

Vanadio en celdas redox con flujo. Estado actual: Una revisión (parte A)

Vanadium in redox flow cells. Current status: A review (part A)

Márquez, Jairo¹; Márquez, Olga^{1*}; Weinhold, Elki¹; Márquez, Keyla²; Balladores, Yanpiero³

¹Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química Facultad de Ciencias Universidad de Los Andes– Mérida 5101 – Venezuela., ²Núcleo Universitario Alberto Adriani Facultad de Ingeniería., El Vigía 5145, Mérida – Venezuela.

³Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes (LaMTE). Centro de Investigación y Tecnología de Materiales (CITeMa) Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) San Antonio de Los Altos 1020-A. Venezuela
olgamq@gmail.com

Resumen

Las baterías redox con flujo (BRF) y en particular la batería redox de Vanadio con flujo (BRVF) están actualmente en un estado avanzado de desarrollo, incentivado por la gran variedad e importancia previstas de sus aplicaciones y necesidades prácticas por el desarrollo de almacenadores energéticos. Las baterías para almacenamiento a gran escala en redes requieren de larga vida, alta durabilidad en ciclos carga/descarga, alta y sostenida eficiencia, rápida respuesta a cambios y un razonable costo capital; adicionalmente son de rápida recarga (por intercambio del medio electrolítico). La potencia y la capacidad energética de la batería redox de Vanadio con flujo pueden ser parámetros separados: la potencia del sistema es determinada por el número de celdas en el arreglo y el tamaño de los electrodos, mientras que la capacidad de almacenamiento energético está determinada por la concentración y el volumen del electrolito en el sistema. Las baterías redox de flujo pueden ser fácilmente escaladas a MW/h, y pueden funcionar por períodos muy largos y seguros, si ésta es construida con material no-inflamable. Todas estas características son favorables para los fines mencionados y ello se ha traducido en una gran importancia por estas baterías como dispositivos de almacenamiento estacionario para aplicaciones autónomas y de nivelación de carga; pueden ser buenas candidatas para la integración en red de las energías renovables de carácter intermitente; así como su aplicabilidad en nuevas áreas de interés.

Palabras clave: Celda Redox de Vanadio, Almacenamiento de energía, Celdas de flujo, usos del Vanadio

Abstract

Redox flow batteries (RFB) and, particularly, the Vanadium redox flow battery (VRFB) are currently in an advanced stage of development, encouraged by the wide variety and importance of their applications and practical needs for the development of energy storage. Batteries for large-scale grid storage are expected to have long life, high durability for charge/discharge cycles, high and sustained efficiency, fast response to changes and reasonable capital cost; additionally, they are fast rechargeable (by exchange of the electrolyte medium). The power and energy capacity of the Vanadium flow redox battery should be separate parameters: the power of the system is determined by the number of cells in the array and the size of the electrodes, while the energy storage capacity is determined by the concentration and volume of the electrolyte in the system. Redox flow batteries can be easily scaled up to MW/h, and can operate for very long and safe periods, if it is constructed of non-flammable material. All these characteristics are favorable for the above mentioned purposes and have resulted in a great importance for these batteries as stationary storage devices for stand-alone and load leveling applications; they can be good candidates for grid integration of intermittent renewable energies; as well as their applicability in new fields of interest.

Keywords: Vanadium redox cell, energy storage, flow cells, uses of Vanadium

1 Introducción

Las fuentes renovables de energía (solar, eólica, hidráulica, oceánica, etc.) son fuentes energéticas del futuro; ello, debido a la gran independencia de uso por países, su permanente disponibilidad, la posibilidad de almacenaje, su baja contaminación y su fácil manejo y manipulación. El acoplamiento a estas fuentes renovables de dispositivos almacenadores de energía, amplía sus posibilidades de uso en condiciones de emergencia, limitaciones y/o accesibilidad. El almacenamiento químico y electroquímico está destinado a cumplir un papel importante en actuales y futuros desarrollos en esta temática, de necesaria atención y futuro exitoso imprescindible (Márquez y col., 2018a, 2018b). Las celdas redox con flujo son celdas secundarias, diseñadas para convertir y almacenar energía eléctrica en energía química y suministrarla en forma controlada cuando sea requerida; utilizan pares redox solubles como especies electroactivas, que son oxidadas o reducidas, para el almacenaje o suministro de esa energía. Las baterías redox con flujo (BRF) están esencialmente compuestas por dos elementos claves: el ensamblaje de celdas, y los tanques de electrolito donde la energía es almacenada (Skylas-Kazakos y col., 1986, 1999, Tokuda y col., 1998). Características importantes de estas celdas son: la modularidad e independencia entre sí, de su potencia (KW) y energía (KWh). Algunos Sistemas redox disponibles son (Weber y col., 2011, Ponce de León y col., 2006): Hierro/Cromo (Fe/Cr), Zinc/Cerio (Zn/Ce), Zinc/bromuro (Zn/Br⁻), bromuro/polisulfuro (Br⁻/nS²⁻), Hierro/bromuro (Fe-EDTA/Br⁻), Vanadio/bromuro (V/Br⁻), Vanadio/Vanadio (V/V).

Las baterías redox de flujo (BRF) pueden funcionar en forma similar a las celdas de combustible regenerativas (CCR) pues el proceso de producción de potencia es similar, aunque los flujos de electrolito en las celdas difieren entre sí. Las celdas de combustible consumen hidrógeno y oxígeno para producir agua y electricidad. Las celdas de combustible regenerativas son también capaces de separar el agua en sus componentes hidrógeno y oxígeno; el hidrógeno es entonces almacenado como gas hidrógeno o como metanol para suministrar energía cuando sea requerida (generación futura de electricidad), mientras que una BRF con suministro permanente de electrolito cargado (por cualquiera de las vías posibles) o recarga de electrolito in situ, es una celda con suministro

permanente de energía. Las investigaciones conducen a la utilización de celdas de combustible tipo PEM (celdas de membrana de intercambio de protones), con hidrógeno o metanol como almacenante (Díaz 2005), también se estudian otras celdas de flujo. El reto es diseñar un sistema eficiente en ambas direcciones. Actualmente, un tópico importante de estudio lo constituye el incremento en suministro de energía; en estas celdas con flujo, sin que ello implique un aumento en el tamaño de reservorios (volumen de electrolitos) y también su aplicabilidad en nuevas áreas de interés. De hecho, ya algunos países han estado tratando esta temática en años recientes y así se confirmará a lo largo del texto en este artículo.

