

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE AGENTES COMPLEJANTES DE BROMO PARA BATERÍAS DE FLUJO ZINC-BROMO

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BROMINE COMPLEXING AGENTS FOR ZINC-
BROMINE FLOW BATTERIES



UNIVERSIDAD
DE CÓRDOBA

Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Memoria de tesis presentada por:

UXUA JIMÉNEZ BLASCO

Para aspirar al grado de "Doctora por la Universidad de Córdoba"

Programa de Doctorado en Química Fina

Directores:

ÁLVARO CABALLERO AMORES

JOSÉ CARLOS ARREBOLA HARO

Córdoba, Octubre de 2022

TITULO: *Síntesis y caracterización de agentes complejantes de bromo para baterías de flujo zinc-bromo*

AUTOR: *Uxua Jiménez Blasco*

© Edita: UCOPress. 2022
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es

ÍNDICE

Resumen global	17
Capítulo 1: Hipótesis y objetivos	19
Hipótesis de partida:	19
Objetivos:	19
Capítulo 2: Introducción	21
2.1 Antecedentes.....	21
2.2 Sistemas de almacenamiento energético	22
2.2.1 Almacenamiento mecánico.....	24
2.2.2 Almacenamiento térmico (TES).....	26
2.2.3 Almacenamiento electromagnético (SMES)	28
2.2.4 Almacenamiento electroquímico	29
2.3 Baterías de flujo redox (RFB)	53
2.3.1 Descripción de las baterías de flujo.....	55
2.3.2 Clasificación de las baterías de flujo	57
2.4 Baterías de flujo Zn/Br.....	74
2.4.1 Aspectos básicos de las baterías de flujo Zn/Br.....	74
2.4.2 Funcionamiento de ZBFB	75
2.4.3 Componentes de la batería ZBFB	78
2.4.4 Sistema de control de la batería (BMS)	82
2.4.5 Circuito hidráulico.....	82
2.4.6 Electrolito.....	83
2.4.7 Agentes complejantes de bromo (BCA).....	84
2.4.8 Avances en desarrollos de BCA.....	87
2.5 Referencias.....	89
3.1 Síntesis de Agentes Complejantes de Bromo	101
3.1.1 Bromuro de N-etil-N-metilmorfolinio (MEM-Br).....	103
3.1.2 Bromuro de 1-etil-1-metilpirrolidina (MEP-Br).....	104

3.1.3	Bromuro de N-metil-N-propilmorfolinio (MPM-Br)	105
3.1.4	Bromuro de 1-etil-3-metilimidazol (EMI-Br).....	106
3.1.5	Bromuro de 1-propil-3-metilimidazol (PMI-Br).....	107
3.1.6	Bromuro de 1-(2-carboximetil)-1-metilmorfolinio (CMMM-Br).....	108
3.1.7	Bromuro de 1-(2-carboximetil)-1-metilpirrolidina (CMMP-Br).....	109
3.1.8	Bromuro de 1-etilquinolino (EQ-Br)	110
3.1.9	Bromuro de propilquinolina (PQ-Br)	111
3.2	Caracterización Estructural, Morfológica y Química de los Agentes Complejantes de Bromo	113
3.2.1	Espectroscopia infrarroja ATR (IR-ATR)	113
3.2.2	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (¹ H-RMN).....	114
3.2.3	Cromatografía líquida de alta resolución y espectroscopía de masas como detector (HPLC-MS)	115
3.2.4	Análisis termogravimétrico y Calorimetría de barrido diferencial (ATG-DSC)	116
3.3	Preparación de Electrolitos.....	118
3.4	Caracterización del electrolito	119
3.5	Análisis electroquímico en baterías de flujo Zinc-Bromo.....	121
3.5.1	Diseño y montaje de la ZBFB.....	121
3.5.2	Técnicas electroquímicas	125
3.5.3	Análisis post ciclado	125
3.6	Referencias.....	126
Capítulo 4: Resultados y discusión		130
4.1	Mejora del rendimiento de la batería de flujo Zinc-Bromo utilizando bromuro de N-metil-N-propilmorfolinio como agente complejante de bromo.	131
4.1.1	Resumen.....	131
4.1.2	Introducción.....	131
4.1.3	Materiales y métodos	134
4.1.4	Resultados y Discusión.....	138
4.1.5	Conclusiones parciales	149

