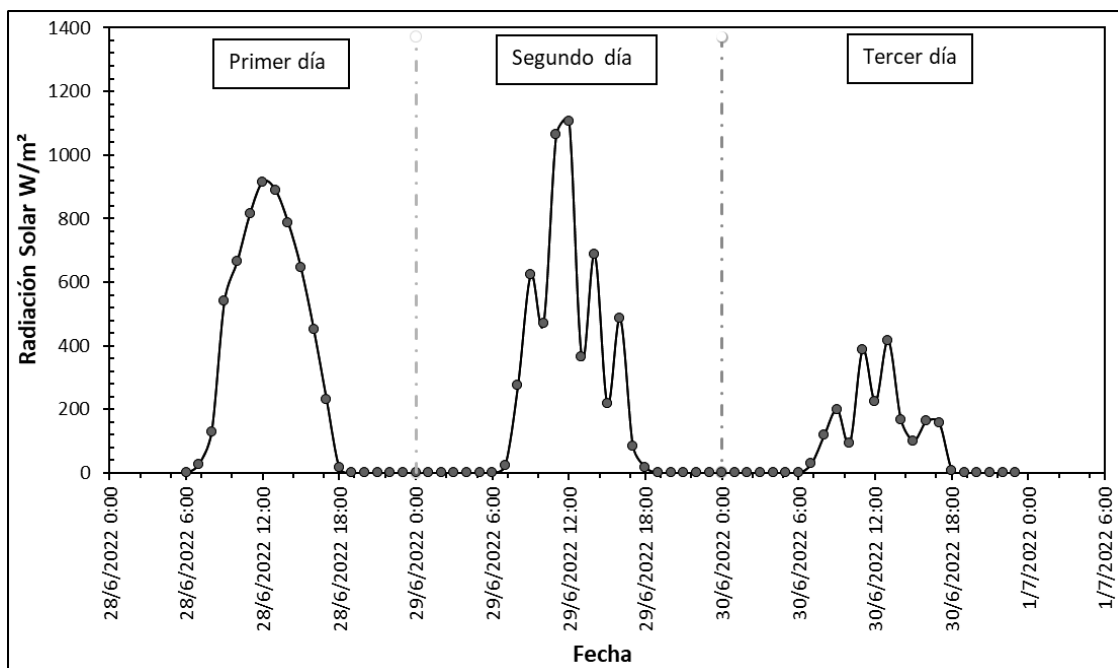


Ilustración 12: Perfil de radiación solar de la ciudad de Cuenca de 28 a 30 de junio de 2022. Fuente: Autores.

Los valores de radiación solar que se registran están en función de las diferentes condiciones climáticas. En la Ilustración 12, se puede observar que el primer y segundo día corresponden a un día mayormente soleado, alcanzando un pico máximo de radiación de 1107 W/m<sup>2</sup>. En el tercer día la radiación solar registrada es mucho menor,

alcanzando un valor máximo de  $417 \text{ W/m}^2$ , lo que corresponde a un día mayormente nublado.

### 3.2 Diseño de la celda unitaria de flujo redox de vanadio

Para el diseño de la celda unitaria de flujo redox de vanadio es importante mencionar la principal limitante que tiene este proyecto, y es el costo de los componentes principales (el electrodo, la membrana de intercambio iónico y la sal de vanadio (Vanadil sulfato, pentóxido de vanadio)) y la dificultad de adquirirlos en el mercado nacional. Tanto el electrodo como la membrana de intercambio iónico fueron adquiridos en el exterior, mientras que para el electrolito se trabajó con la solución proporcionada por el laboratorio de Micro-Red.

En principio es necesario determinar como parámetros de partida la densidad de corriente máxima con la que se va a realizar los ensayos y el tiempo de carga de la batería. Estos parámetros se determinaron a partir de datos experimentales encontrados en la revisión bibliográfica, lo que permitió obtener un dispositivo con características y funcionamiento similares a otros estudios y así validar los resultados.

En la Tabla 5 se muestran los parámetros de partida para el diseño de la celda electroquímica de Vanadio de Flujo Redox, tomando en cuenta las limitaciones y valores de las revisiones bibliográficas

*Tabla 5: Especificaciones para el diseño de la celda electroquímica.*

| Parámetros                                 | Valor |
|--|-------|
| Densidad de Corriente ( $\text{mA/cm}^2$ ) | 7     |
| Volumen de electrolito (mL)                | 200   |
| Concentración de electrolito (M)           | 0.35  |
| Tiempo de Carga (h)                        | 10    |

La densidad de corriente máxima a la que va operar la celda unitaria se estableció de acuerdo a la revisión bibliográfica. En una investigación similar se utiliza una densidad de corriente constante de  $6.25 \text{ mA/cm}^2$ , correspondiente a  $0.25 \text{ A}$ , y de acuerdo a las limitaciones y a las horas de cargas que será sometida la celda electroquímica se estableció un valor de densidad de corriente de  $7 \text{ mA/cm}^2$  (López-Vizcaíno et al, 2017).

La capacidad de la celda o volumen de electrolitos se definió en ese valor por dos razones, la primera es para facilitar la producción de especies a diferentes volúmenes, y la segunda para tener un margen que permita incrementar la capacidad de la celda en caso de ser necesario. El tiempo de carga está determinado de acuerdo a las horas de radiación solar presente en la Ciudad de Cuenca.

### 3.2.1 Área del electrodo

Con los datos de la Tabla 5 se calcula la capacidad nominal de la celda unitaria aplicando la ley de Faraday (Arenas et al., 2017) y que se representa con la Ecuación 10.

$$q = cVzF \quad [10]$$

Donde, q es la carga de batería que es determinada por la capacidad de la batería (Ah), c representa a la concentración del electrolito, V es el volumen de electrolito, z es la estequiometría electrónica (z=1) y F es la constante de Faraday ( $F=96,485 \text{ C mol}^{-1} = 26.8 \text{ Ah mol}^{-1}$ ). Entonces reemplazando los valores se obtiene;

$$q = 0.35 \text{ mol L}^{-1} \times 0.2 \text{ L} \times 1 \times 26.8 \text{ Ah mol}^{-1} = 1.88 \text{ Ah} \quad [11]$$

Una vez calculada la capacidad de la celda electroquímica, se puede determinar la intensidad de corriente máxima que se debe suministrar al sistema para que la celda complete su carga en 10 horas, entonces;

$$I = q/t \quad [12]$$

$$1.88 \text{ Ah} / 10 \text{ h} = 0.1876 \text{ A} \quad [13]$$

Con la intensidad de corriente máxima obtenida en la Ecuación 13, se procede a calcular el área de electrodo, sabiendo que la intensidad de corriente (I) que circula por el sistema es la densidad de corriente (i) multiplicado por el área de electrodo(A) (Patiño, 2020).

$$I = i \cdot A_{\text{área del electrodo}} \quad [14]$$

El valor de la densidad de corriente se estableció en la Tabla 5, entonces al despejar A de la Ecuación 14 se obtiene que el área del electrodo requerido es de  $26.8 \text{ cm}^2$ .

### 3.2.2 Diseño de los depósitos

En este punto se realiza el dimensionamiento de los depósitos que contienen tanto el electrolito positivo como el negativo. En la Tabla 5 se determinó el volumen de electrolito que se utilizará para el desarrollo de los experimentos, sin embargo es importante que el depósito contenga un volumen superior al que se requiere, esto permitirá tener un margen para que en un futuro se pueda incrementar la capacidad de la batería, ya que este parámetro también es determinante en la capacidad de la celda electroquímica (Patiño, 2020).

Otro de los aspectos a tomar en cuenta en el diseño de los depósitos, y es que el electrolito es susceptible a la oxidación cuando está en contacto con el oxígeno del aire, especialmente el analito.  $V^{2+}$  se oxida a  $V^{3+}$  provocando un desequilibrio entre el analito y el catolito, lo que se traduce en la pérdida de la capacidad de la celda electroquímica, es decir se autodescarga (Ngamsai & Arpornwichanop, 2014). Este efecto se incrementa cuando la concentración del electrolito es baja, para minimizar este efecto se debe reducir el área de contacto del electrolito con el aire (Lourenssen et al., 2019). Esto se observa en la Ilustración 13 .

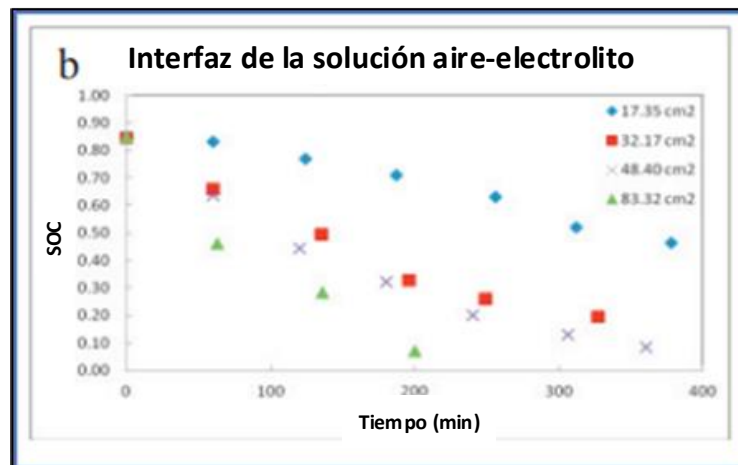


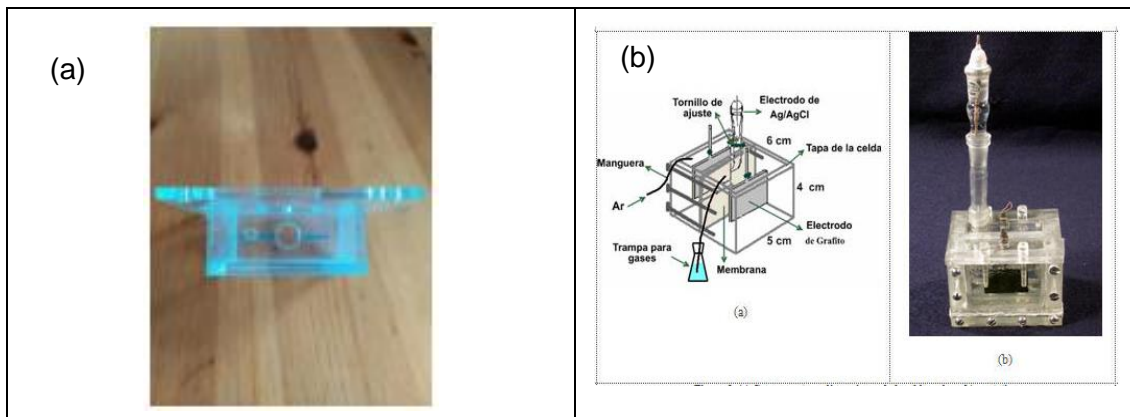
Ilustración 13: Área de interfase aire- electrolito. Fuente: (Ngamsai & Arpornwichanop, 2014).

### 3.2.3 Diseño de la carcasa de la celda electroquímica

El diseño de la celda que se adaptó para este estudio, es la realizada por Mora Mera (2016) de la Universidad Nacional de Colombia y Colt et al. (2010), estos diseños se observan en la Ilustración 14. Este diseño de celda consiste en que cada semicelda



tiene su depósito de electrolitos y está separada por una membrana que facilita el intercambio de protones entre las semiceldas. Durante las pruebas de operación de la celda electroquímica se realiza con agitación constante lo que facilitará las reacciones y la transferencia de electrones.



*Ilustración 14: a) Carcasa de la batería de flujo redox diseñada por Mora Mera, C. A. (2016). b) Diseño de la batería de Colt et al., (2010).*

### 3.3 Selección de materiales para la celda electroquímica

#### 3.3.1 Electrolito

La solución electrolítica base es proporcionada por el laboratorio de Micro-Red de la Universidad de Cuenca que cuenta con el sistema de almacenamiento CellCube Fb 20-100 de la empresa GILMASTER energy solution. El electrolito se sometió a un análisis para verificar la concentración tanto del vanadio como del ácido sulfúrico presentes en la solución. Para determinar la concentración de iones de vanadio se tomaron 100 mL de muestra de electrolito y se enviaron a la Escuela Politécnica Nacional al departamento de Metalurgia Extractiva para su respectivo análisis en el equipo de Absorción atómica, dando como resultado una concentración de 0.35 mol/L (Reporte de resultado en el 2).

Por otra parte, para cuantificar la concentración del ácido sulfúrico se realizó una titulación potenciométrica, la solución titulante fue el hidróxido de sodio (NaOH) 1 M y los cambios de pH fueron medidos con el potenciómetro "Thermo Scientific Orion VersaStar Pro". Para ello la muestra se diluyó en una relación 1:4 con agua destilada y la titulación se realizó con 100 mL de analito.

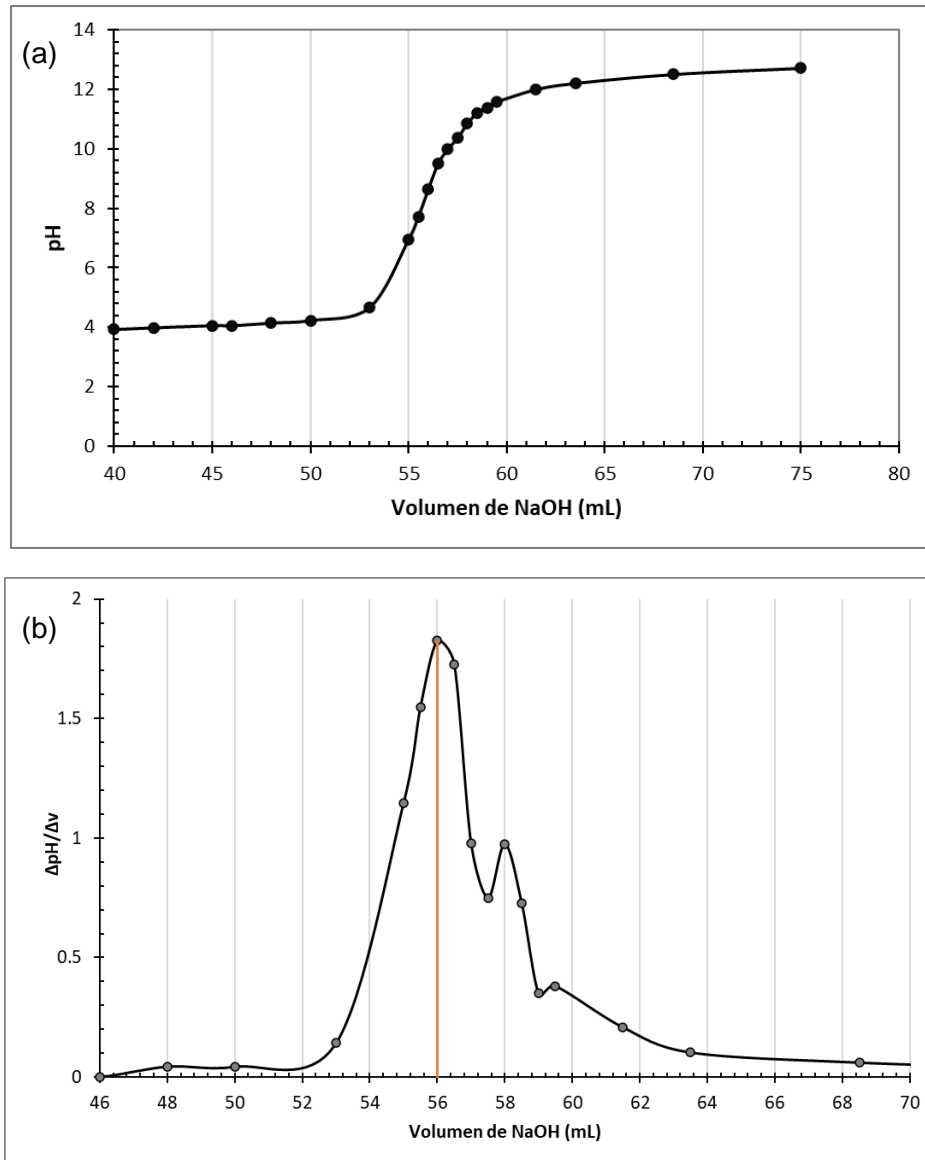


Ilustración 15: a) Curva de valoración potenciométrica de 100 mL de ácido sulfúrico con NaOH como valorante. b) Método de la primera derivada. Fuente: Autores.

En la Ilustración 15 se puede observar el cambio de pH cuando se agrega NaOH 1 M. Se puede apreciar que existe un cambio abrupto de pH cuando el volumen de NaOH se encuentra entre 54 y 60 mL, ese salto es el indicativo del punto de equivalencia. Para determinar con más exactitud el punto de equivalencia se han desarrollado diferentes métodos, para este trabajo se usará el método gráfico de la primera derivada, que consiste en calcular el cambio de pH por unidad de volumen de NaOH, es decir  $\Delta\text{pH}/\Delta v$  (Oyola Martínez, 2019). En la Ilustración 15 se representa la aplicación del método gráfico de la primera derivada con lo cual se puede determinar el punto de equivalencia que está en 56 mL (línea naranja).

Con el punto de equivalencia determinado, se realizan los cálculos para determinar la concentración del analito aplicando la Ecuación 15, donde  $C_A$ , es la concentración del ácido sulfúrico que se pretende determinar,  $V_A$ , es el volumen de la muestra de ácido sulfúrico valorado,  $C_B$ , representa la concentración de NaOH utilizado como valorante y  $V_B$ , es el volumen de NaOH en el punto final de la valoración (Portero & José, 2015).

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B \quad [15]$$

Aplicando la ecuación anterior se determina que la concentración del ácido sulfúrico presente en el electrolito es de 2.24 mol/L.

### 3.3.2 Membrana

Basados en revisiones bibliográficas y de lo que se menciona en el capítulo anterior, las membranas Nafion son las más utilizadas en batería de flujo redox de vanadio. Las membranas de Nafion que presentan menor espesor con un área de resistencia menor, por lo que pueden operar a densidades de corrientes altas, pero al ser más delgadas facilita el cruce de iones de vanadio y agua entre las semiceldas, produciendo un desequilibrio tanto en volumen como en concentración del electrolito, lo que se traduce en una pérdida en la capacidad de batería (Luo et al., 2013).

Por otra parte, al incrementar el espesor de la membrana se reduce el cruce de iones de vanadio y se aumenta el área de resistencia, como consecuencia baja la densidad de corriente de trabajo. Estas membranas son adecuadas para densidades que oscilan entre 120 a 240 mA/cm<sup>2</sup> (B. Jiang et al., 2016). De acuerdo a revisiones bibliográficas de los experimentos realizados por otros autores y comparando datos como la eficiencia energética, la pérdida de la capacidad de la batería, el desequilibrio químico y el costo, se optó por utilizar Nafion® 115 proporcionada por la empresa Fuel Cell Store. En la Tabla 6 se presenta las propiedades del Nafion® 115 que se utiliza en la operación de la batería.

*Tabla 6: Propiedades de la membrana Nafion® 115. Fuente: Fuel Cell Store.*

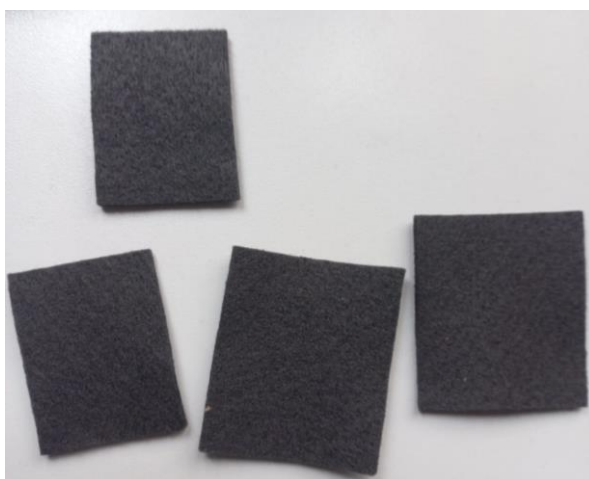
| Parámetro                     | Valor |
|-------------------------------|-------|
| Espesor (µm)                  | 127   |
| Conductividad (s/cm)          | 0.10  |
| Peso Base (g/m <sup>2</sup> ) | 350   |

### 3.3.3 Electrodo

Como se menciona en el capítulo anterior, los electrodo es el lugar donde suceden las reacciones químicas de oxidación y reducción (Ecuación 1 y Ecuación 2). Por lo tanto, este componente de la celda electroquímica de flujo redox debe cumplir ciertas características importantes como: tener alta área superficial o alta porosidad que maximice los sitios de reacción, las reacciones deben ser reversibles y solubles en el electrolito, debe tener baja resistencia eléctrica, alta actividad electroquímica en las reacciones entre especie redox y además, deben ser resistente a la corrosión ya que los electrodo están sometidos a un medio ácido y altamente corrosivo (W. Wang et al., 2013).

Los electrodo que tienen más preferencia, son los electrodo de carbono debido a que presenta una alta estabilidad química en soluciones de ácido sulfúrico (electrolito), presentan una alta área de superficie específica, una alta resistencia a la corrosión y una alta conductividad eléctrica, pero presentan una baja actividad electroquímica a la reacción positiva (Flox et al., 2013). Los electrodo a base de carbono más utilizados son la poliacrilonitrilo grafitizada (PAN) y el rayón (fibras de celulosa), ambos en forma de papel y fieltro de carbono (Lourenssen et al., 2019).