La batería redox de Vanadio tiene características adicionales de importancia tales como: simplicidad, costo competitivo y ausencia de emisiones de sustancias tóxicas. En la batería redox de Vanadio, la reacción ocurre entre dos electrolitos y en consecuencia no existe electrodeposición, ni pérdida de material electroactivo cuando la batería es repetidamente ciclada. Las baterías redox de Vanadio son de relativamente bajo costo y bajo impacto ambiental, alto ciclo de vida, reacciones redox simples y reversibles, funcionamiento a temperaturas moderadas, alta eficiencia energética y pueden ser recargadas mecánicamente (por cambio del medio electrolítico) o eléctricamente, en corto tiempo.

2 Tecnologías de almacenamiento de energía

Diferentes tecnologías para el almacenamiento energético podrían adaptarse para usos diferentes. Estas son diseñadas para responder a distintos cambios en la demanda de electricidad y escalas de tiempo variables. Así, por ejemplo, tecnologías de alta capacidad para el suministro eléctrico por largos períodos de tiempo, días, semanas y variaciones estacionarias las constituyen el almacenamiento de energía por bombeo hidroeléctrico o por aire comprimido. Los requerimientos a cortos períodos de tiempo, de fracciones de segundo a unos pocos minutos, requieren de tecnologías de rápida respuesta, por ejemplo, tecnologías de Volantes de inercia, Supercondensadores y variedad de Baterías de pequeña capacidad (Tabla 1). Se trata ahora de sistemas que pueden tener un comportamiento intermedio, que pueden tener una aplicabilidad más amplia, incluyendo las baterías redox de flujo.

Tabla 1: Cuadro comparativo de baterías de Flujo con otros sistemas de almacenamiento de Energía (UNIFLEX-PM., 2007, González A, 2009)

Sistema de Almacenamiento	Tiempo de Vida o número de Ciclos	Eficiencia en Energía (%)	Rango en Potencia	Duración de la descarga
Pb-Ácido	5-10 años	85	<50MW	1min.-8h
Batería de Flujo	1500-2500 ciclos*	75-85	<15MW	<20h
Aire Comprimido	30 años	57-64	50-300MW	1-20h
Bombeo Hidráulico	30 años	70-85	100-4000MW	4-12h
Supercapacitores	10000Ciclos	90-95	<100kW	<1 min.
Volantes de Inercia	20 años	90-95	<750kW	<1h

*Algunos trabajos reportan hasta 20.000 ciclos carga-descarga para BRVF (Cristóbal JM, 2018).

El agotamiento de los recursos, la contaminación ambiental, los problemas políticos, hacen necesario la obtención de energía accesible, renovable, limpia, y ello conlleva a la necesidad de obtener energía desde fuentes renovables (eólica, solar, mareomotriz, entre otros) (Márquez y col., 2012), que al tratarse de fuentes de energía intermitentes e imprevisibles y para integrarlas en la red eléctrica, surge la necesidad de emplear Sistemas de Almacenamiento de Energía (Tabla 2) (Hwang y col., 2017).

Los sistemas de almacenamiento de energía (ESS, Energy Storage Systems) la suministran posteriormente cuando ésta es requerida. Con esto se reconocen como elementos cada vez más importantes en los sistemas de electricidad, siendo capaces de equilibrar la oferta y demanda, actuando como generación flexible cuando sea necesario. Además, contribuyen al uso óptimo de los activos de generación y de red, y respaldan la reducción de emisiones en varios sectores económicos. Por otro lado, debido a que la energía eléctrica debe ser consumida en el momento en que se genera, surge la necesidad de implantar sistemas de almacenamiento de energía que sean eficientes. De igual modo, los sistemas de almacenamiento también son necesarios para compensar las variaciones de energía

demandada y suministrar fuente de alimentación ininterrumpida en sistemas de generación distribuida.

Con todo esto, el almacenamiento de energía ha sido y aún es un desafío en la implementación de sistemas energéticos debido a los numerosos factores que afectan a su generación, distribución y comercialización. El reto actual se basa en aumentar las capacidades de almacenamiento existentes y con ello aumentar la eficiencia del sistema eléctrico en general. En el mercado actual existen diferentes tecnologías, ya mencionadas, que consiguen el almacenamiento de energía, como baterías, volantes de inercia, condensadores electroquímicos, centrales de bombeo... (Guacaneme y col., 2013).

La característica funcional más importante de una tecnología de almacenamiento es la combinación de potencia y capacidad. Por otro lado, otro factor cada vez más importante para el sistema eléctrico es el tiempo de respuesta de cada sistema de almacenamiento (European Commission 2017).

En forma gráfica, se puede visualizar con mayor detalle, tecnologías de alta capacidad para suministro de energía por largos períodos de tiempo y tecnologías de rápida respuesta para suministro de energía por períodos cortos de tiempo (Figura 1).