4.2	Estudio de Agentes Complejantes de Bromo alternativos basados en líquidos iónicos.....	150
4.2.1	Caracterización Estructural, Morfológica y Química de los Agentes Complejantes de Bromo	156
4.2.2	Preparación y caracterización del electrolito para las baterías ZBFB	168
4.2.3	Caracterización electroquímica	170
4.2.4	Montaje y ensamblaje de ZBFB	170
4.2.5	Técnicas electroquímicas	171
4.2.6	Análisis post-ciclado.....	175
4.2.7	Conclusiones parciales	176
4.3	Referencias.....	178
	Capítulo 5: Conclusiones Generales	182
	Capítulo 6: Retos y perspectivas.....	186
6.1	Fabricación de un diseño de celda optimizado	186
6.2	Propuesta de aditivos para el aumento de rendimiento.....	187
6.3	Mejora del ánodo con el aumento del area efectiva del electrodo y deposición homogénea (no dendrítica) del zinc.	187
6.4	Preparación de un cátodo altamente activo con una estructura a medida.	188
6.5	Diseño y síntesis de membranas con materiales avanzados.....	188
	Capítulo 7: Producción científica.....	190
7.1	Artículo científico	190
7.2	Participación en congresos.....	191
7.3	Protección y transferencia de resultados.....	191

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula de Planck para la radiación térmica.....	21
Figura 2. Comparación del efecto invernadero natural y del aumentado por el hombre ...	22
Figura 3. Efecto del almacenamiento de energía en el perfil de carga de la red	23
Figura 4. Esquema con las diferentes tecnologías para el almacenamiento energético.....	23
Figura 5. Esquema del funcionamiento de CAES.....	25
Figura 6. Esquema de funcionamiento de PHES.....	25
Figura 7. Esquema de FEES de alta velocidad	26
Figura 8. Esquema del funcionamiento del TCES	27
Figura 9. Reacción de TCES donde el reactivo A se disocia en los productos B y C mediante la absorción de energía térmica ΔH a través de una reacción endotérmica	27
Figura 10. Esquema de SMES	29
Figura 11. Gráfica de potencia vs. densidad energética de varias tecnologías de almacenamiento	30
Figura 12. Esquema de PEFC ³⁷	30
Figura 13. Esquema de funcionamiento de un condensador convencional.....	33
Figura 14. Funcionamiento de a) condensador, b) supercondensador y c) batería.....	34
Figura 15. Esquema del funcionamiento de EDLC, cuando está cargado (a la izquierda) y descargado a la (derecha)	35
Figura 16. Esquema de una pila alcalina	37
Figura 17. Comparación de la capacidad de almacenamiento de energía de baterías primarias	37
Figura 18. Esquema del montaje de una batería de plomo-ácido	38
Figura 19. Esquema ilustrado de las reacciones que se dan en una batería de plomo-ácido	39
Figura 20. Batería de Li-ion para dispositivo electrónico	40
Figura 21. Pack de batería de Li-ion utilizada en el Chevrolet Bolt.....	40
Figura 22. Batería Powerball de Tesla para viviendas	40
Figura 23. Esquema del funcionamiento de una batería de Li-ion	41
Figura 24. Estructura química de los IL más comunes.....	42
Figura 25. Batería de Li-ion polimérica comercial	42
Figura 26. Batería comercial de Ni-Cd.....	43
Figura 27. Esquema del funcionamiento de una batería Ni-Cd.....	43
Figura 28. Consecuencias de la sobrecarga en la batería Ni-Cd.....	44
Figura 29. Esquema de la batería NiH ₂	44
Figura 30. Batería comercial de NiMH.....	45