Basado en revisiones bibliográficas se concluye que los electrodo fieltro de grafito (FG) son los que tiene mayor preferencia en VRFB, debido a que tiene una tasa de conversión alta, conductividad eléctrica razonable, estabilidad química, flexibilidad mecánica y una elevada área superficial activa ya que se trata de un material poroso (Castañeda et al., 2017). El electrodo fieltro de grafito es el material seleccionado para este trabajo las mismas que fueron proporcionados por la empresa Fuel Cell Store.



*Ilustración 16: Electrodo de Feltro de grafito. Fuente: Autores.*

El electrodo FG presenta inconvenientes en aplicaciones sin previo tratamiento debido a su naturaleza hidrofóbica lo que dificulta la accesibilidad de los iones de vanadio a los sitios reactivos y además, el electrodo FG puede sufrir degradación con el uso prolongado de los mismos (Lourenssen et al., 2019). Para solucionar estos problemas, los electrodos de FG fueron sometidos a dos tipos de tratamientos: el primero consiste en un tratamiento térmico cuya finalidad es incrementar los grupos funcionales de oxígeno en la superficie del electrodo, y el segundo tratamiento que es químico que tiene como objetivo hacer que los electrodos de FG sean hidrofílicos (Zhou et al., 2006). A continuación, se especifican el procedimiento realizado para los dos tratamientos.

#### a. Tratamiento Térmico

El tratamiento térmico se realizó en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad de Cuenca, para ello se utilizó la “Mufla” 101 (Corporación Alquimia) como se muestra en Ilustración 17. Este tratamiento se realizó siguiendo los siguientes pasos.

1. Se recortaron las muestras de electrodo de fieltro de grafito de acuerdo al área determinada en el diseño de electrodos y se colocó en las cápsulas de porcelana que a su vez fueron introducidos en la mufla.
2. Se programó el equipo, se hizo una rampa de temperatura que pasó de 0 °C a 400 °C en 30 minutos, y se mantuvo en 400 °C por 30 horas (Ilustración 18).



*Ilustración 17: Tratamiento térmico de electrodos FG. Fuente: Autores.*

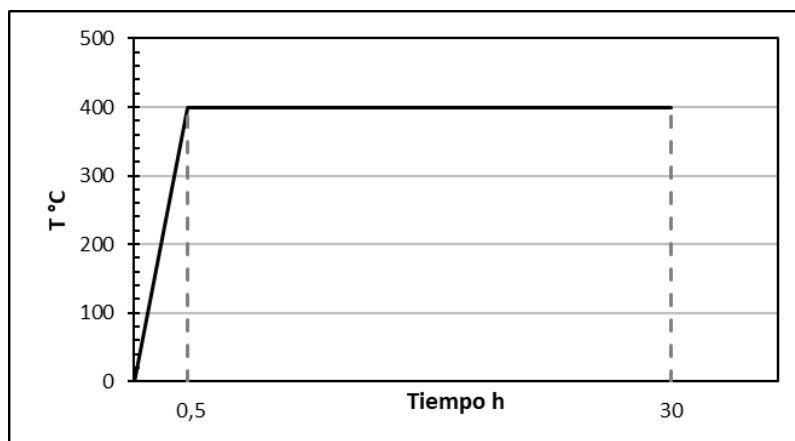


Ilustración 18: Programación de rampa de temperatura. Fuente: Autores.

### b. Tratamiento Químico

1. Se preparó una solución de NaOH 1M en 500 mL.  
Para ello se pesó en la balanza analítica 20.41 g de NaOH granulado y se disolvió con agua destilada y previamente hervida (durante 10 minutos para liberar el CO<sub>2</sub>), y se dejó enfriar (reacción exotérmica). Luego se transfirió a un balón de aforo de 500 mL y se afora con agua destilada.
2. Las muestras de electrodo de FG se colocaron en un vaso de precipitación de 600 mL y se agregó 150 mL de la solución de NaOH 1 M, luego fueron sometidos a calor hasta alcanzar la temperatura de ebullición, manteniendo así por un tiempo de una hora (Ilustración 19).
3. Concluida la hora de ebullición, se procedió a enfriar y luego lavar los electrodos de FG con agua destilada hasta alcanzar el pH neutro.

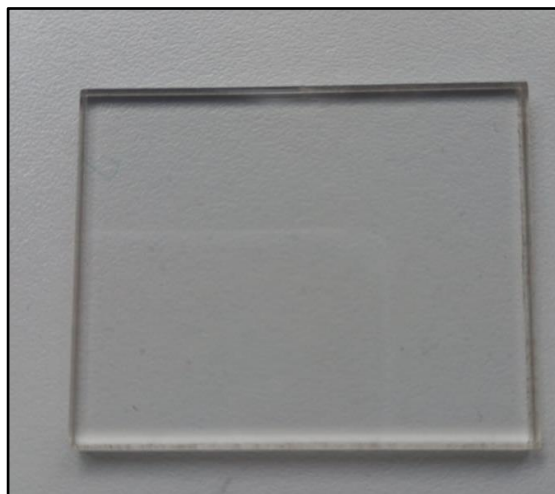


Ilustración 19: Tratamiento químico de FG. Fuente: Autores.

### 3.3.4 Carcasa de la celda electroquímica

El material seleccionado para la carcasa de la celda o para los tanques de depósito de electrolitos debe cumplir con ciertas características como ser resistente al impacto y a la corrosión, además de ser un material no conductor. El estudio realizado por Patiño Cantero, (2020) menciona que los depósitos fabricados con polietilenos de alta densidad (HDPE) son resistentes a ácidos sulfúricos de entre 10 y 70% de riqueza, lo cual lo convierte en un material adecuado para las VRFB. Por otra parte Mora Mera (2016), en su diseño de VRFB, utiliza como material para carcasa el polimetilmetacrilato (PMMA) que es resistente a la exposición a ácido sulfúrico y no es reactivo en contacto con los iones de vanadio .

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se determina que el material más adecuado para este trabajo es el polimetilmetacrilato (acrílico), debido a que cumple con las características de ser resistente al impacto y a la corrosión, es un material no conductor, es ligero y, además, al ser un material transparente facilita la observación de los cambios de color que indican los diferentes estados de oxidación del Vanadio durante la operación de la celda. Además, es un material que se puede encontrar de manera fácil en el mercado nacional y su costo no es elevado. El espesor de acrílico que se usó para la carcasa de celda electroquímica es de 3 mm, se consideró este espesor debido a que ofrece mejor equilibrio entre resistencia mecánica y costo. En la Ilustración 20 muestra el material utilizado para la carcasa de la celda electroquímica.



*Ilustración 20: Material de la carcasa de la celda electroquímica. Fuente: Autores.*

### 3.4 Operación de la celda electroquímica de Flujo redox

Para el proceso de operación de carga y descarga de la VRFB es necesario la producción de las especies faltantes, es decir, el vanadio en los diferentes estados de oxidación. A continuación, se explica el proceso de producción de las especies y el esquema para la operación y toma de datos que permitan evaluar el desempeño y funcionamiento de la celda electroquímica.

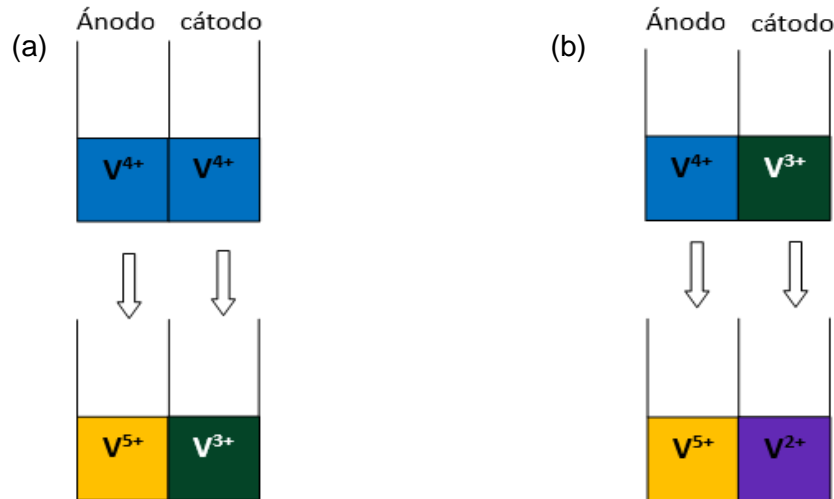
#### 3.4.1 Producción de especies $V^{5+}$ y $V^{2+}$

La solución electrolítica base es el vanadio con oxidación más cuatro  $V^{4+}$  (azul), a partir de la cual se van producir las especies necesarias para la operación de la celda electroquímica que son el vanadio con estados oxidación  $V^{5+}$  (Amarillo),  $V^{3+}$  (verde) y  $V^{2+}$  (Morado).

La producción de las especies faltantes se realiza sometiendo la solución de vanadio base ( $V^{4+}$ ) a una electrólisis ya sea a corriente constante (galvanostático) o a voltaje constante (potenciostático) (Mora Mera, 2016). En el caso de la forma galvanostática, es importante no sobrepasar los 1.9 V para evitar la degradación de los electrodos y formación de Hidrógeno ( $H_2$ ) (López-Vizcaíno et al., 2017).

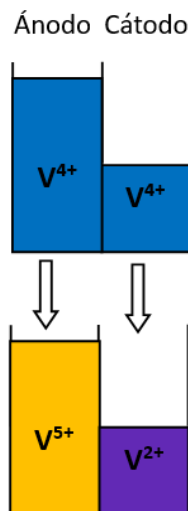
Para realizar este proceso se presentan dos metodologías, la primera que parte con electrolitos de base ( $V^{4+}$ ) con volúmenes iguales en cada semicelda y se electroliza a un determinado corriente o voltaje, produciéndose las especies  $V^{5+}$  (amarillo) en el ánodo y  $V^{3+}$  (verde) en el cátodo. A continuación, se desecha el anolito y se vuelve a colocar la solución base ( $V^{4+}$ ) y se conserva el catolito y se realiza la segunda electrolisis que puedes ser a voltaje o corriente constante, obteniendo así la especie  $V^{5+}$  (amarillo) en el ánodo y  $V^{2+}$  (Morado) en el cátodo (ver la Ilustración 21) (Patiño Cantero, 2020).





*Ilustración 21: Producción de especies faltantes. a) Primer electrolysis b) Segundo electrolysis. Fuente: Autores.*

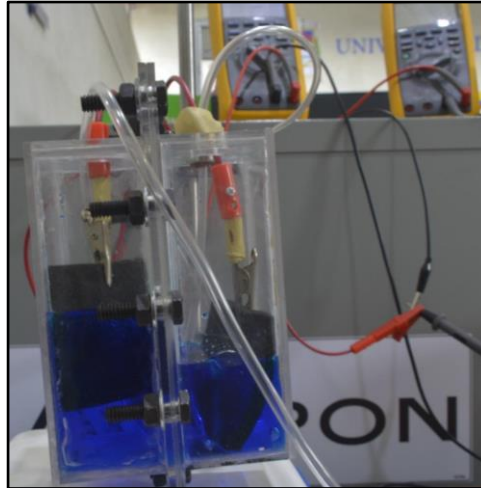
La segunda metodología consiste en colocar el doble de volumen en la semicelda positiva a comparación de la semicelda negativa. Con este método se evita el cambio de solución en la semicelda positiva ya que al existir una relación de volumen 2:1, se equilibran las cargas con lo cual se logra la conversión directa  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$  en el ánodo y  $V^{4+}$  a  $V^{2+}$  en el cátodo (ver Ilustración 22) (Mora Mera, 2016).



*Ilustración 22: Producción de especies con volúmenes diferente. Fuente: Autores.*

En este estudio se aplicó el segundo método de producción de especies. Para ello se colocaron 150 mL de solución  $V^{4+}$  (azul) en el compartimiento anódico y 75 mL de solución  $V^{4+}$  (azul) en el compartimiento catódico. A continuación, se realizó la electrolysis a voltaje constante (potenciostático) de 1.85 V (ver Ilustración 23). El valor de voltaje escogido para perturbación se debe a que es el valor superior al voltaje

estándar de las especies en reacción que es 1.26 V (C. Choi et al., 2017). Además, este valor es superior a la fuerza electromotriz de la celda alcanzada que es 1.47 V en las condiciones de operación que se plantean. Para evitar que se produzcan reacciones secundarias como la generación de  $H_{2(g)}$ , el voltaje no puede ser superior a 1.9 V (Mora Mera, 2016).

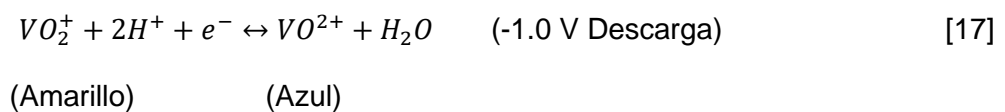
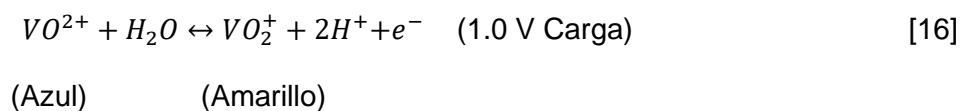


*Ilustración 23: Producción de especies de vanadio. Fuente: Autores.*

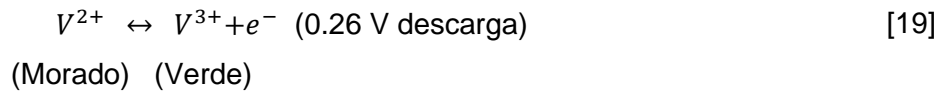
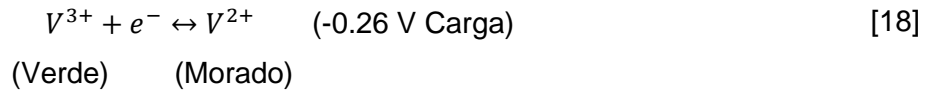
### 3.4.2 Proceso de carga de la batería.

Una vez obtenidas las especies de  $V^{+5}$ ,  $V^{+3}$  y  $V^{+2}$  se procede con las operaciones de carga y descarga de la celda electroquímica. Se coloca el vanadio  $V^{4+}$  (azul) en la semicelda positiva y el vanadio  $V^{+3}$  (verde) en la semicelda negativa. Los volúmenes de los electrolitos en ambos compartimientos deben ser iguales para que las cargas estén balanceadas ya que el proceso de carga y descarga cede y acepta un electrón como se indica en las siguientes ecuaciones:

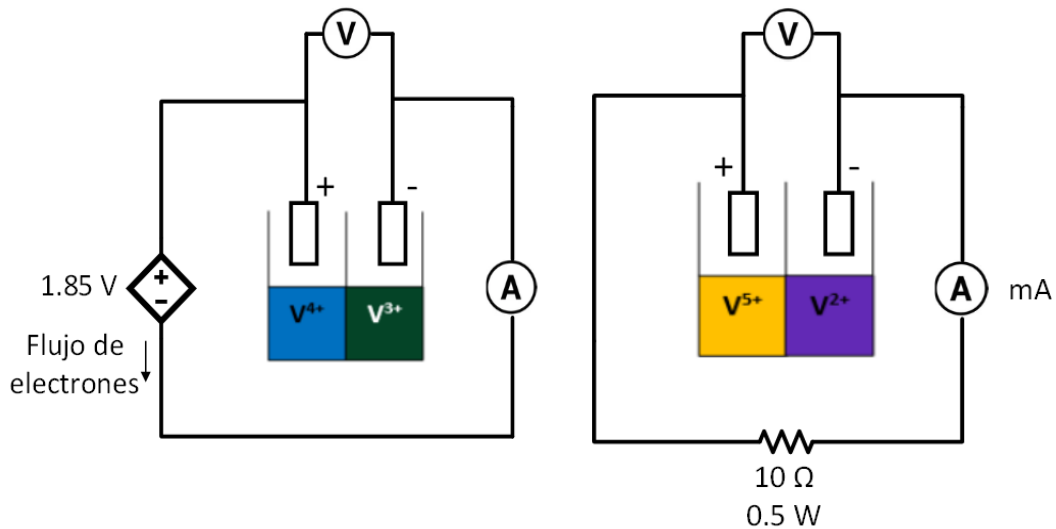
Semicelda positiva



Semicelda negativa:



Como se planteó en los objetivos en este trabajo, se realizaron dos tipos de carga. La primera aplica una corriente constante (galvanostática) de 55 mA, y un segundo tipo de carga simula la radiación solar, en donde su corriente varía de acuerdo con el perfil de radiación solar. Para el proceso de carga se utiliza la fuente de alimentación Chroma 62150H-600S y los datos de voltaje de celda y corriente se tomaron con dos multímetros marca “Fluke”. A continuación, la Ilustración 24 presenta la esquematización para el proceso de operación de la batería tanto en la carga como en la descarga.



*Ilustración 24: Esquema del circuito para el proceso de carga y descarga de la celda electroquímica. Fuente: Autores.*

La descarga para los tipos de carga se realiza con una resistencia de 10 ohm de 0.5 W hasta un estado de carga (SOC) inferior al 0.5%.

### 3.5 Caracterización de los diferentes estados de oxidación del vanadio.

Si bien los cambios de los estados de oxidación del vanadio, en el proceso de operación de la batería, son fácilmente observables a simple vista debido a que cada estado de oxidación tiene su color característico, estos cambios son verificados utilizando la técnica espectrofotométrica de UV-visible. Esta técnica es adecuada ya que las

especies acuosas de vanadio  $V^{+5}$ ,  $V^{+3}$ ,  $V^{+2}$  y  $V^{4+}$  son altamente coloreadas y los iones tienen espectros de absorción bien definidos en la región visible (Shin et al., 2020).

La concentración de las diferentes especies de vanadio no debe ser superiores a 0.2 mol/L debido a que una concentración superior a este valor satura el equipo, lo que resulta en curvas de absorbancia que presentan ruidos. Este particular puede ser observado en la Ilustración 25. En el caso de este trabajo, realizó mediante un barrido espectral de UV-visible en un espectrofotómetro de microplacas marca "Epoch". La muestra se diluyó en una relación de 1:2 para lograr una concentración de las especies de vanadio dentro del rango de lectura del equipo ya que la concentración del electrolito de operación es 0.35 mol/L.

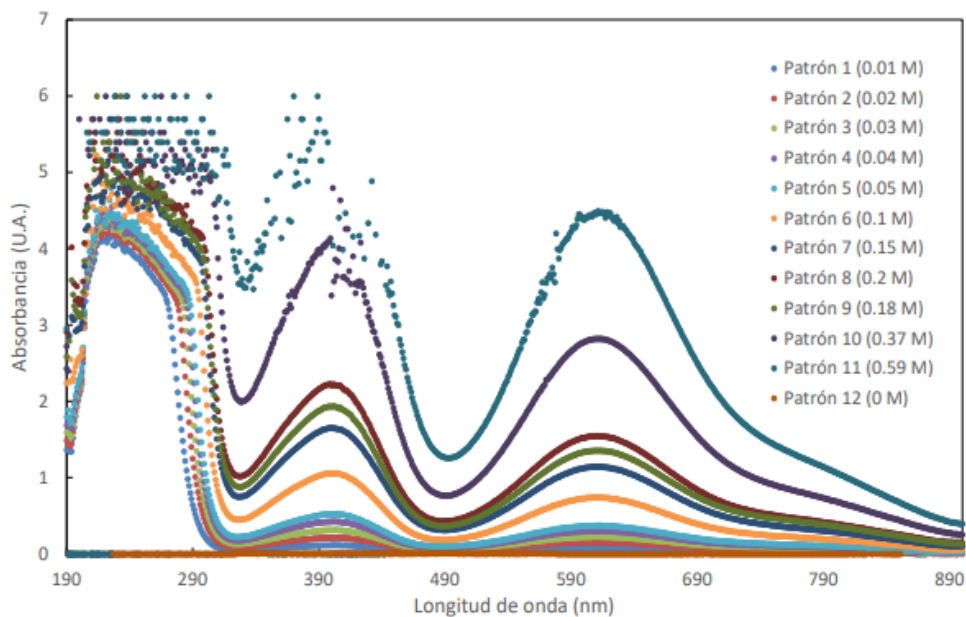


Ilustración 25: Espectro UV/vis de  $V^{+3}$  a diferentes concentraciones. Fuente: Patiño Cantero, 2020.

### 3.6 Caracterización de las propiedades electroquímicas.

#### Estado de Carga (SOC)

Para determinar el estado de carga (SOC) de las VRFB, se han propuestos algunos métodos como espectroscopia UV/vis, IR, rayos X, mediciones de propiedades de electrolitos (conductividad, viscosidad), titulación potenciométrica, el voltaje de Circuito abierto (OCV), entre otros (Loktionov et al., 2022).

En este trabajo se emplea el método de Circuito abierto (OCV) en la determinación del estado de carga (SOC). Este método consiste en medir el voltaje de la celda en circuito abierto y junto con la ecuación de Nernst (Li et al., 2018) representada por la Ecuación 20, se puede conocer con bastante precisión el estado de carga de la celda. El inconveniente que presenta este método es que es necesario interrumpir los procesos de carga y descarga por aproximadamente 15 minutos para medir el OCV (Merillas Fernández, 2019).

$$SOC = \frac{e^x}{1 + e^x} \quad [20]$$

Donde, x es ...