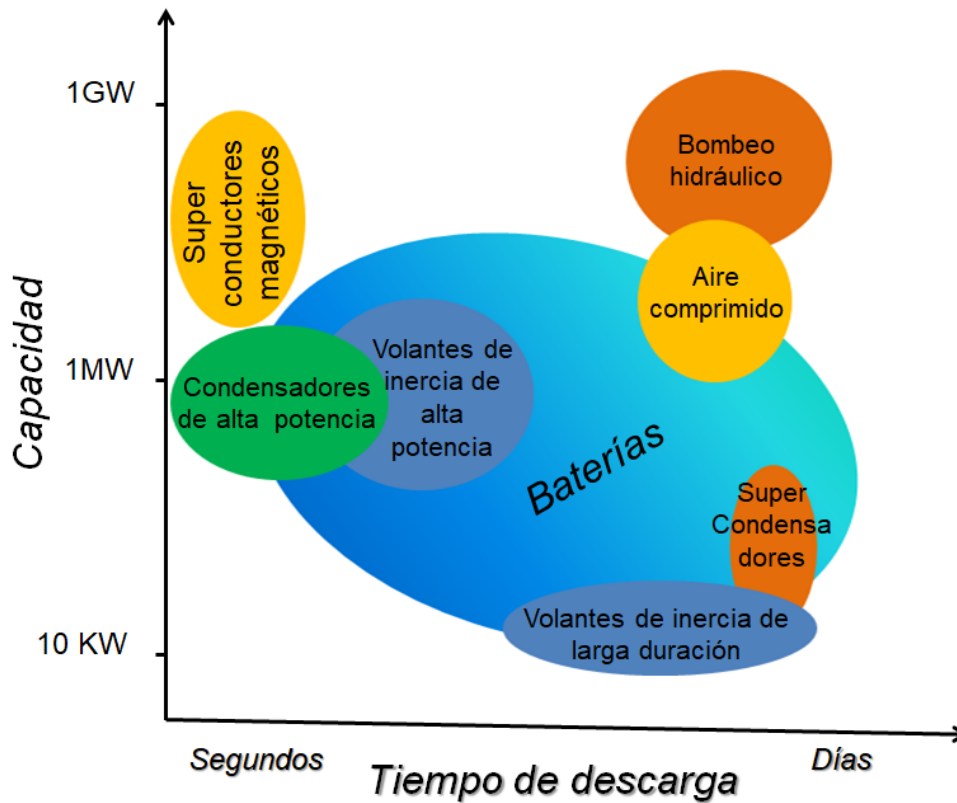


Fig. 1. Gráfico de Capacidad vs tiempo de descarga para tecnologías de almacenamiento de energía (Electricity storage technology, 2015; Cristóbal JM, 2015)

Tabla 2. Tipos de sistemas de almacenamiento de energía según la forma de almacenaje (Jäger-Waldau A y col., 2018 modificada)

FORMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA				
ELÉCTRICO	MECÁNICO	TÉRMICO	QUÍMICO EQ.E	ELECTROQUÍMICO EQ.E
Condensadores y Supercondensadores	Volantes de Inercia	Calor sensible	Hidrógeno	Baterías convencionales
Superconductores Magnéticos	Bombeo Hidráulico	Calor latente	Metano	Baterías de Flujo
	Aire Comprimido	Termoquímico	Metanol	Supercondensadores EQ

3 Celdas redox con flujo-CRF

Las celdas de flujo producen una tensión a circuito abierto muy baja, entre 1 y 2 V, y la misma puede sufrir pequeñas variaciones en función de las condiciones de funcionamiento. La mayoría de los sistemas utilizan una membrana catiónica para separar los dos electrolitos y sus electrodos están constituidos por diferentes composiciones de carbono y grafito. En general, presentan rendimientos de energía medios-altos de entre 65 y 80%, dependiendo

de las condiciones del proceso de carga-descarga y de las características particulares de cada batería. Las soluciones electrolíticas empleadas tienen un tiempo de vida elevado y casi ilimitado en el caso de las baterías de Vanadio-Vanadio. El reciclado de la batería es muy elevado en comparación con las baterías convencionales y depende de las celdas, el reactor y de los componentes que los integran, llegando estas a alcanzar incluso más de 20.000 ciclos de carga-descarga. Características adicionales de estas celdas son (Skylas Kazakos y col., 2011):

- ✓ Tecnología escalable y modulable gracias a la independencia de las características de energía y potencia.
- ✓ Elevadas tasas de descarga.
- ✓ Seguridad térmica: el flujo de los electrolitos reduce el calor de la celda.
- ✓ Se recargan rápidamente sustituyendo el electrolito o revertiendo la reacción redox.
- ✓ Bajo mantenimiento.
- ✓ El funcionamiento de la batería se puede detener simplemente apagando las bombas.
- ✓ Tiempos de respuesta rápidos, del orden de milisegundos.
- ✓ Pueden operar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente

En cuanto a los inconvenientes destacan:

- ✓ La principal desventaja de las baterías de flujo, la baja densidad de energía en comparación con otros sistemas.
- ✓ Elevado tamaño del conjunto, sobre todo el volumen que pueden llegar a alcanzar los tanques de almacenamiento del electrolito.

Por estas razones, la tecnología es más atractiva y apropiada, como un dispositivo de almacenamiento estacionario para aplicaciones autónomas y de nivelación de carga, aunque se espera que un mayor progreso con las celdas de combustible redox híbridas conduzca a mejoras significativas en la densidad de energía y abrirse camino hacia aplicaciones en vehículos eléctricos. La tabla 3 nos muestra, en forma comparativa, una serie de celdas redox con flujo.

4 La celda redox de Vanadio-CRV

Los estudios realizados en celda estática de Vanadio podemos resumirlos así (Colt G y col., 2010):

- ✓ Celda de plexiglás, electrodos de placa de grafito, membrana de Nafión 107, medio electrolítico de V^{+5} (catolito) y V^{+2} (anolito).
- ✓ Parámetros obtenidos: (1) Rendimiento en la preparación del medio electrolítico a partir del sulfato de vanadilo del 89%. > (2) Voltaje de celda a circuito abierto de 1,47 V; voltaje corregido de 1,07V. (3) Máximos valores de Rendimiento, en Carga 92,40%, en Voltaje 87,10%, en Energía 80,50%.
- ✓ Descarga de la Celda en un período de 4 horas a través de una resistencia de 10 Ω . Autodescarga de 4% en 20 horas, con tendencia a la estabilización.

Medio Electrolítico: Se prepararon 4 litros de solución 0,5 M de $VOSO_4$ en H_2SO_4 3M. Para ello se utilizaron 326 g de $VOSO_4$, 670 ml de H_2SO_4 al 96 % y se aforó el volumen hasta 4 litros con agua ultra pura (H_2O 18 M Ω). Solución de $VOSO_4$, agregada en cada reservorio 1,25 L; el sistema fue burbujeadado con argón durante 15 minutos y se conectó la celda a la fuente de poder, el terminal negativo se conectó a la semicelda de la derecha (producción de V^{+3}) y el terminal positivo se conectó a la semicelda de la izquierda (producción de V^{+5}). Potencial de electrólisis 1,4V.