Figura 31. Esquema de la batería NiMH	45
Figura 32. Batería comercial ZEBRA	46
Figura 33. Esquema de la batería ZEBRA.....	46
Figura 34. Módulo de batería de Na-S de 50 kW de NGK.....	47
Figura 35. Esquema de la batería Na-S.....	48
Figura 36. Curva de descarga de la batería Na-S dividida por regiones	49
Figura 37. Batería comercial metal-aire, Zn-aire en este caso.....	49
Figura 38. Ejemplo de una batería metal-aire con diferentes electrolitos en cada semicelda	50
Figura 39. Esquema de funcionamiento de una batería metal-aire	51
Figura 40. Gráfica comparativa de potencia vs. energía de diferentes tecnologías.....	52
Figura 41. Comparación de capacidades obtenidas con diferentes tecnologías.....	53
Figura 42. Esquema de una batería de flujo redox.....	54
Figura 43. Contenedor comercial de una RFB de vanadio	54
Figura 44. Línea de tiempo del desarrollo de las baterías de flujo redox en los últimos 40 años.....	55
Figura 45. Reacciones de oxidación y reducción que se dan en las baterías de flujo redox	56
Figura 46. Esquema de funcionamiento de una batería de flujo redox	56
Figura 47. Esquema de un ejemplo batería con diseño SLF	58
Figura 48. Potenciales redox (vs. electrodo de hidrógeno estándar) de varias parejas redox	58
Figura 49. Módulos comerciales de VFB pertenecientes a la empresa UniEnergy	59
Figura 50. Esquema del funcionamiento de una VFB.....	60
Figura 51. Imagen de una celda de laboratorio VFB.....	60
Figura 52. VFB utilizadas en postes, como recarga de vehículos eléctricos	61
Figura 53. VFB para alimentación de un poste de telecomunicaciones en Australia	61
Figura 54. ICB de 1 MW/h de la empresa Enervault	62
Figura 55. Esquema del funcionamiento de una ICB.....	63
Figura 56. Esquema de un stack de ICB con sistema de recombinación.....	63
Figura 57. PBB a gran escala.....	64
Figura 58. Esquema del funcionamiento de PBB	65
Figura 59. Batería de flujo H ₂ /Br ₂	66
Figura 60. Esquema del funcionamiento de HBFb	66
Figura 61. Batería de flujo Zn/Ce ensamblada.....	67
Figura 62. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo de Zn/Ce.....	68

Figura 63. Esquema de funcionamiento de SLFB.....	69
Figura 64. ORFB desarrollada por la Universidad de Harvard con quinonas en el electrolito	70
Figura 65. Esquema de funcionamiento de RFB orgánica basada en electrolito acuoso.....	72
Figura 66. Reacciones redox que se dan en esta batería.....	72
Figura 67. Reacciones redox en la ORFB utilizando N-metilftalimida/TEMPO.....	74
Figura 68. ZBFB comercial perteneciente a la empresa RedFlow.....	75
Figura 69. Esquema de funcionamiento de ZBFB	75
Figura 70. Formación de complejo Br ₂ -BCA en diferentes estados de carga	76
Figura 71. Funcionamiento de ZBFB durante la carga y descarga.....	76
Figura 72. Crecimiento dendrítico del zinc metálico en la superficie del ánodo a diferentes velocidades de flujo, siendo a) 50mL/min y b) 100mL/min.....	77
Figura 73. Diferente crecimiento de Zinc metálico durante la carga al añadir el aditivo polisorbato 20 al electrolito	78
Figura 74. Explicación gráfica de cómo una baja uniformidad de deposición de zinc posiblemente conduce a densidades de corriente de electrodos más bajas en el lado de zinc	78
Figura 75. Componentes de la ZBFB de Reflow	78
Figura 76. Esquema de una de la celda electroquímica de ZBFB	79
Figura 77. Imágenes SEM de electrodos de grafito y composites, antes y después de ser ciclados en ZBFB	80
Figura 78. Imágenes SEM de electrodos formados de Gnp (graphene nanoplaets) (a) y (b) y dopados con nitrógeno (N-Gnp) (c) y (d).....	80
Figura 79. Funcionamiento de la membrana de intercambio catiónica en la ZBFB	81
Figura 80. a) Proceso de fabricación de la membrana Nafion-PP, b) Membrana microporosa de PP, c) Membrana Nafion-PP, d) y e) Imágenes SEM de la membrana Nafion-PP.....	81
Figura 81. Sistema de control de la ZBFB de Primus.....	82
Figura 82. Diagrama de la ZBFB donde se distinguen los depósitos de almacenamiento, las bombas y las tuberías de conexión por donde fluye el electrolito	83
Figura 83. Resistencia del electrolito y eficiencia energética de la ZBFB según la composición del electrolito	84
Figura 84. Aspecto de los electrolitos durante la carga de la ZBFB: naranja catolito e incoloro anolito.....	84
Figura 85. Fase líquida orgánica formada por complejación de bromo y BCA, inmiscible en el electrolito acuoso.....	85