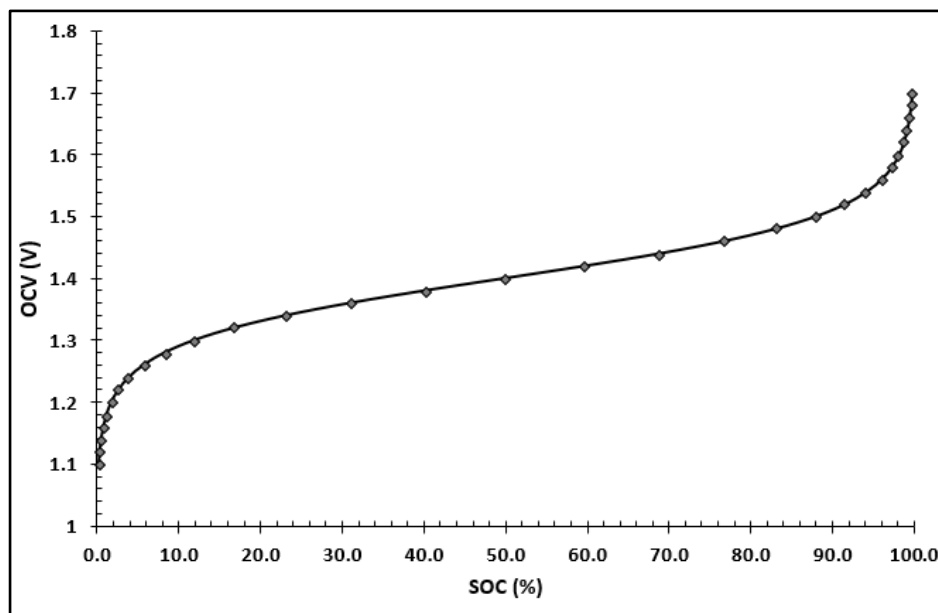
$$x = \frac{(E_{OCV} - E'_{ocv}) \cdot F}{2RT} \quad [21]$$

Donde,  $E_{ocv}$  es voltaje de circuito abierto medido,  $E'_{ocv}$  es el potencial estándar de reacción a 50% de estado de carga, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura de operación en Kelvin. En la Tabla 7 se presentan los valores empleados en la Ecuación 21, mientras que el valor del potencial estándar se determinó experimentalmente preparando soluciones de  $V^{2+}/V^{3+}$  y  $V^{4+}/V^{5+}$  a concentraciones iguales. Las soluciones de los dos pares redox fueron colocadas en su respectiva semicelda, al medir el potencial de esta celda a circuito abierto (OCV) se obtuvo un valor de 1.4 V. Esto quiere decir que el potencial estándar obtenido de 1.4 V se da cuando la celda posee un estado de carga (SOC) del 50% (Haddadi-asl, 1995; Sukkar & Skyllas-Kazacos, 2003). La toma de los valores del OCV durante la operación de carga y descarga de la VRFB se realiza cada media hora y se interrumpe el proceso de operación durante 15 minutos para que equilibre el sistema.

En la Ilustración 26 se presenta como sería la curva del estado de carga teórico aplicando la ecuación de Nernst (Ecuación 20 y Ecuación 21).

*Tabla 7: Parámetros utilizados en la ecuación de Nernst para la determinación del estado de carga (SOC). Fuente: Li et al., 2018.*

| Parámetro                            | Valor       | Unidad                               |
|--------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| Constante de Faraday (F)             | 96485.33212 | C·mol <sup>-1</sup>                  |
| Constante universal de los gases (R) | 8.314       | J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> |
| Temperatura (T)                      | 291.15      | K                                    |
| Potencial estándar (E'ocv)           | 1.4         | V                                    |



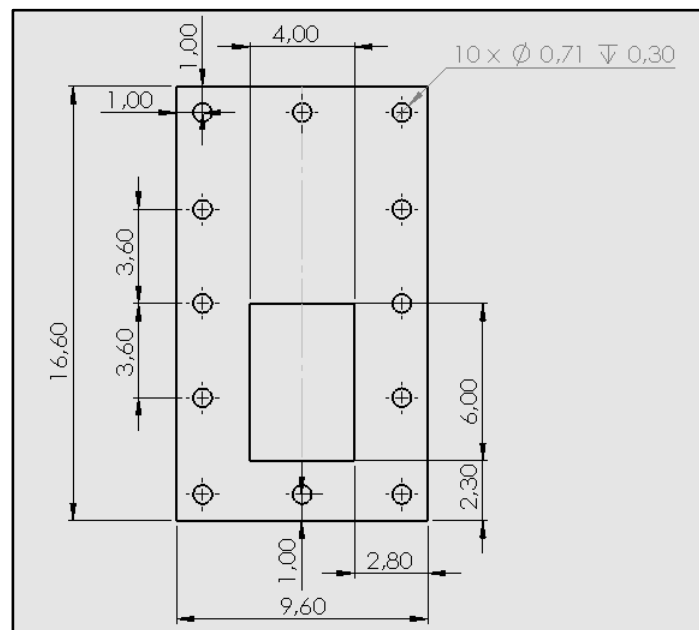
*Ilustración 26: OCV teórico usando la ecuación de Nernst como función del SOC. Fuente: Autores.*

#### 4. Resultados y Discusión

Los resultados del estudio se presentan en esta sección siguiendo el orden de los diferentes objetivos planteados. Los datos obtenidos de los experimentos realizados se resumen utilizando tablas y gráficos y se resaltan los hallazgos más destacados.

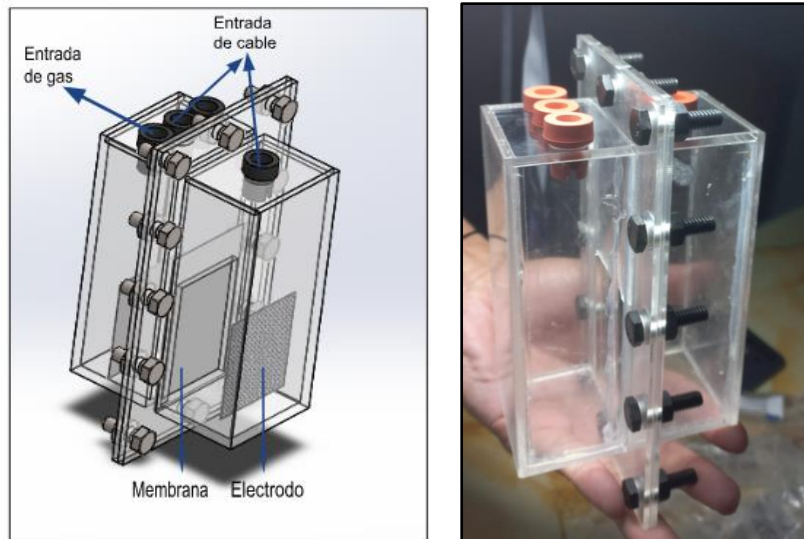
##### 4.1 Diseño de la celda electroquímica

En base en el análisis realizado de las características que se requieren para la construcción de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio a escala de laboratorio, se ha obtenido el diseño que se presenta en la Ilustración 27 .



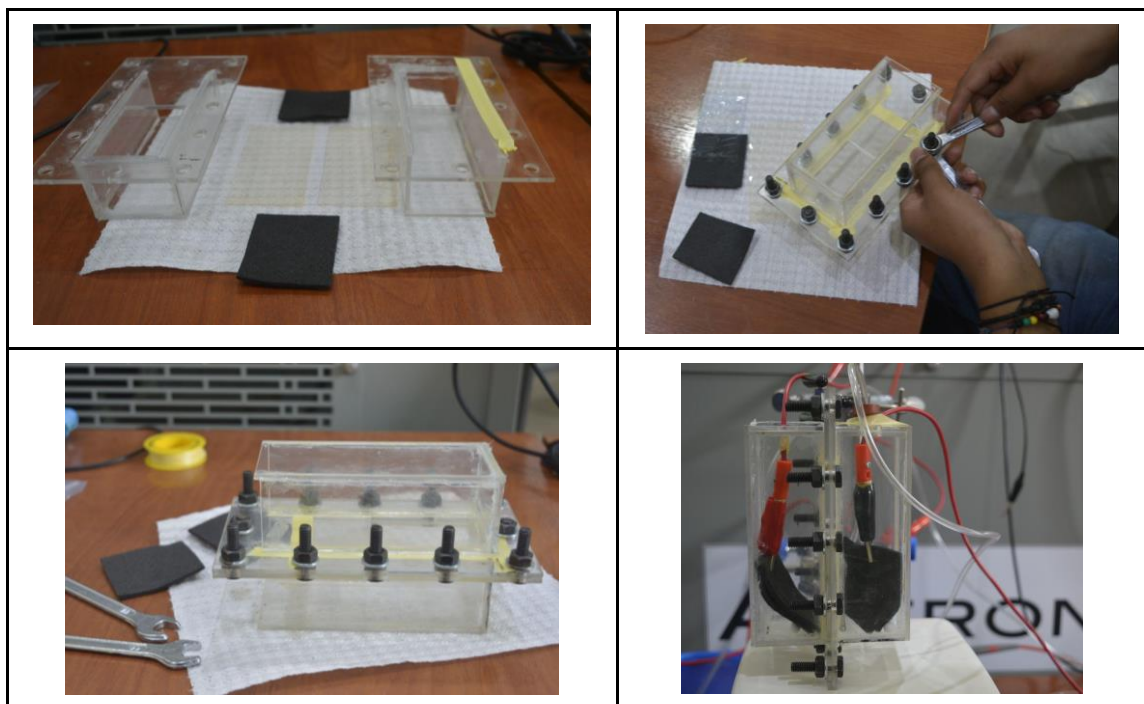
*Ilustración 27: Plano de la vista frontal de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio a escala de laboratorio. Fuente: Autores.*

La celda electroquímica de flujo redox de vanadio cuenta con dos compartimentos de 200 mL de capacidad, separados por una membrana de intercambio catiónico Nafion® 115. El material del que está construida es acrílico (PMMA). En la parte superior cuenta con orificios que permiten el ingreso de la tubería para inyectar Nitrógeno gaseoso y además el paso del cableado para la conexión al electrodo FG. Este diseño permite que la celda sea fácilmente desmontable, por lo que es posible reemplazar los componentes (electrodo y membrana) en caso de así requerirse. El prototipo y los componentes de la celda electroquímica diseñada se muestran en la Ilustración 28.



*Ilustración 28: Componentes y prototipo de la celda electroquímica a escala de laboratorio. Fuente: Autores.*

Las semiceldas se encuentran unidas mediante 10 tornillos de cabeza hexagonal (pernos) de  $\frac{1}{4}$  de pulgadas y sus correspondientes tuercas para evitar la filtración del electrolito. En la Ilustración 29 se puede observar el proceso de ensamble y montaje de la celda electroquímica.



*Ilustración 29: Ensamble y montaje de la celda electroquímica de flujo redox de vanadio. Fuente: Autores.*



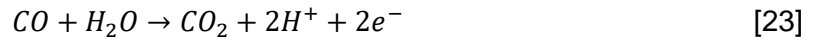
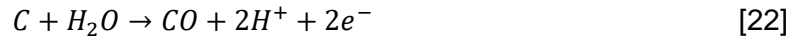
El electrodo de trabajo utilizado como ánodo y cátodo es el fieltro de grafito con un área activa de 26.8 cm<sup>2</sup>. Además, en los procesos de operación de la celda se cuenta con un sistema de agitación magnética constante, colocado en la base del dispositivo, para facilitar el transporte másico.

#### 4.2 Análisis del Electrodo

Los electrodos de fieltro de grafito son ideales para el uso en las VRFB como electrodos positivo y negativo. Debido a la naturaleza altamente oxidante en la semicelda positiva, causada por el ion de vanadio (V), se recomienda utilizar como electrodos positivos los materiales a base de carbono o fieltro de grafito (P. Leung et al., 2012; Skyllas-Kazacos et al., 2011).

Con el fin de mejorar las propiedades superficiales de los electrodos de fieltro de grafito, se aplicaron en ellos tratamientos térmicos y químicos. Utilizar electrodos prístinos no ocasiona ninguna dificultad al momento de operar una batería de flujo redox de vanadio, sin embargo, realizar dichos tratamientos incrementan el rendimiento global de la celda. Incrementar los grupos funcionales de oxígeno (COH y COOH) en la superficie aumentamos los sitios activos que facilitan las reacciones redox (tratamiento térmico). Esto genera una baja resistencia de celda, baja caída óhmica, y aumentos en las eficiencias de voltaje y coulombica y la actividad electroquímica. Convertir la naturaleza hidrofóbica a hidrofílica del electrodo (tratamiento químico) permite que las especies activas se depositen con facilidad en los sitios activos presentes en la superficie del electrodo (Agar et al., 2013; K. J. Kim et al., 2015; Parasuraman et al., 2013; Pezeshki et al., 2015).

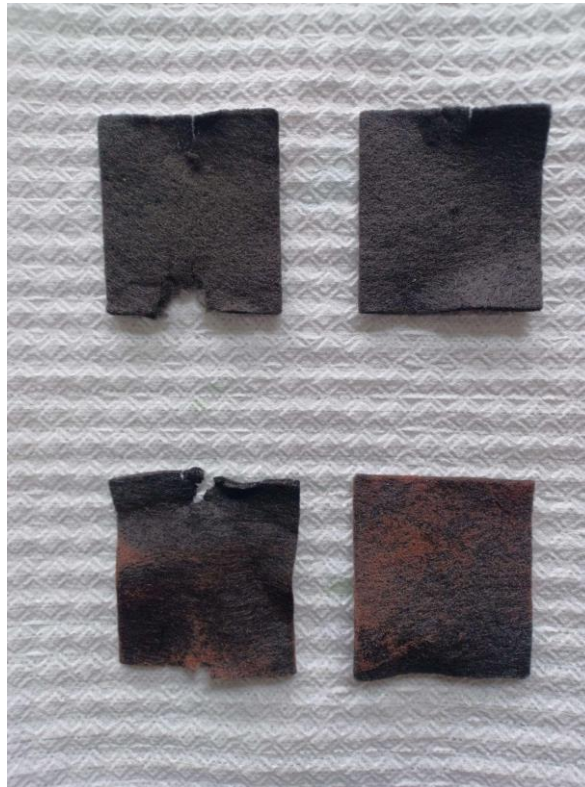
A lo largo de las operaciones de la celda electroquímica, el electrodo se degrada paulatinamente en ambas semiceldas de manera distinta. En el electrodo positivo la corrosión es debido a la oxidación lenta de los grupos funcionales en la superficie del electrodo a CO<sub>2</sub> y la reacción de evolución del oxígeno (OER). Estas reacciones producen la pérdida de la superficie electroquímicamente activa (ECSA) y un cambio en la morfología debido a la oxidación de los grupos funcionales. La degradación del electrodo positivo es más susceptible de ocurrir cuando la celda electroquímica está en condiciones de sobrecarga, es decir, cuando el potencial del electrodo sea mayor o igual que 1.9 V. Este proceso genera pérdidas en la densidad de corriente durante la carga, lo que resulta en una disminución de la eficiencia eléctrica de la celda (Derr et al., 2016; Yuan et al., 2019).



Por otro lado, en el electrodo negativo se produce la degradación del electrodo por la aparición del hidrógeno mediante la reacción de evolución del hidrógeno (HER), la cual compite con la reacción de reducción del  $V^{3+}$  a  $V^{2+}$ , afectando a las fibras de los electrodos (Derr et al., 2016; Yuan et al., 2019).

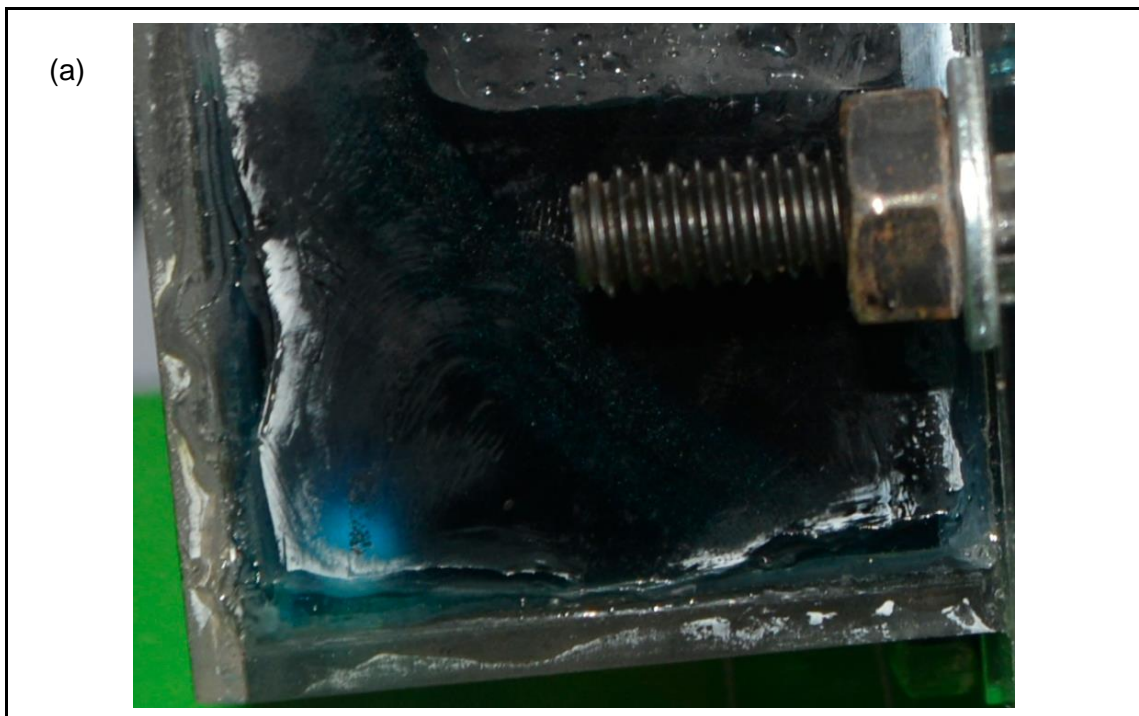


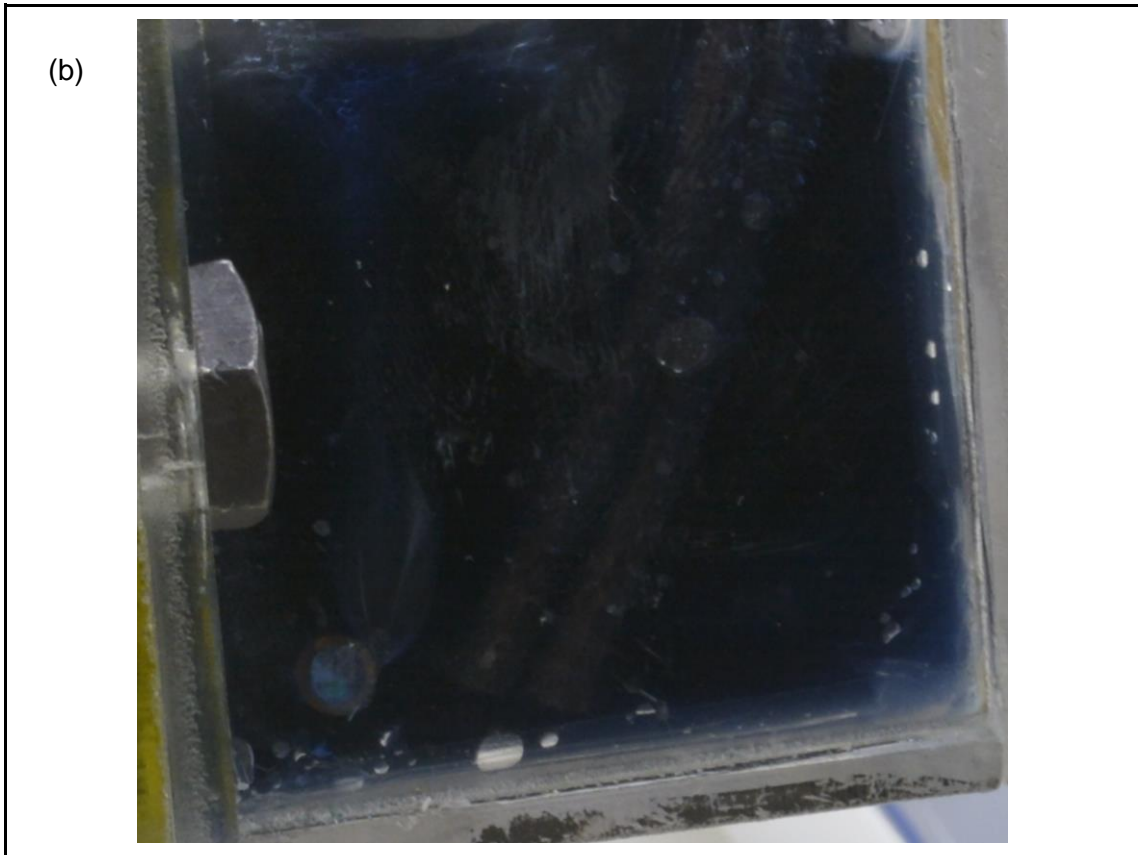
Los electrodos presentaron desgaste en su superficie luego de operar la celda electroquímica en procesos de producción de especies electroquímicas y durante dos procesos de carga-descarga, tanto simulado como galvanostático. En la Ilustración 30 se puede observar el desgaste estructural en los electrodos debido al maltrato generado por las pinzas lagarto que conecta al electrodo con el circuito eléctrico.