CRV – Componentes de una Celda

Soporte PVC, Placas Carbono Plástico, Electrodo Felpa de Carbón, Membrana de Intercambio Iónico. La figura 2 nos presenta la celda unitaria y sus componentes (Al-Fetlawi H, 2010):

- ✓ En consideración a pérdidas de presión durante flujo y conductividad eléctrica, se utilizan como electrodos felpa de carbón con superficie activada
- ✓ Para garantizar el aislamiento eléctrico y de iones Vanadio, una alta conductividad protónica, utilizando membrana separadora de nafión.
- ✓ Para permitir solamente el paso de electrones mientras el fluido electrolítico permanece dentro, un plástico (impermeable) hecho conductor con carbón absorbido, son utilizados conjuntamente con una placa de cobre.
- ✓ Son utilizados Marcos de policloruro de vinilo, PVC (por el costo).
- ✓ Adicionalmente se requiere una baja resistencia interna, baja pérdida de presión durante el bombeo de electrolito, bajas pérdidas de corriente por auto descargas en tuberías.

El voltaje de equilibrio E_{eq} del ensamblaje de celdas, se corresponde con la suma de potenciales de equilibrio de las celdas E. El potencial está dado por la ecuación de Nernst y depende de la concentración de especies de Vanadio y concentración de protones.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left(\frac{[VO_2^+] * [H^+]^2}{[VO^{2+}]} \right) \left(\frac{[V^{2+}]}{[V^{3+}]} \right) \right\} \quad (1)$$

E^0 es el potencial estándar, R es constante de los gases, T es temperatura absoluta y F constante de Faraday.

Tabla 3. Cuadro comparativo entre celdas redox con flujo (Cristóbal 2015)

Tecnologías	Fe/Cr	Br/Polisulfuro	V/Br	Zn/Br	V/V
Tensión a circuito abierto (V)	1,18	1,40	1,35	1,83	1,26
Membrana	Anódica o Catódica	Catiónica	Catiónica	Catiónica	Catiónica
Transportador de carga	Cl ⁻ , H ⁺	Na ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Electrolito Soporte	Ácido Corhídrico	Ácido Sulfúrico	Ácido Clorhídrico, ácido Bromídrico	Ácido Sulfúrico	Ácido Sulfúrico
Electrodos	Fibra de carbón	Carbón activado	Carbón, agregados de carbón	Carbón activado, Grafito	Fieltro de carbón, fibras de carbón
Densidad de energía (Wh/l)	10	20-35	35-70	39	25-35
Temperatura máxima de operación (°C)	30-55	35	45	45-50	50
Ciclos carga-descarga	>2.000	3.000	3.000-5.000	2.000-3.000	>20.000
Rendimiento (%)	70	67	75	80	75-80

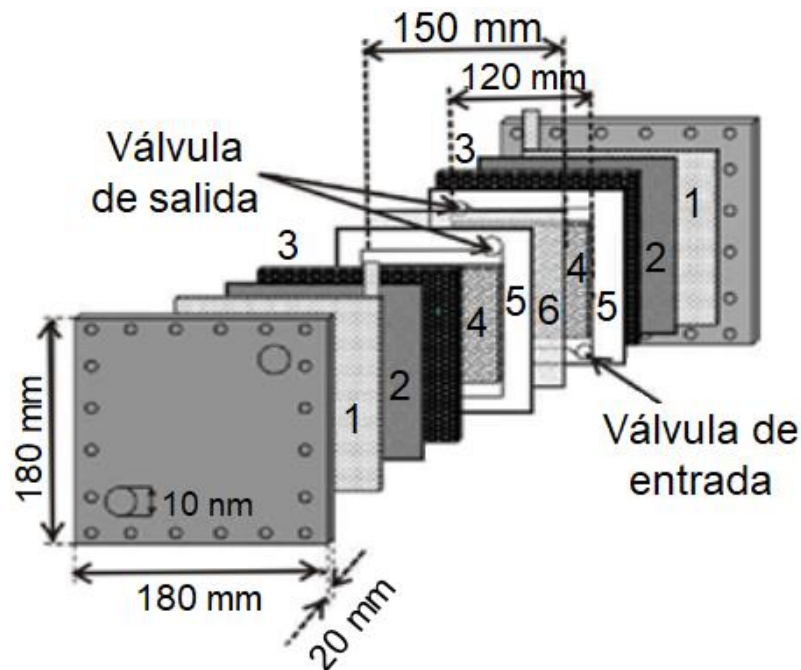


Fig. 2. Celda unitaria de la batería redox de Vanadio con flujo. Los electrodos (4) son de felpa de carbón soportados en marco de PTFE (5) y separados por membrana de Nafión (6). Los otros componentes (3, 2 y 1) es carbón embebido en plástico sobre placa de grafito y soporte de cobre respectivamente, para permitir el paso de electrones mientras el fluido del electrolito permanece dentro. Las caras externas están formadas por policloruro de vinilo (Al-Fetlawi H, 2010).

5 Celda Redox de Vanadio con Flujo-CRVF

La Figura 3 (Skylas-Kazakos y col., 1986, Márquez y col., 2014, Laguna y col., 2018): muestra la celda de flujo utilizada a escala de laboratorio, el diseño que se aprecia permite una distribución uniforme de flujo de electrolito

sobre los electrodos de trabajo, los cuales son separados por una membrana intercambiadora de protones, que mantiene la conductividad iónica y evita la mezcla de catolito y anolito. En esta etapa, se realizó el diseño y construcción de un reactor de platos paralelos con flujo de electrolito, de diseño sencillo, simple geometría, bajo

costo relativo y larga duración. Incorpora dos placas planas de grafito de alta pureza como electrodos (100 cm² de área geométrica), fijados paralelos uno al otro y con 0,5 cm de distancia, en compartimientos separados por una membrana catiónica de Nafión 107. El cuerpo transparente de la celda es de plexiglás, material resistente a ácidos moderados y con un diseño especial de entrada y salida de flujo, para lograr una distribución uniforme del electrolito sobre los electrodos. La celda fue diseñada con flujos separados y con reciclado, de anolito y catolito para máxima eficiencia. En los experimentos se utilizó una velocidad de flujo laminar, según definido por el número de Reynolds.