Figura 86. Estructura de MEMBr y MEPBr utilizados normalmente como BCA en las ZFBF	85
Figura 87. Posible estructura de la complejación BCA-Br ₂ de a) MEMBr y b) MEPBr (negro: carbono, gris: hidrógeno, rojo: nitrógeno, azul: bromo y verde: oxígeno)	86
Figura 88. Esquema del mecanismo de complejación del Br ₂ con la amina cuaternaria (QBr)	86
Figura 89. Comparativa de la deposición y crecimiento del zinc sin BCA en el electrolito (a-c) y con BCA (d-f)	87
Figura 90. Imagen comparativa de dos BCA con diferente grado de inmiscibilidad con el electrolito acuoso.....	87
Figura 91. Mecanismo de la reacción SN ₂ en la que Nu hace de nucleófilo y L de grupo saliente	102
Figura 92. Estructura de una amina terciaria, donde C equivale a cualquier grupo del carbono, exceptuando a los grupos carbonilo	102
Figura 93. Esquema de la reacción Menshutkin donde R ₃ N el nucleófilo atacado (amina terciaria), RX el alquil haluro, R ₄ N ⁺ la amina cuaternaria X ⁻ el grupo saliente (halógeno).	102
Figura 94. Estructura del bromuro N-etil-N-metilmorfolinio (MEM-Br)	103
Figura 95. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante MEM-B	103
Figura 96. Estructura del bromuro 1-etil-1-metilpirrolidina (MEP-Br).....	104
Figura 97. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante MEP-Br	104
Figura 98. Estructura del bromuro N-metil-N-propilmorfolino (MPM-Br)	105
Figura 99. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante MPM-Br	106
Figura 100. Estructura del bromuro 1-etil-3-metilimidazol (EMI-Br)	106
Figura 101. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante EMI-Br	107
Figura 102. Estructura del bromuro 1-propil-3-metilimidazol (PMI-Br)	107
Figura 103. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante EMI-Br	108
Figura 104. Estructura del bromuro 1-(2-carboximetil)-1-metilmorfolinio.....	108
Figura 105. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante CMMM-Br	109
Figura 106. Estructura del bromuro 1-(2-carboximetil)-1-metilpirrolidinio.....	109