*Ilustración 30: Degradación de los electrodos de fieltro de grafito. De arriba hacia abajo electrodos positivos y negativos. Fuente: Autores.*

La coloración rojiza que presenta la superficie del electrodo negativo se origina por el medio altamente corrosivo del electrolito (presencia de ácido sulfúrico), provocando que poco a poco la pinza lagarto se corroa hasta alcanzar un estado que no permita mantener en uso a estos elementos. De igual manera, durante la operación de carga de la celda se observa en la superficie de los electrodos positivo y negativo la formación de pequeñas burbujas que principalmente bloquean los sitios activos del electrodo, impidiendo el flujo de las especies electrolíticas hacia los sitios activos. Es importante recalcar que las burbujas reducen la superficie electroquímicamente activa (ECSA) de los electrodos. Las burbujas en el electrodo positivo generan que se reduzcan los coeficientes de difusión y conductividad térmica e iónica, mientras que en el electrodo negativo se produce una reducción del coeficiente de transferencia de masa (Yuan et al., 2019). La formación de estas burbujas se debe a las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno en los electrodos positivo y negativo, respectivamente. La Ilustración 31 muestra las burbujas presentes en la superficie de los electrodos.





*Ilustración 31: Formación de burbujas en la superficie de los electrodos. a) Electrodo positivo y b) Electrodo negativo. Fuente: Autores.*

#### **4.3 Análisis de la concentración del electrolito**

Mediante un análisis de espectrometría de absorción atómica (AA) y una titulación potenciométrica se pudo determinar la concentración de la solución electrolítica de vanadio total (0.35 M  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ ) y de ácido sulfúrico (2.24 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Para usos más prácticos en VRFB no se debe utilizar electrolitos con concentraciones menores a 1.00 M de vanadio total. Un estudio realizado por Ghirlanda en 2018 utiliza electrolitos de bajas concentraciones (0.15 M y 0.30 M) para evaluar el rendimiento de la VRFB, obteniendo resultados favorables que son comparables a trabajos donde se utilizan concentraciones de electrolitos mayores a 1.00 M. Por lo general se recomienda que el electrolito posea concentraciones entre 1.00 M a 2.00 M de vanadio total para usos más prácticos (P. Leung et al., 2012; Skyllas-Kazacos et al., 2011). Es importante mencionar que las concentraciones altas de vanadio permiten mejorar el rendimiento de la celda electroquímica de vanadio, lo que incrementa el potencial de la celda y el potencial de trabajo, durante el proceso de descarga, sin que exista durante la operación de la batería pérdidas óhmicas significativas favoreciendo a la eficiencia de voltaje y por consiguiente a la eficiencia eléctrica de la batería (Ghirlanda, 2018; B. Jiang et al., 2016). No obstante,

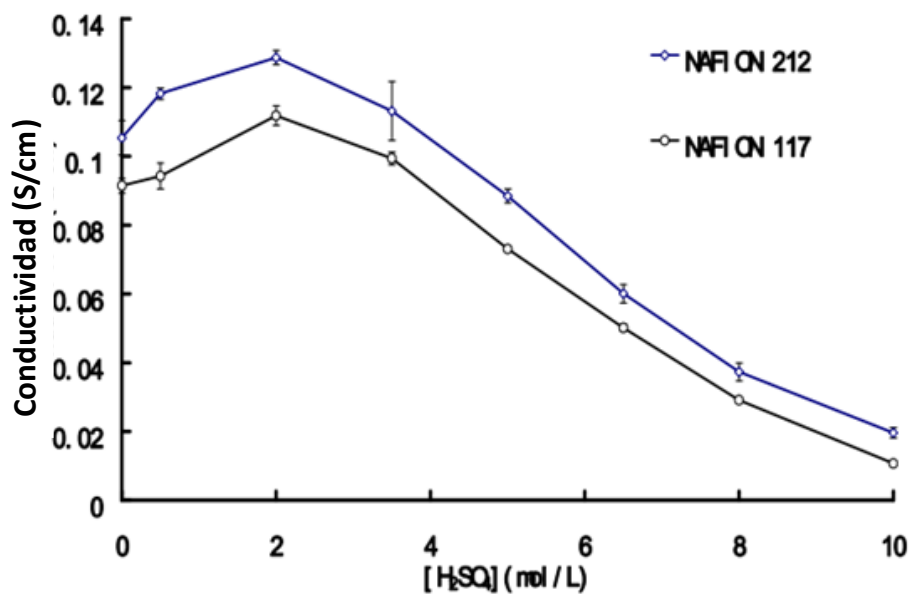
existe un límite en la concentración de vanadio en la solución electrolítica (Leung et al., 2012), en donde concentraciones de vanadio superiores a 2.00 M en la semicelda positiva facilita que el ion  $V(V)$  pueda precipitarse en pentóxido de divanadio ( $V_2O_5$ ) cuando la temperatura del medio acuoso supera los 40 °C; en caso de que esta temperatura sea inferior a 10 °C en la semicelda negativa, los iones  $V^{+2}$  y  $V^{+3}$  precipitan como óxidos de vanadio. El efecto de la termo precipitación puede reducirse mediante un aumento de la concentración de ácido sulfúrico en el medio electrolítico. A pesar de ello, si la concentración de ácido es muy alta, puede causar que la solubilidad del vanadil sulfato ( $VOSO_4$ ) se vea afectada, pudiendo solucionarse si se incrementa la temperatura del medio, pero recordando que temperaturas altas causan precipitación del ion pentavalente de vanadio. Dicho esto, varios estudios recomiendan que para tener un funcionamiento óptimo y fiable en los sistemas de flujo redox de vanadio, la temperatura de operación debe ser entre 10 a 40 °C y la concentración de vanadio entre 1.00 a 2.00 M, siendo más óptimo trabajar a 1.50 M (C. Choi et al., 2017; P. Leung et al., 2012; Skyllas-Kazacos et al., 2011).

Con respecto a la concentración de ácido sulfúrico, se conoce que un incremento en este parámetro, reduce la termo precipitación del ion pentavalente de vanadio, causando a la par, la disminución de la solubilidad de los iones de vanadio di, tri y tetravalentes de vanadio, por lo que se recomienda utilizar ácido sulfúrico con un rango de concentraciones de 0.10 a 5.00 M (C. Choi et al., 2017; Cunha et al., 2015; P. Leung et al., 2012). Poseer una concentración alta de ácido sulfúrico dentro del rango recomendado es muy ventajoso para la operación de la VRFB, permitiendo así mejorar las propiedades electroquímicas de la celda y también del vanadio en solución.

La autodescarga en VRFB a concentraciones altas de ácido y de vanadio total es más lenta debido a que existe un aumento de la viscosidad en la solución electrolítica. Las concentraciones altas de ambos componentes generan que el voltaje de circuito abierto (OCV) de la batería sea alto. Viscosidades altas en la solución electrolítica causan que se reduzcan los coeficientes de difusión de los iones de vanadio ( $VO^{2+}$ ), lo que significa que altas concentraciones de ácido sulfúrico generan un descenso de la tasa de permeabilidad de los iones de vanadio a través de la membrana, siendo muy beneficioso para la operación de la batería o celda. Cuando el medio electrolítico es bajo en cantidades de ácido sulfúrico, el aumento de la concentración de vanadio también genera una reducción en la permeabilidad de los iones tetravalentes de vanadio. Sin embargo, cuando el ácido sulfúrico alcanza concentraciones de 2.00 M en el medio

electrolítico, este opaca el efecto de la concentración de vanadio en la reducción de la permeabilidad (C. Choi et al., 2017; Ghirlanda, 2018; J. Lawton et al., 2018; J. S. Lawton et al., 2013).

Concentraciones mayores de ácido sulfúrico genera que se generen efectos adversos en la membrana de Nafion. En 2013 Tang et al. evaluaron la conductividad protónica en función de la cantidad de ácido contenida en el electrolito. En la Ilustración 32 se puede observar de cómo a partir de 0.00 M de ácido sulfúrico, la conductividad de la membrana aumenta hasta llegar a su pico máximo, coincidiendo a una concentración aproximada de 2.00 M de ácido sulfúrico. La conductividad de la membrana decrece mientras más se incremente la cantidad de ácido en el medio. Este fenómeno se debe a la deshidratación de la membrana debido a la exposición prolongada con el ácido sulfúrico (C. Choi et al., 2017; J. S. Lawton et al., 2013).



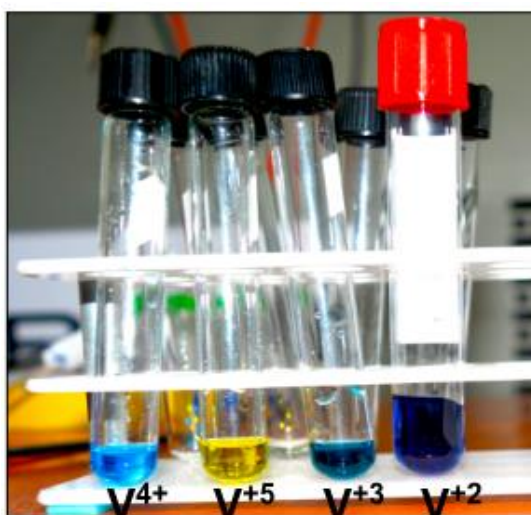
*Ilustración 32: Conductividad protónica de la membrana en función de la concentración de ácido sulfúrico. Fuente: Tang et al., 2013.*

El electrolito examinado posee la cantidad de ácido sulfúrico óptima para la operación de la celda electroquímica de vanadio, ofreciendo una viscosidad (212 mS/cm) y conductividad protónica adecuada según la literatura analizada. Por lo que se refiere a la cantidad de vanadio total en el electrolito, a pesar de que su concentración es baja con respecto a lo recomendado para usos prácticos y/o comerciales. Comparando la concentración empleada por Ghirlanda, la concentración obtenida en este trabajo es

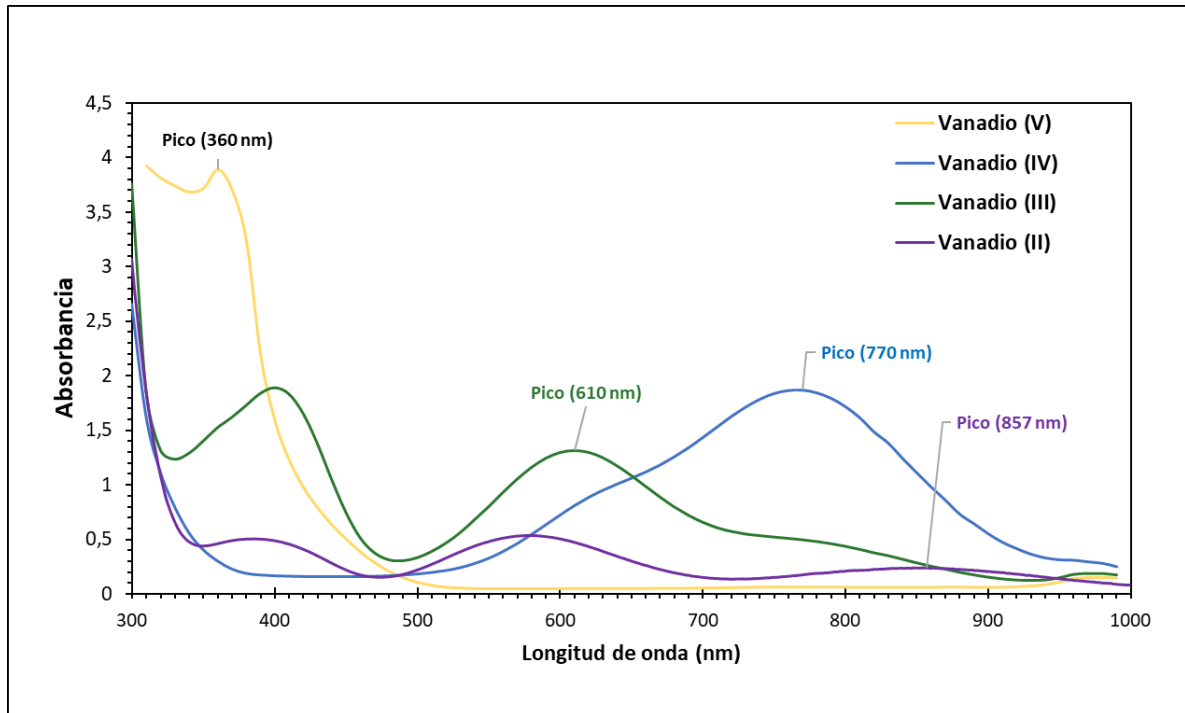
0.05 M mayor esta última, a pesar de eso se mostraron resultados favorables con dicha concentración para experimentaciones a escala laboratorio.

#### 4.3.1 Especies electrolíticas en UV-Visible

La determinación de las curvas espectrales para las cuatro especies electroquímicas de vanadio se realizó mediante un barrido espectral de UV-visible en un espectrofotómetro de microplacas. En la Ilustración 33 se observan las cuatro muestras de cada especie electroquímica de vanadio, las cuales se diluyeron a una relación de 1:2 con agua destilada para evitar interferencias en la señal al momento del análisis. La Ilustración 34 muestra los espectros de onda de las diferentes especies electrolíticas de vanadio en sus cuatro estados de oxidación 2+, 3+, 4+ y 5+, respectivamente. En ella se pueden observar los picos de onda de 857, 610, 770 y 360 nm de los cuatro iones de vanadio V(II), V(III), V(IV), V(V) respectivamente. Los picos de onda obtenidos en los máximos de absorbancia son similares a los que se puede observar en trabajos similares (C. Choi et al., 2017; N. H. Choi et al., 2013). En el caso del vanadio (II), es necesario mantener la muestra en un tubo de ensayo previamente sellado al vacío para evitar la oxidación a vanadio (III) y realizar el análisis de manera inmediata.



*Ilustración 33: Muestras de las especies de vanadio  $V^{+4}$ ,  $V^{+5}$ ,  $V^{+3}$ ,  $V^{+2}$ . Fuente: Autores.*

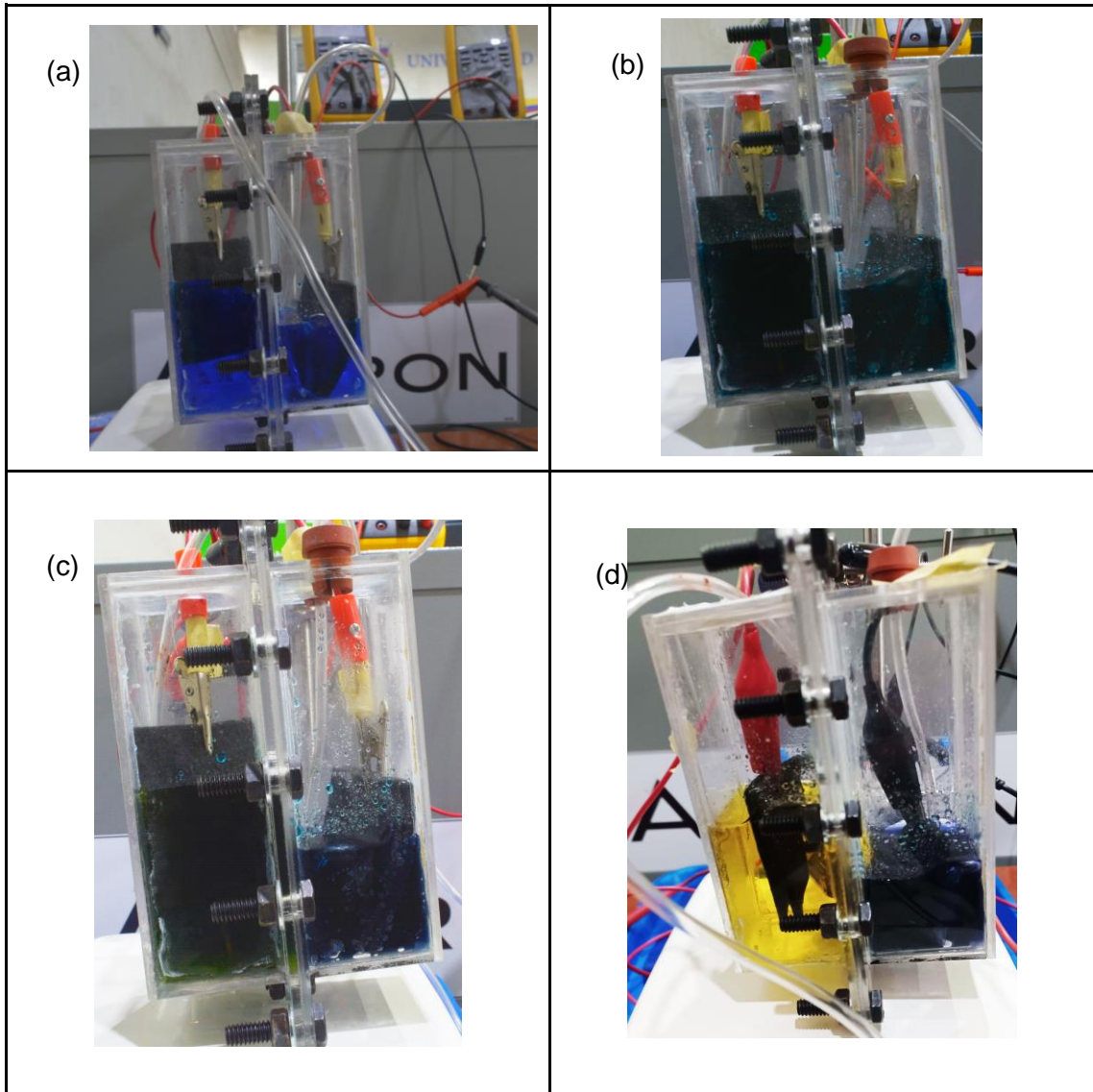


*Ilustración 34: Espectros de UV-vis de las cuatro especies de vanadio en el medio electrolítico con sus respectivos estados de oxidación: Curva morada V(II), curva verde V(III), curva azul V(IV) y curva amarilla V(V). Fuente: Autores.*

#### 4.5 Proceso de producción de especies faltantes de vanadio

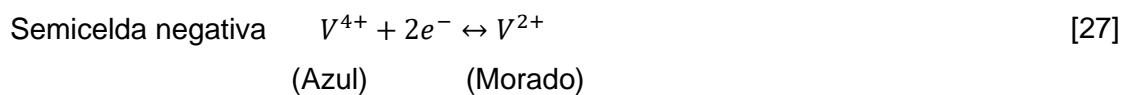
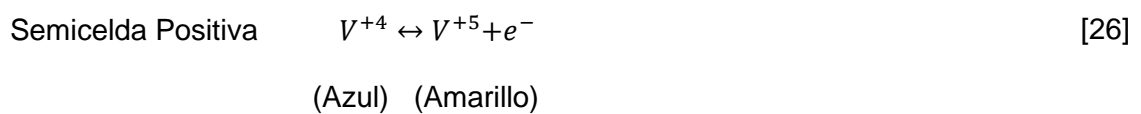
Se obtuvieron resultados favorables en la producción de especies vanadio (V(II), V(III), V(V)) de forma potencioestático (voltaje constante), con una relación de volumen de 2:1 (Ilustración 35a). La Ilustración 35 muestra el proceso de electrólisis en las diferentes etapas del proceso de producción de las especies de vanadio, en donde se observa el cambio de los colores conforme pasa el tiempo hasta llegar a obtener la coloración amarillo ( $V^{5+}$ ) en el compartimiento anódico y la coloración morada ( $V^{2+}$ ) en el compartimiento catódico. Estos colores son característico para los diferentes estados de oxidación que presenta el vanadio.





*Ilustración 35: Etapas de proceso de producción de especies de vanadio. Fuente: Autores.*

La reacción química que ocurre en la interfase electrolito-electrodo se representa en la Ecuación 26 y Ecuación 27 (Cunha et al., 2015). Para realizar la carga completa del electrolito negativo es necesario alcanzar el doble de electrones que el electrolito positivo. Por lo tanto, para lograr el equilibrio del sistema se agrega el doble de volumen de electrolito positivo.



A fin de realizar el análisis del comportamiento termodinámico y dinámico de la celda electroquímica, se registran los cambios del voltaje de la VRFB de dos maneras:

- Voltaje de circuito cerrado (CCV): El sistema se encuentra en estado dinámico, es decir, la celda está conectada a una fuente de energía, y por ende existe circulación de corriente generando las reacciones químicas (Ecuación 26 y Ecuación 27).
- Voltaje de circuito abierto (OCV): El sistema se encuentra en equilibrio, es decir, la celda no está conectada a la fuente de alimentación de corriente. Para registrar este dato, es necesario esperar aproximadamente 15 minutos después de desconectar la fuente de alimentación de corriente, con el fin de que el sistema se equilibre.