El rendimiento energético en estas celdas supera el 80% y a ello se suma, además de características ya citadas, un suministro ininterrumpido de electricidad, disponibilidad en casos de emergencia, acoplamiento con fuentes de suministro de energía, en particular con energías alternativas, larga vida de funcionamiento, problemas mínimos de autodescarga, funcionamiento inmediato cuando requerido, mantenimiento sencillo, baja contaminación y larga reciclabilidad.

Se confirman valores de voltaje (1,47V), rendimientos en carga (92,37), voltaje (87,13) y energía (80,48), estabilidad de respuesta en ciclos de carga/descarga, rápido cargado y muy baja auto descarga.

6 Propiedades y aplicaciones de la CRVF y la BRVF

En particular, las baterías redox de Vanadio tienen potencialidad como almacenadoras de energía en el rango de megavatios y varias horas de funcionamiento. -Simplicidad en su diseño y construcción. -Sencillez y reversibilidad de las reacciones electródicas. -Operación a bajas temperaturas. -Alta eficiencia energética. -Utiliza materiales accesibles. -No incorpora metales pesados tales como plomo, níquel, cinc y cadmio. -Se puede incorporar a cualquier fuente energética, renovable y no renovable (ej. eólica, hídrica, solar, eléctrica, etc.). -Los electrolitos utilizados tienen vida indefinida. Son reutilizables y no desechables. -Las celdas cargadas son muy estables. -Alto número de ciclos de carga y descarga. -No se degradan con

los ciclos de carga y descarga. -Si son sobrecargadas no pierden su funcionalidad. -Son de rápido cargado eléctrico e hidráulico. -Su capacidad de almacenamiento está determinada por la cantidad de electrolito. -El almacenamiento está determinado en términos de energía y transferencia de potencia. -Poca contaminación. -Costo razonable. -Adicionalmente, la potencia y capacidad energética del sistema están separadas. -Esta batería es amigable al ambiente. La tabla 4 muestra valores de potenciales y rendimientos obtenidos en celdas redox de Vanadio estática y con flujo.

7 Figuras de mérito para las Baterías Redox de flujo

Las figuras de mérito de mérito consideradas para una batería redox de flujo están representadas por las ecuaciones 2-5:

$$\eta_V = \frac{V_{descarga\ de\ celda}}{V_{carga\ de\ celda}} \times 100 \quad (2)$$

η_V es la eficiencia en voltaje, V es el voltaje (en volts)

$$\eta_p = \frac{IV_{descarga\ de\ celda}}{IV_{carga\ de\ celda}} \times 100 \quad (3)$$

η_p es la eficiencia en potencia, I es la corriente (en amp)

$$\eta_C = \frac{q_{descarga\ de\ celda}}{r_{carga\ de\ celda}} \times 100 \quad (4)$$

η_C es la eficiencia en la carga, q es la carga (coul)

$$\eta_E = \frac{E_{descarga\ de\ celda}}{E_{carga\ de\ celda}} \times 100 \quad (5)$$

η_E es la eficiencia en energía, E es la energía involucrada en la celda

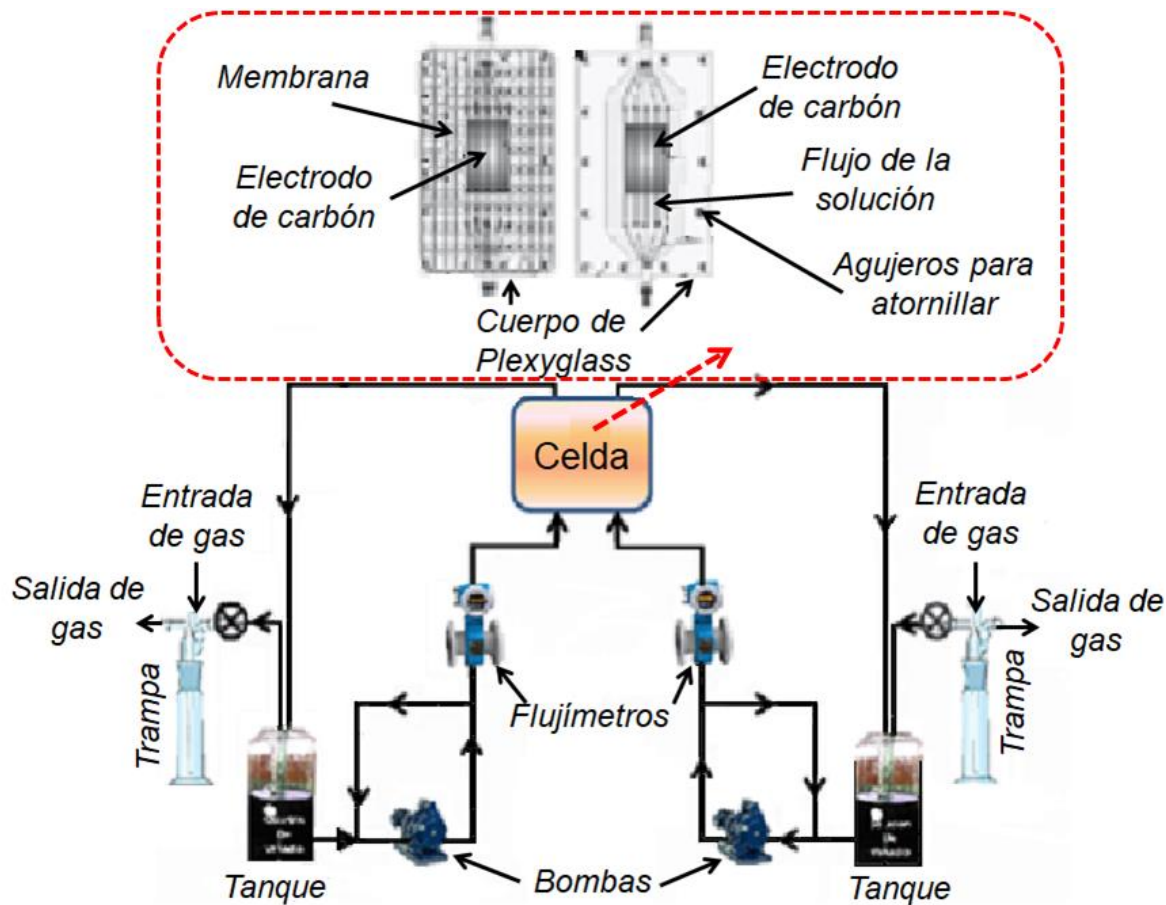


Fig. 3. Diseño de Celda y Sistema de Flujo redox de Vanadio a escala de Laboratorio. Fuente: Lab. de Electroquímica ULA (Laguna A y col, 2018)

Tabla 4. Valores de potenciales y rendimientos obtenidos en celdas redox de Vanadio estática y con flujo.

E / V	η_q / %	η_v / %	η_ϵ / %	Ref
1,47	97	88	86	Skyllas Kazakos y col., 1986
1,47	90	81	73	Al-Fetlawi H., 2010
1,47	92,40	87,10	80,50	Colt G y col., 2010
1,47	92,37	87,13	80,48	Laguna A y col., 2018

8 La batería de flujo redox de Vanadio

El sistema redox de Vanadio ha estado bajo un intenso estudio (Roe y col., 2016, Wu y col., 2017, Noack y col., 2016, Wei y col., 2017, Mousavihashemi y col., 2018) y prototipos comerciales están en desarrollo y producción. El desarrollo de esta tecnología se considera con futuro en transporte y en estaciones de almacenamiento (Skyllas-Kazakos y col., 1997). La figura 4 nos muestra detalles de la celda redox de Vanadio y diseño del acoplamiento de cuatro de estas celdas.

La gran diferencia de las baterías de Vanadio respecto del resto de baterías de flujo es el uso de un único metal, Vanadio, en ambos electrolitos, evitando así el fenómeno

de contaminación cruzada y consiguiendo que la vida útil del electrolito sea casi ilimitada (Huang y col., 2008). Además, tienen una densidad de energía de 25-35 Wh/l (Alotto y col., 2014, Skyllas- Kazakos y col., 2010) y presentan un menor coste, mayor rendimiento energético y vida útil en comparación con el resto de baterías redox convencionales, lo que permite que estas baterías sean una buena opción para el almacenamiento de energía (Huang y col., 2008, Alotto y col., 2014). Las instalaciones de baterías de Vanadio pueden ser de gran escala, con un rango de potencia de kW hasta unos pocos MW (Cheng y col., 2011), y son habitualmente empleadas como almacenamiento estacionario de energía, apoyo a las

instalaciones de energía renovable intermitente, nivelación y suavizado de los picos (Leung y col., 2012).

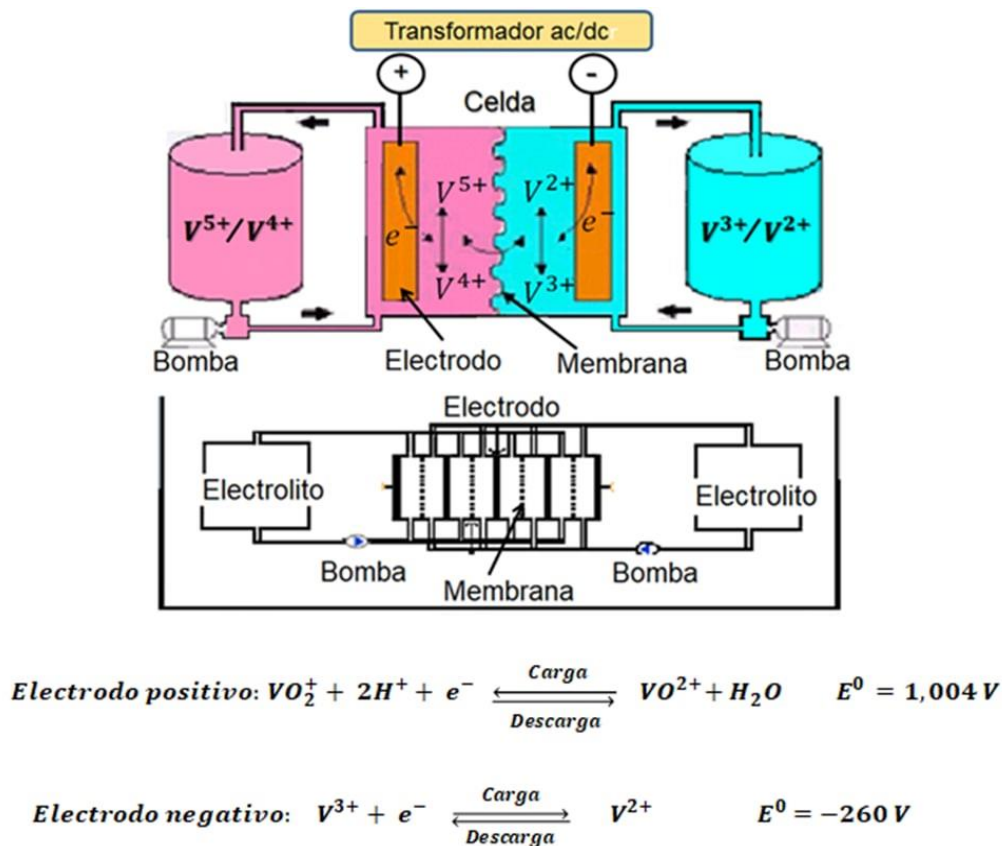


Fig. 4. Celda y batería redox de Vanadio. Sumitomo Electric Industries, Ltd (SEI) (Sum E y col., 1985)

La BRV almacena energía durante tiempos de baja demanda y suministra esa energía cuando es requerida. La BRV es apropiada para ser usada en sistemas UPS:

- ✓ Hospitales Y Clínicas (Teatro de operaciones y sistemas vitales).
- ✓ Sistemas de emisión, retransmisión y difusión
- ✓ Sistemas de control de tráfico aéreo
- ✓ Sistemas de defensa y seguridad Nacional
- ✓ Como fuente de alimentación en equipos variados.