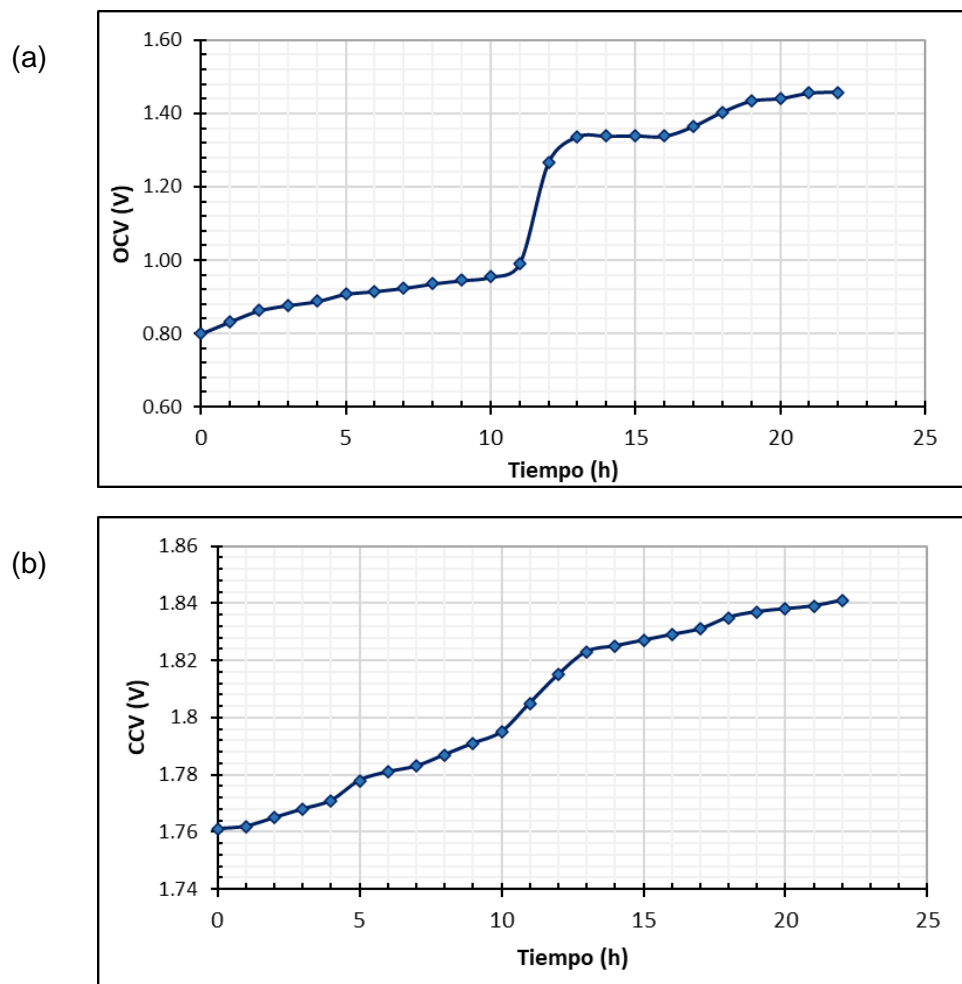
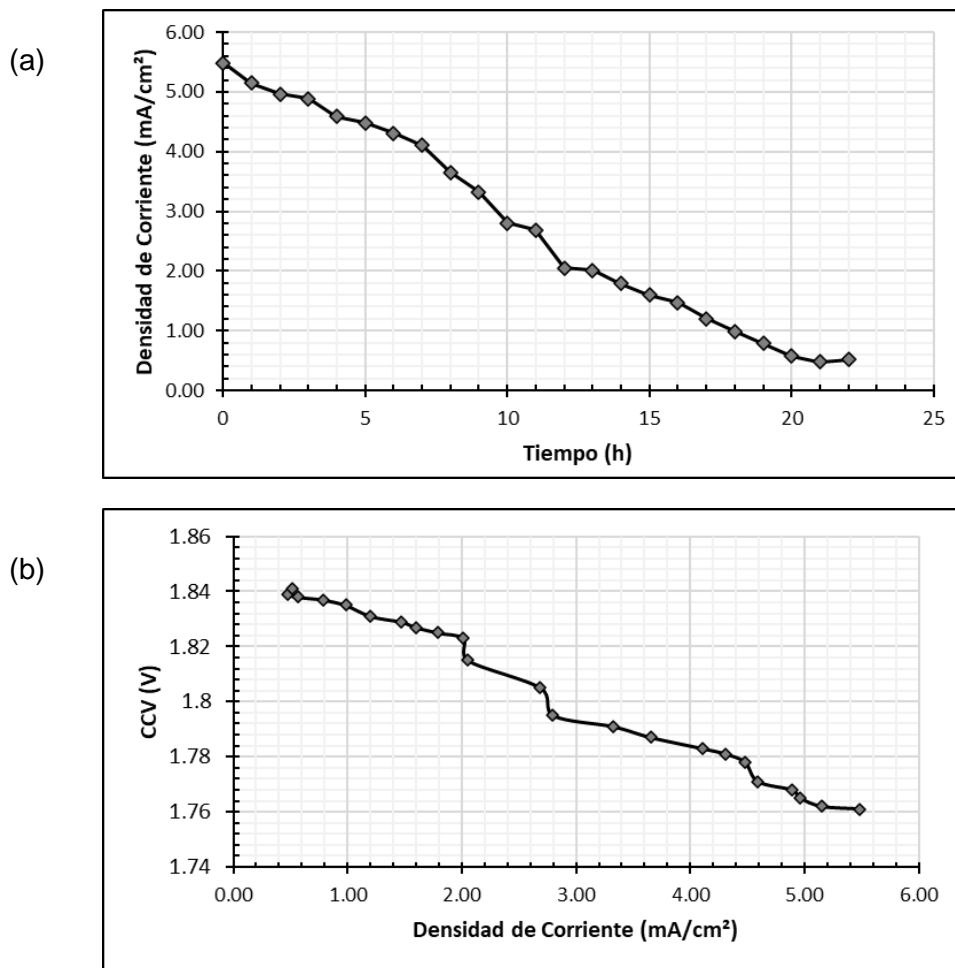


Ilustración 36: Curvas de Voltaje de la celda. a) Voltaje de Circuito Abierto vs. tiempo b) Voltaje de circuito cerrado vs. tiempo. Fuente: Autores.

La Ilustración 36a muestra la evolución del OCV con respecto al tiempo. Se observa que existe un salto cuando han transcurrido 11 horas de carga debido a que se supera el

potencial estándar de la reacción y se producen las especies de ( $V^{5+}$ ) y ( $V^{2+}$ ) en la interface electrodo-electrolito. El proceso de carga continua hasta que el Voltaje de circuito cerrado (CCV) sea similar al voltaje de fuente, alcanzando el valor de OCV de 1.458, cuyo estado de carga (SOC) está alrededor de del 80%.

Los valores de la variación de CCV (Ilustración 36b) son superiores a los valores de OCV (Ilustración 36a) debido a que el sistema necesita mayor energía para superar los sobrepotenciales causados por las pérdidas por activación cinéticas, pérdidas óhmicas (resistencia) y pérdidas por transferencia de masa (Mora Mera, 2016).



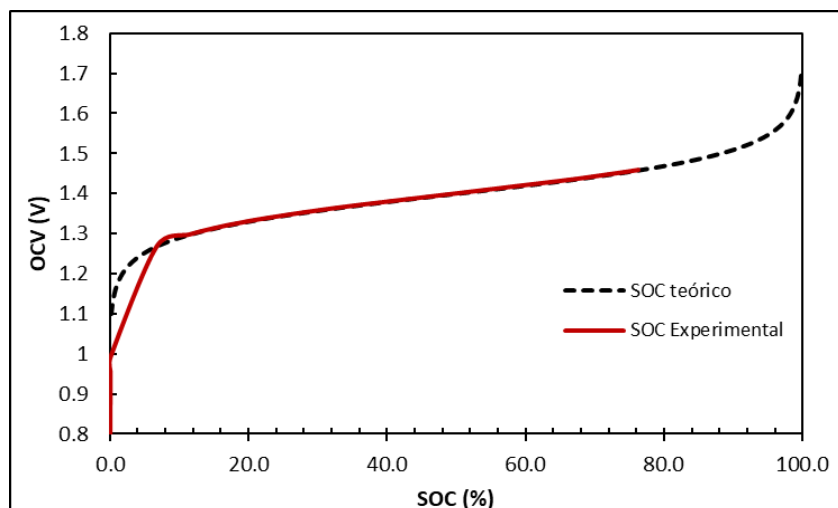
*Ilustración 37: Curva de densidad de corriente de alimentación. a) densidad de corriente vs. tiempo. b) CCV vs. densidad de corriente. Fuente: Autores.*

La Ilustración 37a muestra la variación de la densidad de corriente aplicada a la celda electroquímica en relación al tiempo. Se observa que el valor máximo de corriente se encuentra al inicio de la operación de carga, debido a que la diferencia de voltaje de la celda y el voltaje de la fuente es mayor por lo que necesita mayor flujo de corriente. Conforme esa diferencia de voltajes es mínima, el flujo de corriente será menor. De la

misma manera en la Ilustración 37b se observa que cuando el voltaje de celda (CCV) tiene un valor cercano al voltaje de fuente programado (1.85 V) la densidad de corriente es mínima.

Con este método de producción de especies (potenciostático) aplicado en este estudio, se logra alcanzar el estado carga (SOC) alrededor del 80%. En la Ilustración 38 muestra en línea roja el estado de carga alcanzado en la producción de las especies, que está en función del voltaje de celda cuando el sistema esté en equilibrio (OCV), el comportamiento de la curva de SOC experimental es semejante al SOC teórico (línea discontinua). La curva de estado de carga se obtuvo de acuerdo al método explicado en la sección 3.6.

El estado de carga obtenido este estudio es cercano al resultado obtenido en un estudio similar Mora Mera, (2016), donde obtuvo valores de estado de carga de 85.2%. Además, el mismo trabajo menciona que el método de carga potenciostático con relación de volumen 2:1 presenta los mejores resultados, dado que el CCV no supera el 1.9 V con lo cual se previene reacciones secundarias, y debido a la relación de volumen de 2:1 que se emplea, existe un equilibrio de carga para que las reacciones se produzcan.



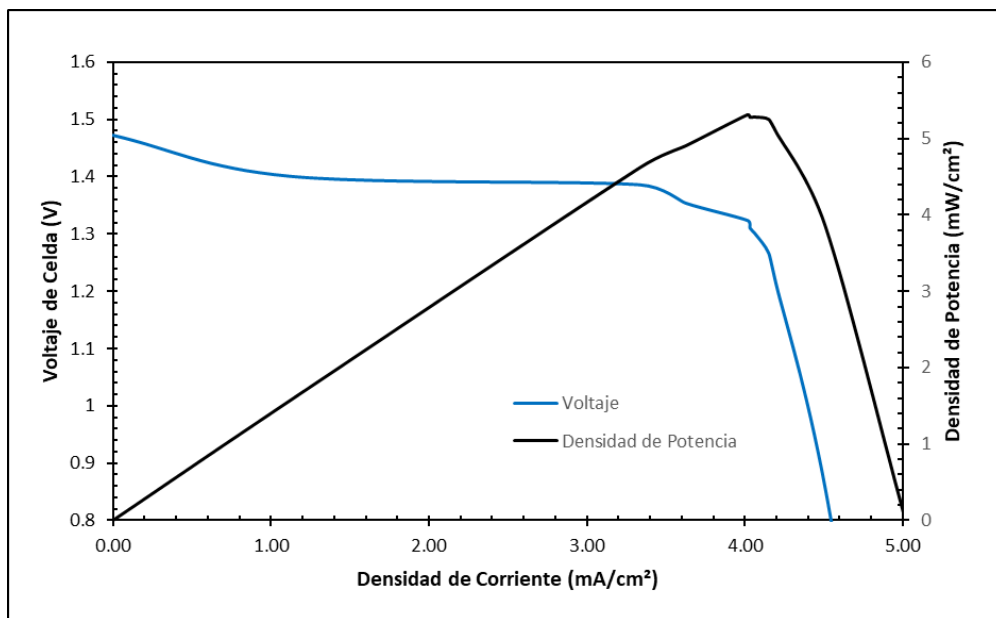
*Ilustración 38: Estado de Carga de la celda electroquímica en la producción de especies. Fuente: Autores.*

#### 4.6 Curva de polarización de la celda electroquímica

La curva de polarización de la celda electroquímica que se obtuvo en el experimento se muestra en la Ilustración 39. El análisis de esta curva es importante ya que permite

evaluar el rendimiento global de la celda, el cual se ve afectado por diferentes factores como el sobrepotencial de activación, el sobrepotencial óhmico y el sobrepotencial de concentración (Hung et al., 2017).

De acuerdo con la curva de polarización obtenida para la celda electroquímica construida, se determina que la operación óptima de la celda trabaja con una densidad de corriente aproximada de  $4.15 \text{ mA/cm}^2$ . La baja densidad de corriente que presenta la celda electroquímica se debe principalmente a la degradación de los electrodos y a la formación oxígeno e hidrógeno que reducen las áreas activas del electrodo como se menciona en la sección 4.2.



*Ilustración 39: Curva de polarización de la celda electroquímica (50% de SOC).  
Fuente: Autores.*

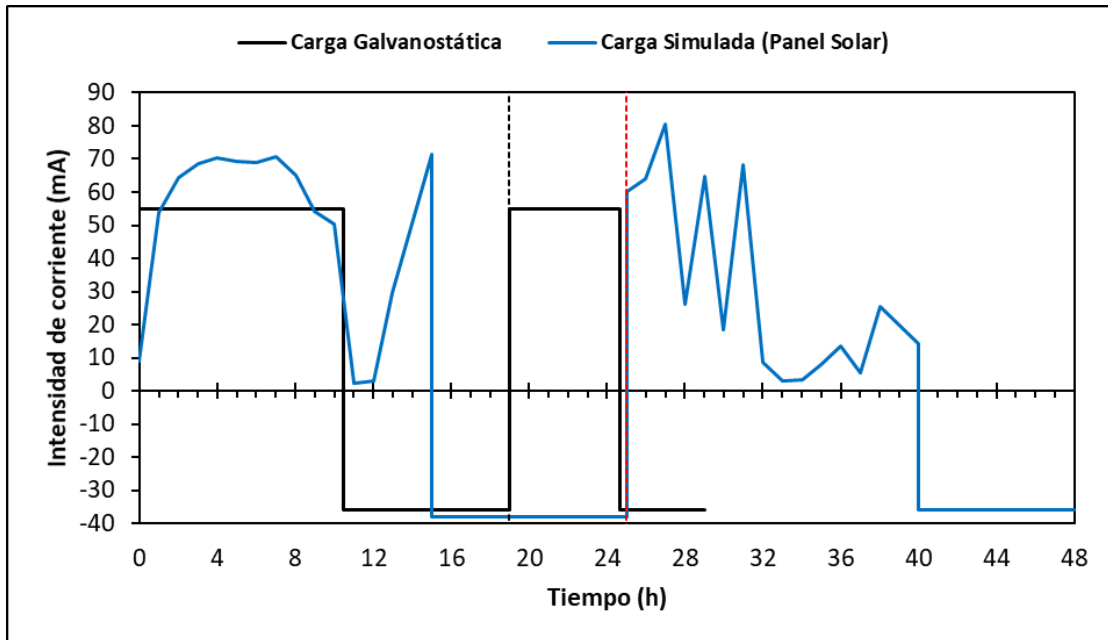
#### 4.7 Operación de la celda electroquímica: Carga (galvanostático y simulado) y descarga

Para la operación de VRFB, ambos compartimentos deben tener el mismo volumen para que el sistema esté equilibrado. Se coloca el  $V^{4+}$  (Azul) en semicelda positiva y el  $V^{3+}$  (Verde) en la semicelda negativa. Como se plantea en el último objetivo que es de comparar el rendimiento de la celda electroquímica sometida a dos tipos de carga, la carga galvanostática (corriente constante) y la carga que simulada mediante la radiación solar. Para poder realizar una comparación adecuada para los dos modos de carga se tomaron en cuenta las siguientes condiciones:

- Cada compartimiento contiene 55 mL de electrolito de partida para cada modo de carga.
- Los electrodos usados para los dos modos de carga son sometidos a los mismos tratamientos.
- La membrana debe ser cambiada para cada modo de carga, pero debe ser el mismo tipo de membrana (Nafion® 115).
- Se realizan dos ciclos de carga para ambos modos de operación, hasta alcanzar valores de OCV cercano a 1.47 V.
- La descarga para los dos modos de carga se realiza con una resistencia de 10 ohmio, hasta alcanzar valores de OCV 0.76 - 0.86V.

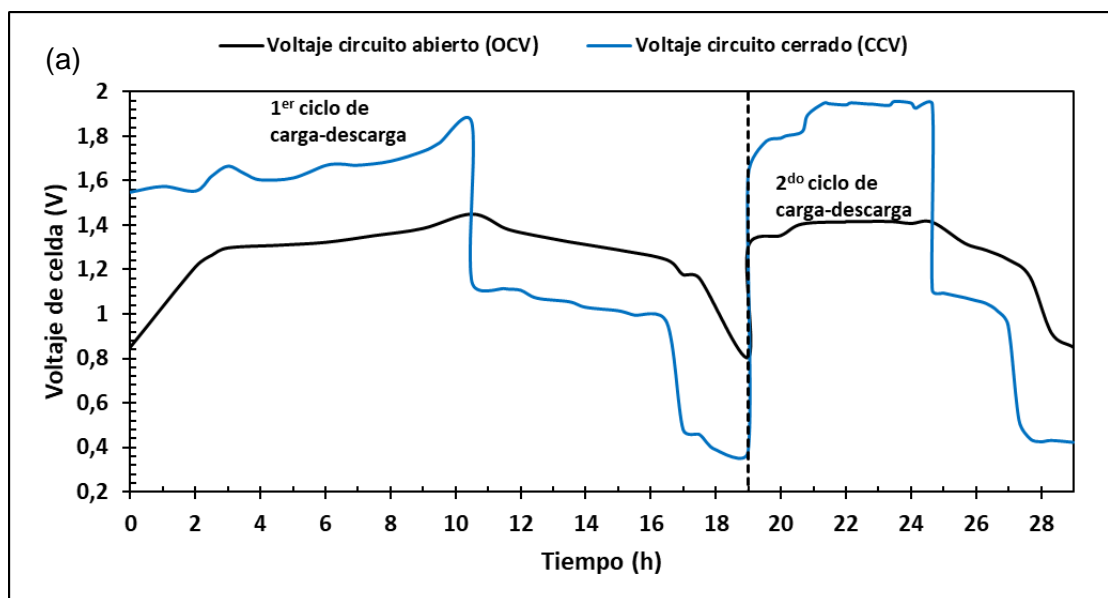
Los perfiles de corriente aplicados en la operación de la celda electroquímica se muestran en la Ilustración 40. Para carga en el modo galvanostático, se aplicó corriente constante de 55 mA (densidad de corriente 2.05 mA/cm<sup>2</sup>). Para la carga que simula la radiación solar, las corrientes que se aplicaron están en función del perfil solar obtenido. Cabe mencionar que las corrientes aplicadas a la celda electroquímica fueron menores que las obtenidas en el panel solar, esto con el objetivo de evitar sobrecargar (CCV mayor a 1.9V) la celda y que los componentes de la celda como el electrodo se vieran afectados.

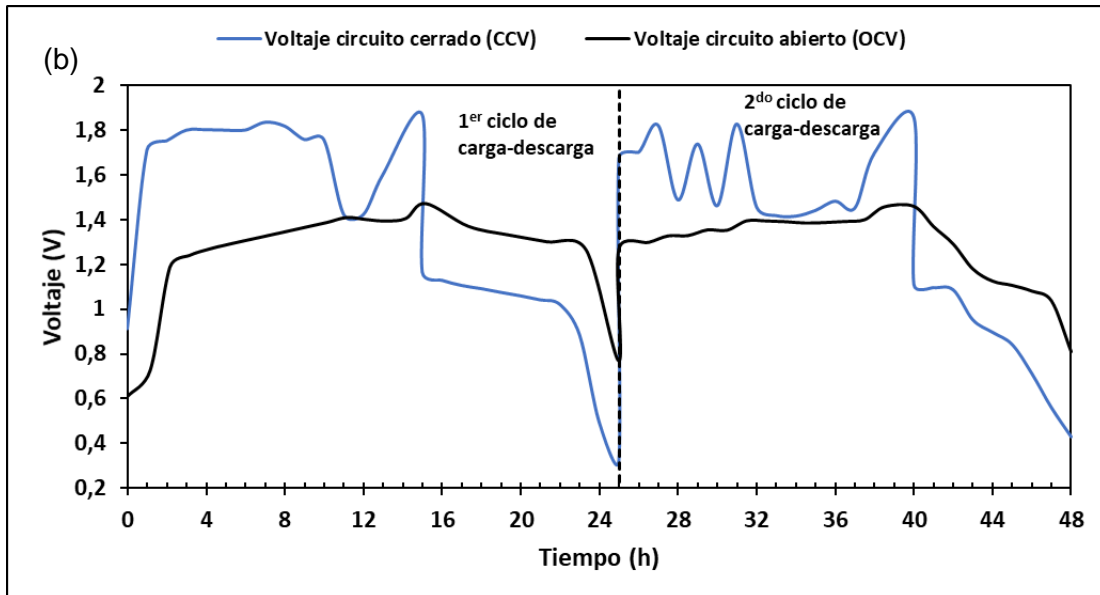
En la Ilustración 40 se observa que los valores máximos de corrientes aplicados para la carga galvanostática corresponden al medio día mientras que los valores mínimos son en las horas de mañana y de la tarde donde la intensidad de radiación solar es menor. La descarga se realiza a corriente constante de -36 mA. para ambos modos de carga.



*Ilustración 40: Perfiles de corrientes aplicados en los dos ciclos de carga de modo galvanostático y carga modo simulando la radiación solar. Fuente: Autores.*

La Ilustración 41 presenta la variación del voltaje de circuito abierto (OCV) y Voltaje de circuito cerrado (CCV) registrados en los dos ciclos de carga (modo galvanostático y modo simulado). En el modo de carga simulado se puede observar que los valores de OCV y CCV cambian de acuerdo con el perfil de corriente aplicado, el cual está en función del perfil solar. La variabilidad en el recurso solar es la razón por la que existen picos de voltaje, mientras que en el modo carga galvanostático el cambio de OCV y CCV es más uniforme.