La potencia de la BRV es fácilmente regulada y controlada, no está sujeta a variaciones de voltaje y es relativamente económica. Por economía, se carga la batería en horas nocturnas o de bajo consumo de energía. Las ventajas técnicas y ambientales hacen la BRV atractiva para aplicaciones en telecomunicaciones, particularmente en áreas remotas. La BRV puede ser utilizada para almacenar energía a partir de cualquier fuente energética. Suministra una potencia fija y es ambientalmente amigable. Estas características, la flexibilidad y gran capacidad hacen de la BRVF una tecnología prometedora para el almacenamiento a gran escala de energía y en aplicaciones que suavicen el perfil generador de sistemas inestables como las renovables o

también, para completar incrementos repentinos en la demanda.

Se ha reportado una nueva batería redox de Vanadio que utiliza como electrolito una mezcla sulfato-cloruro que incrementa la solubilidad del Vanadio (2,5M-3M), celda cargada a 50 mA/cm², lo que se traduce en un aumento del 70%-80% de la densidad de energía sobre el sistema con solo sulfato (Li y col., 2010). El nuevo electrolito permanece estable sobre un amplio intervalo de temperatura (-5° a 60°C) y no se detecta desprendimiento de gas cloro durante la operación de la celda por al menos, 25 días. La presencia del Cl⁻ contribuye a la formación del compuesto de V⁺⁵, VO₂Cl en lugar del compuesto precipitante V₂O₅·3H₂O, también estabiliza las otras especies presentes de Vanadio.

Las baterías redox de flujo pueden ser fácilmente escaladas a MW/h, pueden funcionar por períodos muy largos y seguros, si ésta es construida con material no-inflamable. Estas baterías trabajan en forma permanente cuando tienen una alimentación continua con electrolito cargado. Para descargarse, la batería toma la energía química almacenada en el electrolito líquido y lo convierte en energía eléctrica, revirtiendo el proceso. La tabla 5 nos muestra sistemas instalados y en funcionamiento de

baterías redox de Vanadio con flujo a nivel mundial. La instalación mayor del mundo realizada con baterías de Vanadio, 4 MW y 6 MWh, está situada en Hokkaido, Japón, data de 2005 y sirve como almacenamiento de la energía eólica no utilizada del parque eólico del que forma parte (Alotto y col., 2014).

.Las mayores limitaciones actuales de este tipo de baterías son: la baja energía específica, de aproximadamente 25 Wh/l para las baterías BRV -hecho que dificulta la

adopción de esta tecnología para aplicaciones no estacionarias; el costo; y la necesidad de llevar a cabo intensas actividades de investigación y desarrollo. Las baterías de flujo encuentran aplicación en sistemas modulares del orden de MW de potencia y MWh de capacidad de energía y en ese sentido, pueden ser buenas candidatas para la integración en red de las energías renovables de carácter intermitente.

Tabla 5. Sistemas Estacionarios BRVF

SISTEMAS DE BATERÍAS REDOX DE VANADIO CON FLUJO (BRVF) EN FUNCIONAMIENTO		
5-kW/30-kWh	KITANGI	KENIA
15-kW/120-kWh	RISO	DINAMARCA
250-kW/2-MWh	CASTILLO DEL VALLE	USA
200-kW/800-kWh	KING ISLAND	TASMANIA
4-MW/6-MWh	HOKKAIDO	JAPÓN
UNIDADES MENORES DE 5kW EMPLEADAS EN ENSAYOS DE CAMPO		

9 Conclusiones

-Las BRV y BRVF son importantes ante el aumento, desarrollo, e implantación de fuentes de energía renovable descentralizadas y no completamente controlables. También, pueden aportar un mejor aprovechamiento de los recursos renovables. Son atractivas para la mayoría de aplicaciones estacionarias, pueden ser combinadas con fuentes renovables de energía y son de variada aplicabilidad.

Agradecimiento

Al FONACIT, por financiamiento a nuestras investigaciones citadas y al Laboratorio de Electroquímica de la ULA, donde fueron realizadas estas investigaciones

Referencias

Al-Fetlawi H, 2010, Modelling and Simulation of All-Vanadium Redox Flow Batteries. PhD Thesis, University of Southampton, School of Engineering.
 Alotto P, Guarnieri M, Moro F., 2014, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 29, pp. 325-335.
 Cheng F, Liang J, Tao Z, Chen J, 2011, Functional materials for rechargeable batteries. *Adv Mater*, Vol. 23, N^o 15, pp. 1695-1715.
 Colt G, Márquez J, Márquez OP, 2010, Evaluación de una celda redox de Vanadio. *Universidad Ciencia y Tecnología*, Vol. 14, N^o. 56, pp. 183-188.
 Cristóbal Olivares JM, 2015, Estudios de aplicación óptima de Baterías de Flujo en redes de Distribución Eléctrica. Proyecto Ing. Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior. Departamento de Ingeniería Eléctrica.

Díaz-Castroverde FG, 2005, Estudio de reversibilidad para Almacenamiento de Energía en una pila de Combustible Polimérica. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI). Proyecto fin de carrera. Universidad Pontificia Comillas. Madrid., pp. 1-146.

Electricity storage technologies -U.S., 2015, Energy Information Administration (EIA). [Online]. Disponible: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=4310>

European Commission, 2017, Commission staff working document. *Energy Storage – the role of Electricity*.

González A, Gallachoir BO, McKeogh E, (Final report 2009, Sustainable Energy Research Group, University College Cork, 2004, <http://www.sei.ie>.

Guacaneme J, Velasco D, Trujillo C, 2013, Revisión de las Características de Sistemas de Almacenamiento de Energía para Aplicaciones de Micro Redes.

Huang K, Li X, Liu S, Tan N, Chen L, 2008, Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in china. *Renewable Energy*, Vol. 33, N^o 2, pp.186- 192.

Hwang J, Myung S, Sun Y, 2017, Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, N^o 12, pp. 3529-3614.

Jäger-Waldau A, Tiilikainen K, Kumpula-Natri M, 2018, Connecting Europe's Stakeholders in Energy and Transport. *European Energy Innovation*.

Laguna A, Márquez K, Montilla M, Alarcón D, Márquez OP, Márquez J, Manfredy L, 2018, La Celda y la Batería Redox de Vanadio. *RITE*. Vol. 1, N^o 1, pp. 22-38.

Leung P, Li X, De León CP, Berlouis L, Low CJ, Walsh FC, 2012, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances*, Vol. 2, N^o 27, pp. 10125-10156.

Li L, Kim S, Wang W, Yang G, Vijayakumar M, Nie Z, Chen B, Zhang J, Hu J, Graff G, Liu J, Yang G, 2010, A New Vanadium Redox Flow Battery Using Mixed Acid

- Electrolytes. Pacific Northwest National Laboratory, Vol. 0, pp. 1-20.
- Márquez J, Márquez OP, 2012a, Electrochemical synthesis of micro- and nano-electrodes and arrays. Analytical applications. Chapter 1 in Recent Advances in Electrochemistry. Transworld Research Network, Kerala, India. Tremont R (Ed.), pp. 1-37.
- Márquez J, Márquez OP, 2012b, Solar Energy and Electrochemistry. In Recent Advances in Electrochemical Research. Tremont, R. J. Transworld Research Network. (Ed), pp. 169-222
- Márquez K, Márquez OP, Márquez J, 2014, Diseño de celda redox de Vanadio y sistema con flujo de electrolito. Observador del conocimiento, Vol. 2, No 6, pp. 111-118.
- Márquez OP, Márquez J, 2018a, Electroquimienergía. Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE) Vol. 1, N 2, pp.9-25.
- Márquez OP, Márquez J, 2018b, Solid Catalysts for Renewable Energy production. Chapter 11 in Synthesis of electrocatalysts for electrochemistry in energy. IGI-global, (S González & F Imbert, Eds.), PA, USA, pp. 300-385
- Mousavihashemi S, Murcia-Lopez S, Hosseini MG, Morante JR, Flox C, 2018, Towards production of a highly catalytic and stable graphene wrapped graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. Batteries, Vol.4, No.4, pp. 63. <https://doi.org/10.3390/batteries4040063>
- Noack J, Cognard G, Oral M, Küttlinger M, Roznyatovskaya N, Pinkwart K, Tübke J, 2016, Study of the long-term operation of a vanadium/oxygen fuel cell. J. Power Sources, Vol. 326, pp. 137-145.
- Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, Szánto DA, Walsh FC, 2006, Redox flow cells for energy conversion. J of Power Sources, Vol. 160, pp. 716-732.
- Roe S, Menictas C, Skyllas-Kazacos MA, 2016, High energy density vanadium redox flow battery with 3 M vanadium electrolyte. J. Electrochem. Soc., Vol. 163, pp. A5023-A5028.
- Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti MH, Hajimolana SA, Mjalli FS, Saleem M, 2011, Critical Reviews in Electrochemical and Solid-States Science and Technology. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 158, No. 8, pp. R55-R79.
- Skyllas-Kazacos M, Kazacos G, Poon G, Verseema H, 2010, Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. Int. J. Energy Res. Vol. 34, No. 2, pp. 182-189.
- Skyllas-Kazacos M, Menictas C, 1997, Vanadium redox battery for emergency back-up applications. In proceedings, Melbourne INTELEC, International Telecommunications Energy Conference (Proceedings), pp. 463 - 471.
- Skyllas-Kazacos M, Peng C, Cheng M, 1999, Evaluation of precipitation inhibitors for supersaturated vanadyl electrolytes for the vanadium redox battery Electrochem. and Solid State Lett., Vol. 2, No. 3, pp. 121-122.
- Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins R, 1988, "All-vanadium redox battery," US Pat., 4 786 567.
- Skyllas-Kazacos M, Rychick M, Robins GR, Fane GA, Green MJ, 1986, New All-Vanadium Redox Flow Cell. J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 5, pp. 1057-1058.
- Sum E, Skyllas-Kazacos M, 1985, A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. J. Power Source, Vol. 15 No. 2-3, pp. 179-190.
- Tokuda N, Kumamoto T, Shigematsu T, Deguchi H, Ito T, Yoshikawa N, Hara T, 1998, Development of a redox flow battery system. SEI Technical Review N°45.
- UNIFLEX-PM, 019794 (SES6), 2007, Advanced power converters for universal and flexible power management in future electricity network.
- Weber AZ, Mench MM, Meyers JP, Ross PN, Gostick JT, Liu Q, 2011, Redox flow batteries: a review. J Appl Electrochem., Vol. 41, pp. 1137-1164.
- Wei L, Zhao TS, Zeng L, Zeng YK, Jiang HR, 2017, Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array decorated graphite felt electrodes for all-vanadium redox flow batteries. J. Power Sources, Vol. 341, pp. 318-326.
- Wu MC, Zhao TS, Jiang HR, Zeng YK, Ren YX, 2017, High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode. J. Power Sources, Vol. 355, pp. 62-68.

Recibido: 12 de febrero de 2021

Aceptado: 7 de junio de 2021

Jairo Márquez: PhD en Electroquímica, Universidad de Southampton (UK). Profesor titular, en condición de jubilado en ejercicio, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (ULA), Mérida-Venezuela. Correo electrónico jokkmarquez82@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0003-0336-9236>

Olga P. Márquez: PhD en Electroquímica, Universidad de Southampton (UK). Profesora titular, en condición de jubilada en ejercicio, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes (ULA), Mérida-Venezuela. <https://orcid.org/0000-0001-6230-1456>

Elkis Weinhold: Doctora en Electroquímica, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida, Venezuela. Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias, ULA, Mérida-Venezuela. Correo electrónico: elkisweinhold@gmail.com

Keyla Márquez: Msc. en Electroquímica Fundamental y Aplicada, Universidad de Los Andes (ULA). Ingeniera Industrial. Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ingeniería, núcleo universitario Alberto Adriani (NUAA), ULA, El Vigía,

Mérida, Venezuela. Correo electrónico:
keylaenator@gmail.com

Yanpiero Balladores: Dr. En Electroquímica Fundamental y Aplicada. Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela. Investigador en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Correo electrónico: yanpiero@gmail.com