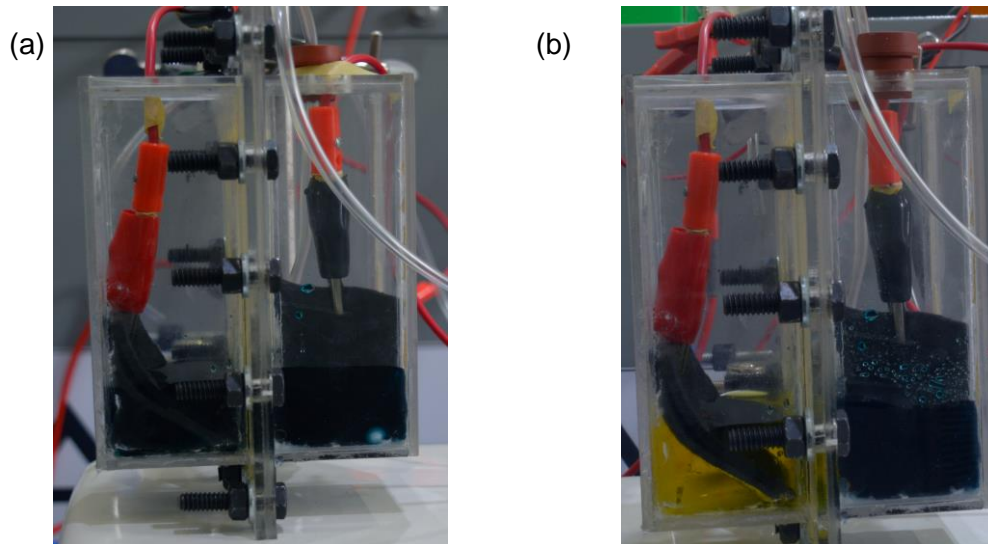


*Ilustración 41: Cambios de Voltaje de celda a circuito cerrado y voltaje a circuito abierto mediante. a) carga galvanostática b) carga Simulada. Fuente: Autores.*

En el segundo ciclo de carga (modo galvanostático) se puede observar que las curvas de OCV y CCV tienen un comportamiento atípico. El voltaje de circuito cerrado presenta un incremento rápido hasta llegar a 1.9 V y se mantiene en torno a ese valor hasta concluir la carga. El OCV de manera similar se incrementa hasta alcanzar 1.414 V y se mantiene alrededor de ese valor. Si el OCV no se incrementa es un indicativo de que la celda no está cargando, por lo tanto, se interrumpió el proceso de carga después de aproximadamente 6 horas.

Al verificar los colores de los electrolitos de cada semicelda, comparando los colores del inicio de proceso de carga (ver la Ilustración 42a) con los colores del final del proceso de carga (ver la Ilustración 42b), se observa que en el compartimiento positivo si existe el cambio de azul a amarillo, mientras que en el compartimiento negativo existe un ligero cambio de color del verde, pero no lleva a formarse el color morado, es decir que solo una parte de  $V^{3+}$  se redujo a  $V^{2+}$ . Este comportamiento puede atribuirse en primera instancia al desequilibrio electrolítico que es causado por el cruce de iones a través de la membrana, pero principalmente se debe a la formación de hidrógeno en la semicelda negativa debido a que el voltaje de celda alcanzó valores por encima de 1.90 V, por lo tanto, parte de la densidad de corriente aplicado es consumida en la formación de hidrógeno, como consecuencia, la conversión de  $V^{3+}$  a  $V^{2+}$  es menor a la conversión de  $V^{4+}$  a  $V^{5+}$  (Puleston et al., 2023; Jienkulsawad et al., 2023).

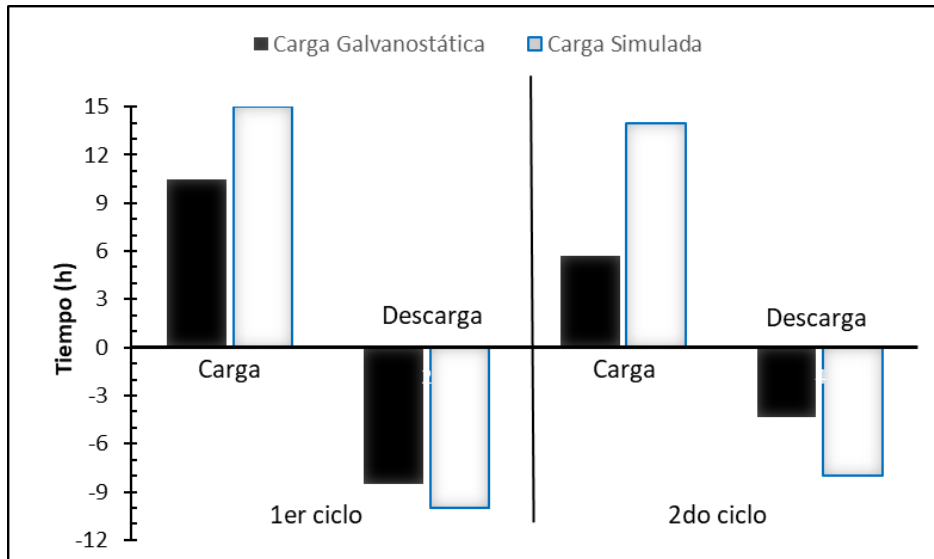




*Ilustración 42: Segundo ciclo de carga de la celda modo galvanostático. a) Estado inicial de carga. b) Estado final de carga. Fuente: Autores.*

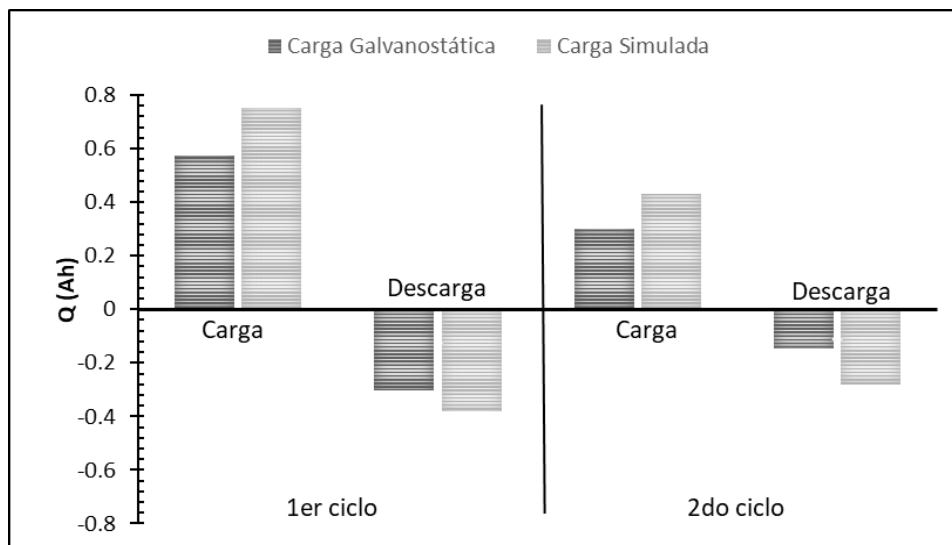
El tiempo de carga de la celda electroquímica se calcula dividiendo la capacidad de carga de la celda por la corriente aplicada en la carga. Utilizando la ecuación de la ley de Faraday (Ecuación 10) se obtiene que la capacidad teórica de la celda es de 0.515 Ah, y como la carga se realiza a corriente constante de 55 mA (modo galvanostático), se determina que requiere 9.38 horas para completar la carga de la celda. Por otro lado, el tiempo de carga experimental obtenida en el primer ciclo de carga de modo galvanostático es de 10.5 horas, dando una diferencia entre el tiempo teórico y el tiempo experimental del 12%. Esta diferencia se puede considerar baja, ya que es valor cercano al resultado de un estudio realizado por López-Vizcaíno et al., (2017) alcanzando un valor 9.3 % aplicando densidad de corriente constante de 6.25 mA/cm<sup>2</sup>.

Por otra parte, si observamos la Ilustración 43 se puede evidenciar que los tiempos de carga de modo simulado son superiores (15 horas el primer ciclo) al de los tiempos de carga de modo galvanostático. Esto se debe al perfil de corriente aplicado que presenta zonas donde la corriente es mínima, provocando que las reacciones tanto en el ánodo como el cátodo sean lentas, siendo más susceptible a las reacciones de autodescarga ya sea por cruce de iones (Mohamed et al., 2015) o por oxidación de iones V<sup>2+</sup> en contacto con el aire (Lourenssen et al., 2019).



*Ilustración 43: Tiempos de carga y descarga de la operación de la celda electroquímica. Fuente: Autores.*

Los tiempos de carga y descarga independientemente del modo de carga son menores en el segundo ciclo de operación. La diferencia de carga más notoria se da en el modo de carga galvanostático que pasa de 10.5 h en el primer ciclo a 5.6 h en el segundo ciclo. Esto es debido a que en el segundo ciclo sólo se alcanzó un estado de carga de 56 % a causa de los problemas que se explicaron anteriormente, mientras que para el modo de carga simulada la diferencia de tiempo de carga entre el primer y segundo ciclo es de 1h.



*Ilustración 44: Cambio de la capacidad de carga en los ciclos de operación de la batería. Fuente: Autores.*

Las cargas acumuladas y entregadas se muestran en la Ilustración 44. Se puede observar que, indistintamente del modo de operación de la celda, existe una disminución en el segundo ciclo. La pérdida de capacidad es un efecto del desequilibrio electrolítico causada por la difusión de los iones de vanadio a través de la membrana con el funcionamiento prolongado de la celda (Jienkulsawad et al., 2023). Las especies cruzadas generan reacciones de autodescarga (Ecuaciones 4, 5, 6, 7, 8 y 9), provocando la acumulación de iones de vanadio en una semicelda y por consiguiente la disminución de los iones en la otra semicelda. Además, las reacciones secundarias de producción de hidrógeno (Ecuación 24) y oxígeno (Ecuación 23) en las semiceldas negativas y positivas respectivamente, también contribuyen al desequilibrio electrolítico.

Si bien no se puede cuantificar los iones de vanadio difundidos a través de la membrana, ni la evolución de gases (oxígeno e hidrógeno) en este estudio, debido a problemas de disponibilidad de equipo, pero se puede evidenciar el efecto de pérdida de capacidad de acuerdo a los datos obtenidos en los ensayos realizados (Ilustración 44). A partir de los resultados de los ensayos se puede deducir que la pérdida de capacidades en el modo de carga galvanostático está principalmente asociado a las reacciones de producción de hidrógeno y oxígeno debido a que el voltaje de celda alcanzó el valor de 1.9 V, y en menor medida por el cruce de iones y oxidación de  $V^{2+}$  por el aire. Por otro parte, en modo de carga simulado, la capacidad se ve afectada principalmente por un mayor cruce de iones a través de la membrana debido a un mayor tiempo de operación (48 horas).

En un estudio reciente realizado por Jienkulsawad et al., en el que utilizando la misma membrana (Nafion® 115) y electrodo (fieltro de grafito), reporta que existe pérdida drástica en los primeros ciclos de carga y se estabiliza después de 100 ciclos de carga. Por ejemplo, durante los primeros 25 ciclos de carga pierde aproximadamente el 40% de la capacidad de carga, estas pérdidas están asociadas principalmente al cruce de iones y por reacciones secundarias. Las pérdidas de capacidad registradas en el presente estudio son mayores a las de literatura, y esto se debe probablemente a que en el presente estudio se suma una causa más que es la pérdida de agua de las semiceldas durante los ciclos de operación.

El porcentaje de pérdida de agua de las semiceldas y en los dos ciclos de operación de la batería se presentan en la Tabla 8. Se determinan algunas causas para estas pérdidas en los dos modos de operación, la primera causa que puede afectar a ambas semiceldas es debido a la absorción del agua por parte de los electrodos, otra de las causas posibles es la evaporación del agua debido al diseño tipo tanque de la celda que no cuenta con

cierre hermético. Como se puede observar, las pérdidas son mayores en las semiceldas negativas para ambos modos de operación y esto se debe a que, al burbujear el nitrógeno causa que el electrolito salpique y se queden impregnadas en las paredes de la celda. Por otra parte, también existe el cruce de agua a través de la membrana causada principalmente por ósmosis, el cruce se da en dirección de la semicelda negativa a la semicelda positiva (Sun et al., 2010).

La pérdida total de agua en el modo de operación simulado es de 9.1%, que es ligeramente mayor al modo de operación galvanostático, que presenta una pérdida total de agua de 6.36%. La posible causa de mayor pérdida en el modo simulado está relacionada con el tiempo de operación que es mayor comparado con el modo de carga galvanostático. Este comportamiento de las pérdidas de agua también es reportado en estudio realizado por (López-Vizcaíno et al., 2017).

*Tabla 8: Porcentaje de pérdida de volumen en cada semicelda. Fuentes: Autores.*

| <b>Modo de carga</b>  | <b>Semicelda positiva</b> | <b>Semicelda negativa</b> | <b>% Pérdida total</b> |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|
| <b>Galvanostático</b> | 3.64                      | 9.1                       | 6.36                   |
| <b>Simulado</b>       | 5.45                      | 12.73                     | 9.1                    |

Los valores del estado de carga para los dos métodos de operación de la celda se determinaron mediante la aplicación de las Ecuación 20 y Ecuación 21. En la Tabla 9 se puede observar que en el primer ciclo de carga en ambos métodos de operación se alcanza un mayor estado de carga y decrece mientras se incrementan los ciclos de carga y descarga de la celda electroquímica. El estado de carga durante el primer ciclo de carga-descarga fue de 78.84% y 80.33% para el modo de carga galvanostática y carga simulada respectivamente. Se observa una disminución del estado de carga en ambos modos de operación en el segundo ciclo de carga de 56.9% y 76.06% para los modos de carga galvanostática y simulada respectivamente. El descenso brusco del estado de carga en el segundo ciclo con el modo de operación galvanostático se debe a la evolución del hidrógeno en el electrodo negativo. Otra causa del descenso del estado de carga en el segundo ciclo de carga es ocasionada por el cruce de los iones de vanadio a través de la membrana durante la carga, siendo esta tasa de difusión uno de los factores determinantes en el valor de la eficiencia coulombica. Además, un valor bajo del OCV medido, que es un indicador del estado de carga, es una medida de que existe un bajo porcentaje de utilización de las especies iónicas de vanadio lo que

conlleva a una reducción de la capacidad de carga a medida con que se avancen los ciclos de operación (Luo et al., 2013).

*Tabla 9: Estados de carga (SOC) obtenidos. Fuente: Autores.*

| <b>Modo de carga</b> | <b>Primer ciclo</b> | <b>Segundo Ciclo</b> |
|----------------------|---------------------|----------------------|
| Galvanostático       | 78.84               | 56.9                 |
| Carga Simulada       | 80.33               | 76.06                |

Para evaluar y comparar el rendimiento global de la celda electroquímica en ambos modos de carga se determinaron las eficiencias coulombica ( $\eta_C$ ), de voltaje ( $\eta_V$ ) y eléctrica ( $\eta_E$ ) mediante las ecuaciones indicadas en la literatura (Jienkulsawad et al., 2023). En la Tabla 10 se muestran las eficiencias calculadas, comparando el primer ciclo en ambos modos de operación se observa que el modo de carga galvanostático logra una mayor eficiencia eléctrica, esto se debe a que durante la operación de carga simulada se obtiene una menor eficiencia de voltaje a comparación con la carga galvanostática 79.25% y 66.45% respectivamente, debido a que los tiempos de carga y descarga en el proceso simulado son mayores con respecto a la carga galvanostática.

Tiempos mayores de operación de carga-descarga conlleva al descenso de la eficiencia eléctrica dado que los iones de vanadio tienen un mayor margen de difusión a través de la membrana, siendo la tasa de difusión de los iones de vanadio uno de los factores determinantes para la eficiencia coulombica debido a que existe gradientes de concentración de cada ion en sus respectivas semiceldas. Además, la difusión de los iones de vanadio también es responsable de las caídas óhmicas que afecta a la eficiencia de voltaje. A mayores tiempos de carga-descarga mayor será el tiempo de exposición de la membrana al electrolito de vanadio; este constante contacto de la membrana con electrolito ocasiona que la membrana se deshidrate por acción del ácido sulfúrico contenido en la solución electrolítica. La deshidratación de la membrana conlleva a una menor conductividad protónica en ella lo que provoca un descenso en la eficiencia de voltaje de la celda tal como se observa en la Tabla 10, las eficiencias de voltaje son menores en el proceso de carga simulado a comparación con el proceso de carga galvanostático.

Con respecto a la eficiencia coulombica, se obtienen valores bajos entre 52.54% a 49.01% en la carga galvanostática y 50.4% a 64.6% en la carga simulada. Estas últimas con eficiencias mayores que las obtenidas en operación galvanostática debido a la

intermitencia del perfil de corriente obtenido de los paneles solares conduce a que la relación entre las intensidades de corriente de carga y descarga en el proceso simulado sea mayor que la relación de corrientes en el proceso galvanostático. Sin embargo, estos valores son menores si se comparan con otros estudios siendo la principal causa la baja densidad de corriente aplicada en los procesos de carga dado que valores altos de eficiencias coulombica se logran medida de que se aumente las densidades de corriente debido a que se reducen los tiempos en los ciclos de operación y por consiguiente reduce la tasa de difusión de los iones de vanadio a través de la membrana (B. Jiang et al., 2016; Mohamed et al., 2015; A. Tang et al., 2011). De igual manera, las reacciones parasitarias en las semiceldas, reacción de evolución de hidrógeno (HER) y reacción de evolución de oxígeno (OER) reducen la eficiencia coulombica debido a que estas consumen una porción de las densidades de corriente aplicadas en la celda durante los procesos de carga (F. Chen et al., 2012; A. Tang et al., 2011; Yuan et al., 2019). Del mismo modo que en la eficiencia de voltaje, el cruce de iones también afecta de manera negativa a la eficiencia coulombica.

La eficiencia eléctrica (41.64%) obtenida en el primer ciclo de carga galvanostática es mayor que la eficiencia eléctrica (33.49%) del primer ciclo del proceso simulado debido a que la eficiencia de voltaje del primer método es mayor, esto quiere decir que la eficiencia de voltaje es el término determinante en la eficiencia eléctrica de la celda (B. Jiang et al., 2016). Además, comparando los dos ciclos de operación en el método de carga simulada se evidencia una mínima varianza en las eficiencias eléctricas obtenidas 33.49% y 32.86% para el primer y segundo ciclo, respectivamente. Esta situación no se ve reflejada en la carga galvanostática, existiendo una varianza notable entre la eficiencia eléctrica (41.64%) del primer ciclo con respecto al segundo ciclo (33.12%). Esta diferencia es causada por las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno que se produjeron cuando el potencial a circuito cerrado subió a 1.9 V tal como se evidencia en el respectivo SOC en la Tabla 9

Tabla 10: Eficiencias de la celda obtenida en los diferentes modos de carga. Eficiencia coulombica ( $\eta_c$ ), eficiencia de voltaje ( $\eta_v$ ) y eficiencia eléctrica ( $\eta_E$ ).  
Fuente: Autores.

| Ciclo          | Modo de Carga  |          |          |                |          |          |
|----------------|----------------|----------|----------|----------------|----------|----------|
|                | Galvanostático |          |          | Carga Simulada |          |          |
|                | $\eta_c$       | $\eta_v$ | $\eta_E$ | $\eta_c$       | $\eta_v$ | $\eta_E$ |
| <b>Primer</b>  | 52.54          | 79.25    | 41.64    | 50.4           | 66.45    | 33.49    |
| <b>Segundo</b> | 49.01          | 67.57    | 33.12    | 64.6           | 50.84    | 32.86    |

En un estudio realizado en 2015 por Mohamed et al, compara dos muestras electrolíticas con diferente concentración de vanadio de 1.6 M y 0.8 M, en la cual se determina que el electrolito de mayor concentración de vanadio (1.6 M) logra alcanzar valores más elevados en las tres eficiencias. Esto quiere decir que a medida que se reduce la concentración de vanadio total en la solución electrolítica se obtienen valores de eficiencias más bajas teniendo en cuenta que la concentración utilizada en este trabajo es de 0.35 M siendo un más de la mitad de la menor concentración utilizada en el estudio mencionado.

A pesar de ello, al comparar los resultados obtenidos en función de las eficiencias determinadas en ambos métodos de operación, estos no difieren mucho entre sí lo cual determina la factibilidad del uso de los sistemas de almacenamiento de energía a base de vanadio acoplado a sistemas de paneles fotovoltaicos pudiendo mejorar el rendimiento global del sistema aumentando las densidades de corriente y de concentración de vanadio hasta un valor máximo.

## 5. Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Se ha diseñado y construido una celda electroquímica de vanadio tipo tanque a escala de laboratorio con capacidad total de 200 mL de electrolito en cada semicelda, separada por una membrana de Nafion® 115. El electrodo de trabajo es del tipo fieltro de grafito de 26.8 cm<sup>2</sup>, el cual fue previamente sometido a tratamiento térmico y químico. El material de la carcasa es de acrílico, lo que permite que resista al medio corrosivo del electrolito y que, además, facilite la visualización de los cambios de color de los electrolitos. La celda está diseñada para operar con flujo constante de nitrógeno gaseoso. En síntesis, la celda diseñada y construida es adecuada para estudios a nivel de laboratorio.

Se ha determinado las características de la celda electroquímica, cuya potencia es de 5.3 mW/cm<sup>2</sup>, operando con 55 mL de electrolito con concentración de 0.35 mol/L de vanadio total y una conductividad de 212 mS/cm. Esta celda presenta una densidad de corriente máxima de trabajo de 4.12 mA/cm<sup>2</sup> a una tensión de 1.4 V. La capacidad de almacenamiento de energía de la celda es de 520 mAh (0.52 Ah) y alcanza estados de carga de hasta el 80%.

Por otra parte, se pudo evaluar la celda electroquímica sometida a dos modos de carga, galvanostático (corriente constante) y simulada mediante perfil de radiación solar (corriente variable). Una de las diferencias más notables tiene relación con el tiempo de operación total, ya que para la carga galvanostática fue de 29 horas, mientras que para la carga simulada fue de 48 horas. Esta diferencia se debe a la variabilidad del perfil de corriente aplicado en el segundo modo de carga. Por otro lado, el modo de carga simulada alcanzó estados de carga (SOC) superiores al galvanostático.

Los dos modos de carga sufrieron desequilibrio electrolítico, y por consiguiente la pérdida de la capacidad en el segundo ciclo de operación. El modo galvanostático se vió afectado principalmente por la producción de reacciones secundarias dado que el voltaje a circuito cerrado (CCV) superó los 1.9 V, mientras para el modo simulado se le atribuye como causa principal a la difusión de iones a través de la membrana. En cuanto a las eficiencias eléctricas determinadas, el modo de carga simulado alcanzó eficiencias de 33.49% y 32.86% en el primer y segundo ciclo de carga respectivamente, mientras que el modo de carga galvanostático alcanzó eficiencias de 41.64% en el primer ciclo y 33.12% en el segundo ciclo. Las eficiencias del modo de carga simulado son



ligeramente menores comparadas al modo de carga galvanostático. Esta diferencia de eficiencia es mayor en el primer ciclo de carga, pero al comparar las eficiencias de primer ciclo con las de segundo ciclo en los dos modos de carga, el modo simulado presenta menor pérdida.

Por lo tanto, en base a los datos obtenidos en los ensayos, se concluye que la celda electroquímica de flujo redox de vanadio es factible para el uso de almacenamiento de energía producida por sistema fotovoltaico. El control del voltaje de la celda es crucial para evitar el desequilibrio causado por las reacciones secundarias, puesto que el reequilibrio del electrolito requiere métodos más complicados para recuperar su capacidad, no siendo así para el desequilibrio causado por cruce de iones que se recupera con un remezcla periódico de electrolitos de ambas semiceldas.

## 5.2 Recomendaciones

Las recomendaciones que se plantean para para futuras investigaciones de las celdas electroquímicas de vanadio son:

- Incorporar el análisis del flujo de electrolitos durante el proceso de operación de la celda ya que es un parámetro muy importante en las baterías de flujo redox, puede afectar de manera positiva o negativa a los otros parámetros como la eficiencia eléctrica y el cruce de iones a través de la membrana.
- Determinar el estado de carga de la celda electroquímica en función de concentración de los iones de vanadio la cual ofrece resultados más confiables.
- Cuantificar los iones de vanadio difundidos a través de la membrana para controlar la pérdida de capacidad.
- Para conocer de primera mano la influencia del espesor de la membrana en el valor de las eficiencias coulombica, de voltaje y eléctrica, se recomienda en futuras investigaciones emplear membranas de nafion con diferentes espesores.
- Además, si se desea determinar la diferencia de la tasa de difusión de los iones de vanadio entre diferentes tipos de membranas, se recomienda utilizar membranas de intercambio iónico anfóteras para compararlas frente a la membrana de Nafion® 115.
- Para incrementar los valores de las eficiencias y reducir la tasa de transferencia de iones (permeabilidad), se recomienda someter a la membrana a un pretratamiento.

## 6. Referencias Bibliográficas

- Aberoumand, S., Woodfield, P., Shabani, B., & Dao, D. V. (2020). Advances in electrode and electrolyte improvements in vanadium redox flow batteries with a focus on the nanofluidic electrolyte approach. *Physics Reports*, 881, 1-49. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.08.001>
- Agar, E., Dennison, C. R., Knehr, K. W., & Kumbur, E. C. (2013). Identification of performance limiting electrode using asymmetric cell configuration in vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 225, 89-94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.016>
- Aguilera González, V. E., & Sandoval Espinosa, D. A. (2016). Dimensionamiento de un sistema fotovoltaico para la alimentación de oficinas de una nave industrial. <http://tesis.ipn.mx/xmlui/handle/123456789/16822>
- Alotto, P., Guarnieri, M., & Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 325-335. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.001>
- Amiri, H., Khosravi, M., Ejeian, M., & Razmjou, A. (2021). Designing Ion-Selective Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Technologies*, 6(10), 2001308. <https://doi.org/10.1002/admt.202001308>
- Arenas, L. F., Ponce de León, C., & 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://doi.org/10.1016/j.est.2017.02.007>
- Cao, L., Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C., & Noack, J. (2018). A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 27(5), 1269-1291. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.007>
- Castañeda, L. F., Walsh, F. C., Nava, J. L., & Ponce de León, C. (2017). Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and

- applications. *Electrochimica Acta*, 258, 1115-1139.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.165>
- Castaño-Gómez, M., & García-Rendón, J. J. (2020). Análisis de los incentivos económicos en la capacidad instalada de energía solar fotovoltaica en Colombia. *Lecturas de Economía*, 93, Article 93.  
<https://doi.org/10.17533/udea.le.n93a338727>
- Chatzivasileiadi, A., Ampatzi, E., & Knight, I. (2013). Characteristics of electrical energy storage technologies and their applications in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 814-830.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.023>
- Chen, D., Hickner, M. A., Agar, E., & Kumbur, E. C. (2013). Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries. *Electrochemistry Communications*, 26, 37-40.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.007>
- Chen, F., Liu, J., Chen, H., & Yan, C. (2012). Study on hydrogen evolution reaction at a graphite electrode in the all-vanadium redox flow battery. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(4), 3750-3764. Scopus.
- Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., & Ding, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291-312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>
- Chieng, S. C., Kazacos, M., & Skyllas-Kazacos, M. (1992). Modification of Daramic, microporous separator, for redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science*, 75(1-2), 81-91. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80008-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80008-8)
- Choi, C., Kim, S., Kim, R., Choi, Y., Kim, S., Jung, H., Yang, J. H., & Kim, H.-T. (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>

- Choi, N. H., Kwon, S., & Kim, H. (2013). Analysis of the Oxidation of the V(II) by Dissolved Oxygen Using UV-Visible Spectrophotometry in a Vanadium Redox Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), A973. <https://doi.org/10.1149/2.145306jes>
- Colt, G., Márquez, J., & Márquez, O. (2010). Evaluación de una celda Redox de Vanadio. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 14(56), 183-188.
- Cunha, Á., Martins, J., Rodrigues, N., & Brito, F. P. (2015). Vanadium redox flow batteries: A technology review. *International Journal of Energy Research*, 39(7), 889-918. <https://doi.org/10.1002/er.3260>
- Derr, I., Bruns, M., Langner, J., Fetyan, A., Melke, J., & Roth, C. (2016). Degradation of all-vanadium redox flow batteries (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy: Part 2 electrochemical degradation. *Journal of Power Sources*, 325, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.040>
- Flox, C., Skoumal, M., Rubio-Garcia, J., Andreu, T., & Morante, J. R. (2013). Strategies for enhancing electrochemical activity of carbon-based electrodes for all-vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 109, 344-351. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.001>
- Gencten, M., & Sahin, Y. (2020). A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery. *International Journal of Energy Research*, 44(10), 7903-7923. <https://doi.org/10.1002/er.5487>
- Ghirlanda, G. (2018). *Development of a Vanadium Redox Flow Battery for Energy Storage* [Master of Science Degree, Universidade de Lisboa. Instituto Superior Técnico]. [https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/60102687/MScThesis\\_87921\\_Gianluca\\_Ghirlanda20190724-80546-u1s1hl-libre.pdf?1563976496=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DDevelopment\\_of\\_a\\_Vanadium\\_Redox\\_Flo](https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/60102687/MScThesis_87921_Gianluca_Ghirlanda20190724-80546-u1s1hl-libre.pdf?1563976496=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DDevelopment_of_a_Vanadium_Redox_Flo)

w\_Bat.pdf&Expires=1685043528&Signature=So92I2in0GLh1eWhvnZ7tOeRoqd  
V4gVfUIQj2jnn3DRYqQDoQOn~yR04dtDMkiou8nFXxMsdeb548Mpi8EiDIZdsU  
mKdkU7x8E4iVjseHHFuj2YTiJnGG~fe-  
oEMML4ul8KOaXaAXryVSnH23NL6zNqm9Udx15YY5cYwE9PWgZjzhPNcswJ  
X-Z04o2tE6wtHeLkyHTQwILn9Nkt0c1XcZ7-  
Y4Es73Y4UZ6D6c3VMYD55208gcTrxOcgOSTd6U45eop46uu6x1G13FkLx7JZ-  
JM4sg5-Wa~cQp3d6YUSPgDGQGB-TX8KdFQzE6Hu4DRg1lyXOtVsH-  
Smm1f3YEBibsw\_\_&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA

Guerrero Segarra, L. E. (2019). *Estudio de sistemas de almacenamiento en la generación eléctrica distribuida. Caso de estudio batería de flujo redox de vanadio* [BachelorThesis].

<http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/33678>

Gürsu, H., Gençten, M., & Şahin, Y. (2017). One-step electrochemical preparation of graphene-coated pencil graphite electrodes by cyclic voltammetry and their application in vanadium redox batteries. *Electrochimica Acta*, 243, 239-249. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.065>

Haddadi-asl, V. (1995). *Conductive carbon-polymer composite electrode* [Thesis, UNSW Sydney]. <https://doi.org/10.26190/unsworks/4419>

Hosseiny, S. S., & Wessling, M. (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries. En *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* (pp. 413-434). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.413>

Hung, Y., Bu, Y., Kubin, J., & Weinman, D. (2017). Effects of current scan rate on the polarization curve of vanadium redox flow batteries. *2017 International Energy and Sustainability Conference (IESC)*, 1-4. <https://doi.org/10.1109/IESC.2017.8167489>

Instituto de Investigación Geológico y Energético. (2022). *Balance Energético Nacional*

– Ministerio de Energía y Minas. <https://www.recursosyenergia.gob.ec/5900-2/>

- Jiang, B., Wu, L., Yu, L., Qiu, X., & Xi, J. (2016). A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 510, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.007>
- Jiang, Y., Feng, X., Cheng, G., Li, Y., Li, C., He, Z., Zhu, J., Meng, W., Zhou, H., Dai, L., & Wang, L. (2019). Electrocatalytic activity of MnO<sub>2</sub> nanosheet array-decorated carbon paper as superior negative electrode for vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 322, 134754. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134754>
- Jienkulsawad, P., Jirabovornwisut, T., Chen, Y.-S., & Arpornwichanop, A. (2023). Effect of battery material and operation on dynamic performance of a vanadium redox flow battery under electrolyte imbalance conditions. *Energy*, 268, 126708. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126708>
- Kim, J., & Park, H. (2019). Electrokinetic parameters of a vanadium redox flow battery with varying temperature and electrolyte flow rate. *Renewable Energy*, 138, 284-291. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.102>
- Kim, K. J., Park, M.-S., Kim, Y.-J., Kim, J. H., Dou, S. X., & Skyllas-Kazacos, M. (2015). A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 16913-16933. <https://doi.org/10.1039/C5TA02613J>
- König, S. (2017). *Model-based Design and Optimization of Vanadium Redox Flow Batteries*. <https://doi.org/10.5445/IR/1000070670>
- Kreuer, K.-D. (2014). Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and other Electrochemical Devices. *Chemistry of Materials*, 26(1), 361-380. <https://doi.org/10.1021/cm402742u>
- Lawton, J. S., Jones, A., & Zawodzinski, T. (2013). Concentration Dependence of VO<sup>2+</sup> Crossover of Nafion for Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of The*

*Electrochemical Society*, 160(4), A697-A702.  
<https://doi.org/10.1149/2.004306jes>

- Lawton, J., Tiano, S., Donnelly, D., Flanagan, S., & Arruda, T. (2018). The Effect of Sulfuric Acid Concentration on the Physical and Electrochemical Properties of Vanadyl Solutions. *Batteries*, 4(3), 40. <https://doi.org/10.3390/batteries4030040>
- Lema Osorio, P. A. (2018). *Análisis de las baterías de flujo como medio de almacenamiento de energía para el aplanamiento de pico de carga mejorando la eficiencia energética de la curva de demanda eléctrica*. [Bachelor Thesis, Ecuador: Latacunga: Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)].  
<http://repositorio.utc.edu.ec/handle/27000/5621>
- Leung, P. K., Ponce-de-León, C., Low, C. T. J., Shah, A. A., & Walsh, F. C. (2011). Characterization of a zinc–cerium flow battery. *Journal of Power Sources*, 196(11), 5174-5185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.095>
- Leung, P., Li, X., León, C. P. de, Berlouis, L., John Low, C. T., & C. Walsh, F. (2012). Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, 2(27), 10125-10156.  
<https://doi.org/10.1039/C2RA21342G>
- Li, W., Zhang, Z., Tang, Y., Bian, H., Ng, T., Zhang, W., & Lee, C. (2016). Graphene-Nanowall-Decorated Carbon Felt with Excellent Electrochemical Activity Toward  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  Couple for All Vanadium Redox Flow Battery. *Advanced Science*, 3(4), 1500276. <https://doi.org/10.1002/advs.201500276>
- Li, X., Xiong, J., Tang, A., Qin, Y., Liu, J., & Yan, C. (2018). Investigation of the use of electrolyte viscosity for online state-of-charge monitoring design in vanadium redox flow battery. *Applied Energy*, 211, 1050-1059.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.009>
- Loktionov, P., Pichugov, R., Konev, D., Petrov, M., Pustovalova, A., & Antipov, A. (2022). Operando UV/Vis spectra deconvolution for comprehensive electrolytes analysis

- of vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 925, 116912. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116912>
- López-Vizcaíno, R., Mena, E., Millán, M., Rodrigo, M. A., & Lobato, J. (2017). Performance of a vanadium redox flow battery for the storage of electricity produced in photovoltaic solar panels. *Renewable Energy*, 114, 1123-1133. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.118>
- Lourenssen, K., Williams, J., Ahmadpour, F., Clemmer, R., & Tasnim, S. (2019). Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100844. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100844>
- Luo, Q., Li, L., Wang, W., Nie, Z., Wei, X., Li, B., Chen, B., Yang, Z., & Sprenkle, V. (2013). Capacity Decay and Remediation of Nafion-based All-Vanadium Redox Flow Batteries. *ChemSusChem*, 6(2), 268-274. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200730>
- Mears, L., Gotschall, H., & Kamath, H. (2003). *EPRI-DOE Handbook of Energy Storage for Transmission and Distribution Applications*. Electric Power Research Institute Report. <https://www.epri.com/research/products/1001834>
- Merillas Fernández, M. (2019). *Monitorización del estado de carga de baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) por métodos ópticos*. <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/140740>
- Ministerio de Energía y Minas. (2021). *Plan Maestro de Electricidad – Ministerio de Energía y Minas*. <https://www.rekursyenergia.gob.ec/plan-maestro-de-electricidad/>
- Mohamed, M. R., Leung, P. K., & Sulaiman, M. H. (2015). Performance characterization of a vanadium redox flow battery at different operating parameters under a standardized test-bed system. *Applied Energy*, 137, 402-412. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.042>
- Mohanty, A. D., Tignor, S. E., Krause, J. A., Choe, Y.-K., & Bae, C. (2016). Systematic



- Alkaline Stability Study of Polymer Backbones for Anion Exchange Membrane Applications. *Macromolecules*, 49(9), 3361-3372.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02550>
- Mora Mera, C. A. (2016). *Desarrollo de un prototipo a escala laboratorio de una batería de flujo redox como sistema de almacenamiento de energía eléctrica para alta densidad de potencia* [Universidad Nacional de Colombia].  
<https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/57811>
- Ngamsai, K., & Arpornwichanop, A. (2014). Study on Mechanism and Kinetic of Air Oxidation of V(II) in Electrolyte Reservoir of a Vanadium Redox Flow Battery. *Energy Procedia*, 61, 1642-1645. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.182>
- Oh, K., Moazzam, M., Gwak, G., & Ju, H. (2019). Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 297, 101-111.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.151>
- Oyola Martínez, R. (2019). *Titulación Potenciométrica*. Universidad de Puerto Rico-Humacao.  
[http://www.uprh.edu/~royola/index\\_htm\\_files/%5B7%5D\\_Titulacion\\_Potenciometrica.pdf](http://www.uprh.edu/~royola/index_htm_files/%5B7%5D_Titulacion_Potenciometrica.pdf)
- Pan, J., Sun, Y., Cheng, J., Wen, Y., Yang, Y., & Wan, P. (2008). Study on a new single flow acid Cu–PbO<sub>2</sub> battery. *Electrochemistry Communications*, 10(9), 1226-1229. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.06.008>
- Parasuraman, A., Lim, T. M., Menictas, C., & Skyllas-Kazacos, M. (2013). Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochimica Acta*, 101, 27-40. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.067>
- Park, J. J., Park, J. H., Park, O. O., & Yang, J. H. (2016). Highly porous graphenated graphite felt electrodes with catalytic defects for high-performance vanadium redox flow batteries produced via NiO/Ni redox reactions. *Carbon*, 110, 17-26.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.094>

- Park, S.-J., & Heo, G.-Y. (2015). Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers. En S.-J. Park, *Carbon Fibers* (Vol. 210, pp. 31-66). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9478-7_2)
- Patiño Cantero, I. (2020). *Diseño de un sistema a escala de laboratorio (4 W) de baterías de flujo redox de todo vanadio para investigación* [Proyecto/Trabajo fin de carrera/grado, Universitat Politècnica de València]. <https://riunet.upv.es/handle/10251/148849>
- Pérez Rico, J. (2020). Diseño de un sistema fotovoltaico de 50 kW con almacenamiento de energía en batería de flujo redox de vanadio para un centro logístico de una empresa de construcción [Proyecto/Trabajo fin de carrera/grado, Universitat Politècnica de València]. <https://riunet.upv.es/handle/10251/150066>
- Pezeshki, A. M., Clement, J. T., Veith, G. M., Zawodzinski, T. A., & Mench, M. M. (2015). High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation. *Journal of Power Sources*, 294, 333-338. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.118>
- Plá, J., Pérez, M. D., & Durán, J. C. (2016). Energía solar fotovoltaica. En *Energía Solar* (1.ª ed., Vol. 1, pp. 3-38). Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. [https://ancefn.org.ar/user/FILES/PUBLICACIONES/Energia\\_Solar.pdf](https://ancefn.org.ar/user/FILES/PUBLICACIONES/Energia_Solar.pdf)
- Ponce De León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A., & Walsh, F. C. (2006). Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 160(1), 716-732. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.095>
- Portero, M., & José, M. (2015). *Método de la primera derivada para la determinación del punto final en valoraciones potenciométricas*. <https://riunet.upv.es/handle/10251/52388>
- Posso Rivera, F., Zalamea, J., Espinoza, J. L., & Gonzalez, L. G. (2022). Sustainable use of spilled turbinable energy in Ecuador: Three different energy storage

- systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156, 112005.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112005>
- Puleston, T., Cecilia, A., Costa-Castelló, R., & Serra, M. (2023). Vanadium redox flow batteries real-time State of Charge and State of Health estimation under electrolyte imbalance condition. *Journal of Energy Storage*, 68, 107666.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107666>
- Rahaman, M. S. A., Ismail, A. F., & Mustafa, A. (2007). A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 92(8), 1421-1432.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
- Sampaio, P. G. V., & González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590-601.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>
- Scamman, D. P., Reade, G. W., & Roberts, E. P. L. (2009). Numerical modelling of a bromide–polysulphide redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 189(2), 1220-1230. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.071>
- Schmidt-Rohr, K., & Chen, Q. (2008). Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature Materials*, 7(1), 75-83.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2074>
- Schulze, M., Lorenz, M., Wagner, N., & Gülzow, E. (1999). XPS analysis of the degradation of Nafion. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365(1-3), 106-113. <https://doi.org/10.1007/s002160051454>
- Seo, S.-J., Kim, B.-C., Sung, K.-W., Shim, J., Jeon, J.-D., Shin, K.-H., Shin, S.-H., Yun, S.-H., Lee, J.-Y., & Moon, S.-H. (2013). Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications. *Journal of Membrane Science*, 428, 17-23.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.027>
- Shin, K.-H., Jin, C.-S., So, J.-Y., Park, S.-K., Kim, D.-H., & Yeon, S.-H. (2020). Real-time

- monitoring of the state of charge (SOC) in vanadium redox-flow batteries using UV–Vis spectroscopy in operando mode. *Journal of Energy Storage*, 27, 101066. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101066>
- Skyllas-Kazacos, M., Chakrabarti, M. H., Hajimolana, S. A., Mjalli, F. S., & Saleem, M. (2011). Progress in Flow Battery Research and Development. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(8), R55. <https://doi.org/10.1149/1.3599565>
- Sukkar, T., & Skyllas-Kazacos, M. (2003). Water transfer behaviour across cation exchange membranes in the vanadium redox battery. *Journal of Membrane Science*, 222(1), 235-247. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00309-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00309-0)
- Sun, C., Chen, J., Zhang, H., Han, X., & Luo, Q. (2010). Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 195(3), 890-897. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.041>
- Tang, A., Bao, J., & Skyllas-Kazacos, M. (2011). Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 196(24), 10737-10747. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.003>
- Tang, Z., Svoboda, R., Lawton, J. S., Aaron, D. S., Papandrew, A. B., & Zawodzinski, T. A. (2013). Composition and Conductivity of Membranes Equilibrated with Solutions of Sulfuric Acid and Vanadyl Sulfate. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9), F1040-F1047. <https://doi.org/10.1149/2.083309jes>
- Tempelman, C. H. L., Jacobs, J. F., Balzer, R. M., & Degirmenci, V. (2020). Membranes for all vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Storage*, 32, 101754. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101754>
- Ulaganathan, M., Aravindan, V., Yan, Q., Madhavi, S., Skyllas-Kazacos, M., & Lim, T. M. (2016). Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 3(1), 1500309.

<https://doi.org/10.1002/admi.201500309>

Vanýsek, P., & Novák, V. (2017). Redox flow batteries as the means for energy storage.

*Journal of Energy Storage*, 13, 435-441.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.028>

Vázquez-Galván, J., Flox, C., Jervis, J. R., Jorge, A. B., Shearing, P. R., & Morante, J.

R. (2019). High-power nitrated TiO<sub>2</sub> carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries. *Carbon*, 148, 91-104.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.067>

Viswanathan, V., Crawford, A., Stephenson, D., Kim, S., Wang, W., Li, B., Coffey, G.,

Thomsen, E., Graff, G., Balducci, P., Kintner-Meyer, M., & Sprenkle, V. (2014).

Cost and performance model for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 247, 1040-1051. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.023>

Walsh, F. C., Arenas, L. F., Ponce De León, C., Reade, G. W., Whyte, I., & Mellor, B. G.

(2016). The continued development of reticulated vitreous carbon as a versatile electrode material: Structure, properties and applications. *Electrochimica Acta*, 215, 566-591. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.103>

Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., & Yang, Z. (2013). Recent Progress in Redox

Flow Battery Research and Development. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 970-986. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200694>

Wang, Y., Liu, Y., Wang, K., Song, S., Tsiakaras, P., & Liu, H. (2015). Preparation and

characterization of a novel KOH activated graphite felt cathode for the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 360-368. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.074>

Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., & Liu, Q. (2011).

Redox flow batteries: A review. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(10), 1137-1164. <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>

Wei, L., Zhao, T. S., Zeng, L., Zeng, Y. K., & Jiang, H. R. (2017). Highly catalytic and

- stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 341, 318-326. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.016>
- Wu, X., Hu, J., Liu, J., Zhou, Q., Zhou, W., Li, H., & Wu, Y. (2014). Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries. *Pure and Applied Chemistry*, 86(5), 633-649. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0101>
- Xi, J., Wu, Z., Qiu, X., & Chen, L. (2007). Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 166(2), 531-536. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.069>
- Xi, J., Wu, Z., Teng, X., Zhao, Y., Chen, L., & Qiu, X. (2008). Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 18(11), 1232. <https://doi.org/10.1039/b718526j>
- Xie, Z., Liu, Q., Chang, Z., & Zhang, X. (2013). The developments and challenges of cerium half-cell in zinc–cerium redox flow battery for energy storage. *Electrochimica Acta*, 90, 695-704. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.066>
- Yang, R., Cao, Z., Yang, S., Michos, I., Xu, Z., & Dong, J. (2015). Colloidal silicalite-nafion composite ion exchange membrane for vanadium redox-flow battery. *Journal of Membrane Science*, 484, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.012>
- You, D., Zhang, H., Sun, C., & Ma, X. (2011). Simulation of the self-discharge process in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1578-1585. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.036>
- Yuan, X., Song, C., Platt, A., Zhao, N., Wang, H., Li, H., Fatih, K., & Jang, D. (2019). A review of all-vanadium redox flow battery durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *International Journal of Energy Research*, er.4607.

<https://doi.org/10.1002/er.4607>

Yusof, N., & Ismail, A. F. (2012). Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review.

*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 1-13.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.001>

Zhou, H., Zhang, H., Zhao, P., & Yi, B. (2006). A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery.

*Electrochimica Acta*, 51(28), 6304-6312.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.106>

## Anexos



## RECEIPT

Fuel Cell Store  
1 W Bronze Lane  
Bryan, Texas 77807

Telephone: (979) 703-1925  
Fax: (979) 314-1122  
Email: sales@fuelcellstore.com  
Website: fuelcellstore.com

**Date Added:** 06/13/2022  
**Order ID:** 26162  
**Payment Method:** Credit / Debit Card  
**Shipping Method:** UPS Ground  
**W P**  
**PK S**

| Payment Address   | Shipping Address   |
|---|--|
| Andres Montero<br>618 SW 19TH RD<br>MIAMI, Florida 33129-1318<br>United States<br>andresmonteroi@gmail.com<br>+593986306808 | Andres Montero<br>618 SW 19TH RD<br>MIAMI, Florida 33129-1318<br>United States |

|                    | Product Name                                   | Model   | Quantity | Unit Price | Total    |
|--------------------|--|---------|----------|------------|----------|
|                    | CT GF020 Graphite Felt<br>- Size (cm): 20 x 20 | 1595050 | 1        | \$58.00    | \$58.00  |
|                    | Nafion™ 117<br>- Size (cm): 10 x 10            | 591239  | 1        | \$37.00    | \$37.00  |
|                    | Nafion™ 115<br>- Size (cm): 10 x 10            | 591139  | 1        | \$28.00    | \$28.00  |
| <b>Sub-Total:</b>  |  |         |          |            | \$123.00 |
| <b>UPS Ground:</b> |  |         |          |            | \$23.47  |
| <b>Total:</b>      |  |         |          |            | \$146.47 |

| Tracking Number  |
|--|
| The UPS Ground tracking number for your order is: 1Z350V070368318784 |

| Damaged Products - Domestic   |
|---|
| You must carefully examine the goods immediately upon receipt and notify Fuel Cell Store via email (sales@fuelcellstore.com) of any defects within 7 calendar days of delivery, upon which Fuel Cell Store will advise you of what to do with the goods.<br>If you do not notify Fuel Cell Store of any defects in accordance with the above mentioned process you will be deemed to have accepted the goods. Fuel Cell Store will only accept returns of faulty or damaged goods where the defect has been notified. |

### Anexo A:: Comprobante de compra de Electrodo y Membranas





**ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA**



**Resultado de análisis por Espectrometría de Absorción Atómica**

**Solicitante:** Crhistian Israel López Ullaauri  
**Referencia:** ST- 8368  
**Fecha:** 27-07-22  
**Muestra:** Una muestra liquida

La cuantificación de los metales se lo realizó empleando el espectrómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo Aanalyst 300. A continuación los resultados:

| Muestra                | Determinación | Resultados |
|------------------------|---------------|------------|
| Electrolito de vanadio | Vanadio       | 17,9 g/L   |

**ERNESTO HALE DE LA TORRE CHAUVIN**  
 Firmado digitalmente por ERNESTO HALE DE LA TORRE CHAUVIN  
 Fecha: 2022.07.27 15:59:12 -05'00'

Ing. Ernesto de la Torre CH. Ph.D.  
**Jefe de Departamento**

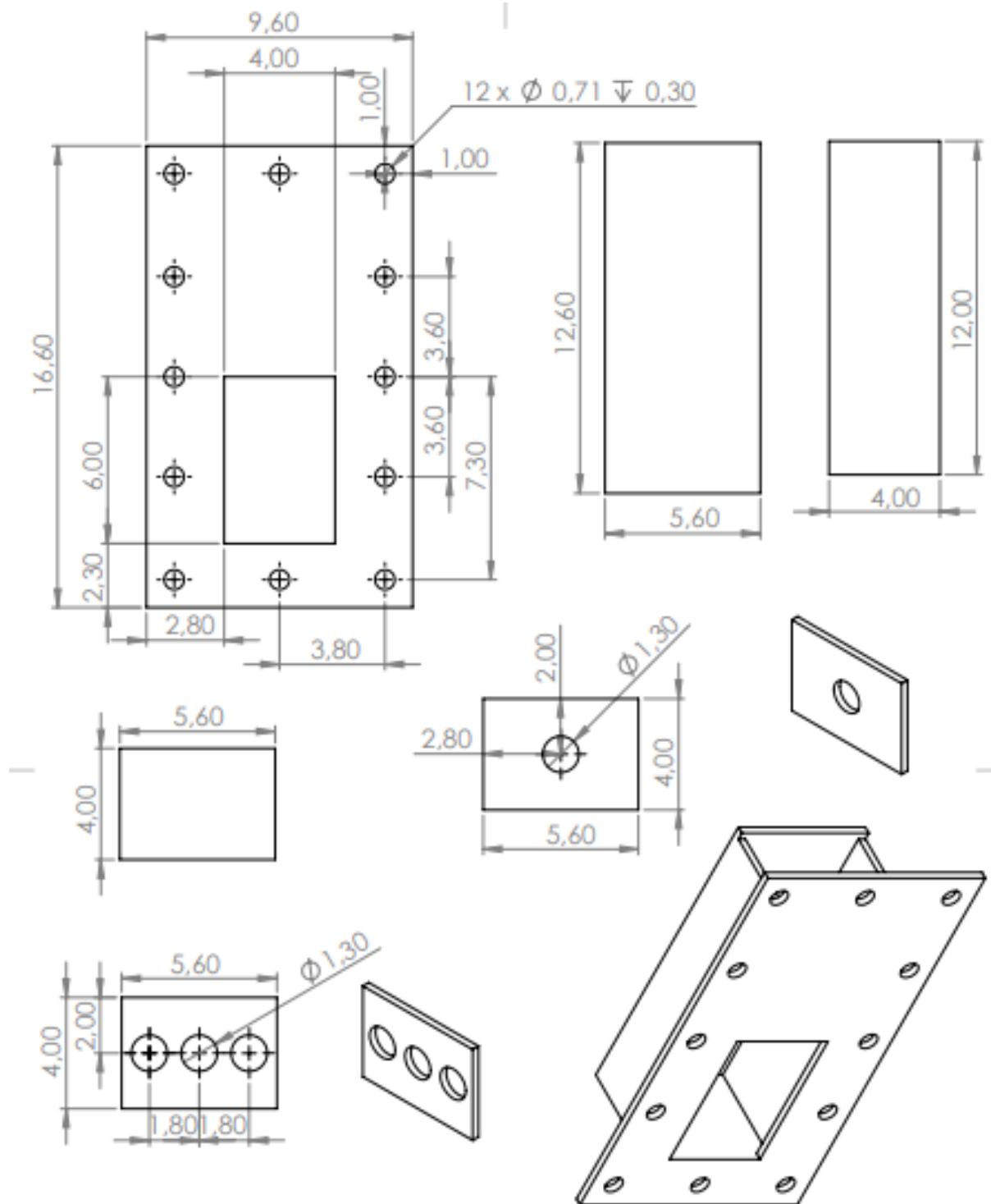


Firmado digitalmente por  
**EVELYN PAMELA CRIOLLO TIRADO**

MSc. Evelyn Criollo T.  
**Jefe de Laboratorio**

Pasaje Andalucía 134 E12A y A. Mena Cazañaño - Telefax (593-2)3938780 ext. 5806 - Casilla 17-01-2759  
 Quito-Ecuador

**Anexo B::** Reporte de resultado de análisis de concentración de vanadio



**Anexo C::** Plano de la carcasa de la celda electroquímica.

| t(h) | OCV    |                       |           |
|------|--------|-----------------------|-----------|
| 0    | 0.8538 | 10h:30 min<br>Carga   | 1er Ciclo |
| 2    | 1.2135 |                       |           |
| 2.5  | 1.2653 |                       |           |
| 3    | 1.2984 |                       |           |
| 4.5  | 1.31   |                       |           |
| 6    | 1.3232 |                       |           |
| 7.5  | 1.3535 |                       |           |
| 9    | 1.3856 |                       |           |
| 10.5 | 1.4504 |                       |           |
| 11.5 | 1.388  | 8h:30 min<br>Descarga |           |
| 12.0 | 1.3675 |                       |           |
| 13.5 | 1.3255 |                       |           |
| 15.0 | 1.2896 |                       |           |
| 16.5 | 1.2448 |                       |           |
| 17.0 | 1.1778 |                       |           |
| 17.5 | 1.1628 |                       |           |
| 19.0 | 0.806  | 8.5                   |           |
| 19.3 | 1.303  | 5h:40min<br>Carga     | 2do Ciclo |
| 20.0 | 1.3535 |                       |           |
| 20.7 | 1.406  |                       |           |
| 22.0 | 1.415  |                       |           |
| 22.0 | 1.416  |                       |           |
| 23.3 | 1.417  |                       |           |
| 24.0 | 1.4083 |                       |           |
| 24.7 | 1.414  | 5.67                  |           |

|      |        |                      |  |
|------|--------|----------------------|--|
| 25.7 | 1.3192 | 4h:20min<br>Descarga |  |
| 26.3 | 1.2875 |                      |  |
| 27.0 | 1.2459 |                      |  |
| 27.7 | 1.1692 |                      |  |
| 28.3 | 0.916  |                      |  |
| 29.0 | 0.853  | 4.33                 |  |

**Anexo D:** Datos de OCV de la carga galvanostático.

| t(min) | CCV    |                       |           |
|--------|--------|-----------------------|-----------|
| 0      | 1.548  | 10h:30 min<br>Carga   | 1er Ciclo |
| 1      | 1.5735 |                       |           |
| 2      | 1.553  |                       |           |
| 2.5    | 1.62   |                       |           |
| 3      | 1.6644 |                       |           |
| 3.5    | 1.6318 |                       |           |
| 4      | 1.603  |                       |           |
| 5      | 1.6116 |                       |           |
| 6      | 1.6677 |                       |           |
| 6.5    | 1.6737 |                       |           |
| 7      | 1.669  |                       |           |
| 8      | 1.687  |                       |           |
| 9      | 1.7313 |                       |           |
| 9.5    | 1.7686 |                       |           |
| 10.5   | 1.8595 |                       |           |
| 10.5   | 1.1462 | 8h:30 min<br>Descarga |           |
| 11.5   | 1.115  |                       |           |
| 12     | 1.1075 |                       |           |

|      |        |                   |           |
|------|--------|-------------------|-----------|
| 12.5 | 1.0721 |                   |           |
| 13.5 | 1.0556 |                   |           |
| 14   | 1.0309 |                   |           |
| 15   | 1.0153 |                   |           |
| 15.5 | 0.9958 |                   |           |
| 16.5 | 0.9621 |                   |           |
| 17   | 0.482  |                   |           |
| 17.5 | 0.4598 |                   |           |
| 18   | 0.3914 |                   |           |
| 19   | 0.3836 |                   |           |
| 19.0 | 1.622  | 5h:40min<br>Carga | 2do Ciclo |
| 19.5 | 1.769  |                   |           |
| 20.0 | 1.790  |                   |           |
| 20.2 | 1.801  |                   |           |
| 20.7 | 1.820  |                   |           |
| 20.8 | 1.894  |                   |           |
| 21.3 | 1.948  |                   |           |
| 21.5 | 1.945  |                   |           |
| 22.0 | 1.940  |                   |           |

|      |        |  |  |
|------|--------|--|--|
| 22.2 | 1.949  |  |  |
| 22.7 | 1.944  |  |  |
| 22.8 | 1.943  |  |  |
| 23.3 | 1.938  |  |  |
| 23.5 | 1.955  |  |  |
| 24.0 | 1.949  |  |  |
| 24.2 | 1.925  |  |  |
| 24.7 | 1.941  |  |  |
| 24.7 | 1.1078 |  |  |
| 25.0 | 1.0946 |  |  |
| 25.3 | 1.0843 |  |  |
| 25.7 | 1.074  |  |  |
| 26.0 | 1.0614 |  |  |
| 26.3 | 1.0473 |  |  |
| 26.7 | 1.015  |  |  |
| 27.0 | 0.9499 |  |  |
| 27.3 | 0.5241 |  |  |
| 27.7 | 0.4415 |  |  |
| 28.0 | 0.4272 |  |  |

|      |        |  |  |
|------|--------|--|--|
| 28.3 | 0.4329 |  |  |
| 29.0 | 0.4243 |  |  |

**Anexo E:** Datos de CCV de la operación Galvanostático



| t  | I          | V          | Ciclo                       |
|----|------------|------------|-----------------------------|
| 0  | 9,13333333 | 0,9106     | <b>1<sup>ra</sup> Carga</b> |
| 1  | 53,8666667 | 1,71003333 |                             |
| 2  | 64,2833333 | 1,75083333 |                             |
| 3  | 68,75      | 1,79846667 |                             |
| 4  | 70,4333333 | 1,8006     |                             |
| 5  | 69,45      | 1,7983     |                             |
| 6  | 68,8666667 | 1,7991     |                             |
| 7  | 70,8666667 | 1,8334     |                             |
| 8  | 64,9333333 | 1,8165     |                             |
| 9  | 54,35      | 1,7565     |                             |
| 10 | 50,3833333 | 1,7555     |                             |
| 11 | 2,28333333 | 1,42153333 |                             |
| 12 | 2,95       | 1,42043333 |                             |
| 13 | 29,55      | 1,60023333 |                             |
| 15 | 71,2333333 | 1,86733333 |                             |
| 15 | -37,85     | 1,1633     | <b>Descarga</b>             |
| 16 | -37,85     | 1,12686667 |                             |
| 17 | -37,85     | 1,1041     |                             |

|    |            |            |  |                             |
|----|------------|------------|--|-----------------------------|
| 18 | -37,85     | 1,08955    |  |                             |
| 19 | -37,85     | 1,0731     |  |                             |
| 20 | -37,85     | 1,05745    |  |                             |
| 21 | -37,85     | 1,0394     |  |                             |
| 22 | -37,85     | 1,0188     |  |                             |
| 23 | -37,85     | 0,8825     |  |                             |
| 24 | -37,85     | 0,4922     |  |                             |
| 25 | -37,85     | 0,3241     |  |                             |
| 25 | 60,2       | 1,67373333 |  | <b>2<sup>da</sup> Carga</b> |
| 26 | 64,0666667 | 1,69923333 |  |                             |
| 27 | 80,65      | 1,8196     |  |                             |
| 28 | 26,05      | 1,48603333 |  |                             |
| 29 | 64,5666667 | 1,73646667 |  |                             |
| 30 | 18,5       | 1,46026667 |  |                             |
| 31 | 68,3333333 | 1,8259     |  |                             |
| 32 | 8,68333333 | 1,45416667 |  |                             |
| 33 | 3,1        | 1,41613333 |  |                             |
| 34 | 3,48333333 | 1,41386667 |  |                             |
| 35 | 7,88333333 | 1,43963333 |  |                             |

|    |            |            |                 |
|----|------------|------------|-----------------|
| 36 | 13,5666667 | 1,48083333 |                 |
| 37 | 5,53333333 | 1,4505     |                 |
| 38 | 25,325     | 1,69715    |                 |
| 40 | 14,1966667 | 1,85553333 |                 |
| 40 | -36        | 1,1078     | <b>Descarga</b> |
| 41 | -36        | 1,0946     |                 |
| 42 | -36        | 1,0843     |                 |
| 43 | -36        | 0,9499     |                 |
| 44 | -36        | 0,8945     |                 |
| 45 | -36        | 0,8399     |                 |
| 46 | -36        | 0,7099     |                 |
| 47 | -36        | 0,5567     |                 |
| 48 | -36        | 0,4272     |                 |

**Anexo F:** Datos de CCV e Intensidad de corriente del proceso simulado.

| t (h) | OCV    | Ciclo                       |
|-------|--------|-----------------------------|
| 0     | 0,6067 | <b>1<sup>ra</sup> Carga</b> |
| 1     | 0,7242 |                             |
| 2     | 1,1858 |                             |
| 3     | 1,2384 |                             |
| 4     | 1,2668 |                             |
| 5     | 1,2884 |                             |
| 7     | 1,3274 |                             |
| 8     | 1,347  |                             |
| 9     | 1,3667 |                             |
| 10    | 1,386  |                             |
| 11    | 1,408  |                             |
| 12    | 1,3988 |                             |
| 13    | 1,3923 |                             |
| 14    | 1,4038 |                             |
| 15    | 1,4706 |                             |
| 17    | 1,369  | <b>Descarga</b>             |
| 19    | 1,3309 |                             |
| 21    | 1,2994 |                             |

|    |        |                             |                 |
|----|--------|-----------------------------|-----------------|
| 23 | 1,2627 |                             |                 |
| 25 | 0,7671 |                             |                 |
| 25 | 1,2683 | <b>2<sup>da</sup> Carga</b> |                 |
| 27 | 1,2964 |                             |                 |
| 28 | 1,3256 |                             |                 |
| 29 | 1,327  |                             |                 |
| 30 | 1,3525 |                             |                 |
| 31 | 1,3511 |                             |                 |
| 32 | 1,3933 |                             |                 |
| 33 | 1,3925 |                             |                 |
| 34 | 1,389  |                             |                 |
| 35 | 1,3833 |                             |                 |
| 36 | 1,3855 |                             |                 |
| 37 | 1,3902 |                             |                 |
| 38 | 1,3984 |                             |                 |
| 39 | 1,4555 |                             |                 |
| 40 | 1,458  |                             |                 |
| 41 | 1,3675 |                             | <b>Descarga</b> |
| 42 | 1,2895 |                             |                 |

|    |        |  |
|----|--------|--|
| 43 | 1,1778 |  |
| 44 | 1,1234 |  |
| 45 | 1,1045 |  |
| 46 | 1,0786 |  |
| 47 | 1,0345 |  |
| 48 | 0,8077 |  |

**Anexo G:** Datos de OCV del proceso simulado.