Figura 107. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante CMMP-Br	110
Figura 108. Estructura del 1-etilquinolino	110
Figura 109. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante EQ-Br.....	111
Figura 110. Estructura del 1-propilquinolino (PQ-Br).....	111
Figura 111. Esquema de la reacción de síntesis para la obtención del agente complejante PQ-Br.....	111
Figura 112. Equipo FTIR-ATR.....	114
Figura 113. Equipo Bruker 400 UltraShield.....	115
Figura 114. Equipo de cromatografía líquida de alta resolución y espectroscopía de masas	116
Figura 115. Equipo ATG/DCS Mettler Toledo	118
Figura 116. Esquema de la preparación del electrolito.	118
Figura 117. pHmetro portátil DAGATRON AG217.	119
Figura 118. Equipo DAGATRON AG217 para la medida de conductividad.....	120
Figura 119. Picnómetro	120
Figura 120. Viscosímetro de vidrio Cannon-Fenske de la serie 75 con electrolito	121
Figura 121. Fórmula utilizada para el cálculo de la viscosidad	121
Figura 122. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 1, a partir del software de simulación y diseño de Ansys.....	122
Figura 123. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 2, a partir del software de simulación y diseño de Ansys.....	123
Figura 124. Ensamblaje soporte-electrodo con cinta de doble cara de 3M.....	123
Figura 125. Soldadura membrana Celgard 3401-marco de membrana y ensamblaje a soporte mediante cinta de doble cara de 3M.	124
Figura 126. Una de las placas aislantes con cinta de doble cara de 3M.....	124
Figura 127. Prueba de estanqueidad de la celda electroquímica.....	124
Figura 128. Bomba RD12 de Iwaki	125
Figura 129. Esquema de una batería de flujo Zn/Br.	132
Figura 130. Reacción de sustitución nucleófila de Segundo orden (SN ₂) utilizada para la formación de la sal MPM-Br	134
Figura 131. Esquema de preparación de electrolitos con MPM-Br como BCA.....	135
Figura 132. Diagrama del ensamblaje de la celda prototipo.....	137
Figura 133. Cinética de la reacción a temperatura ambiente para la síntesis de MPM-Br	139

Figura 134. Espectros FTIR de MPM-Br y MEM-Br.....	141
Figura 135. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de MPM-Br. En el recuadro, la molécula de MPM-Br y la asignación de los picos de $^1\text{H-NMR}$	142
Figura 136. Análisis termogravimétrico (izquierda) y análisis calorimétrico diferencial de barrido (derecha) de las sales complejantes sintetizadas MPM-Br y MEM-Br	143
Figura 137. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 1, del software de diseño y simulación Ansys	144
Figura 138. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 2, del software de diseño y simulación Ansys	145
Figura 139. Perfil de ciclos de carga y descarga para ZBFB basados en MPM-Br y MEM-Br con 1 M de BCA en cada electrolito donde la concentración de ZnBr_2 es de 2 M y 20 mA/cm^2 de densidad de corriente.....	146
Figura 140. Eficiencias energéticas (izquierda) y coulombicas (derecha) de baterías ZBFB con MPM-Br y MEM-Br a 1 M en cada electrolito, donde la concentración de ZnBr_2 es de 2 M y una densidad de corriente de 20 mA/cm^2	147
Figura 141. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ de electrolitos después de 250 ciclos de carga/descarga	148
Figura 142. Reacción de síntesis para la obtención de EMI-Br	150
Figura 143. Esquema de montaje para la obtención de PMI-Br	151
Figura 144. Resultado del PMI-Br obtenido.....	151
Figura 145. Reacción para la obtención de CMMM-Br.	152
Figura 146. Lavado con dietil éter	152
Figura 147. CMMM-Br obtenido	153
Figura 148. Reacción <i>Menshutkin</i> para la obtención de CMMP-Br.....	153
Figura 149. CMMP-Br obtenido, después del secado en estufa	154
Figura 150. EQ-Br obtenido, después del secado en estufa.....	154
Figura 151. Reactor utilizado para la síntesis de PQ-Br.	155
Figura 152. PQ-Br sintetizado mediante la reacción <i>Menshutkin</i>	155
Figura 153. Espectro FTIR de los BCA EMI-Br y PMI-Br.....	157
Figura 154. Espectro FTIR de los BCA CMMM-Br y CMMP-Br	158
Figura 155. Espectro FTIR de los BCA EQ-Br y PQ-Br	160
Figura 156. Espectro $^1\text{H-RMN}$ de los BCA EMI-Br y PMI-Br.....	162
Figura 157. Espectro $^1\text{H-RMN}$ de CMMM-Br.....	164
Figura 158. Espectro $^1\text{H-RMN}$ de los BCA EQ-Br y PQ-Br.....	166
Figura 159. HPLC-MS de EMI-Br y PMI-Br	168
Figura 160. HPLC-MS de CMMM-Br y CMMP-Br	168

Figura 161. HPLC-MS de EQ-Br y PQ-Br.....	168
Figura 162. Preparación de electrolito con los BCA sintetizados.....	169
Figura 163. Intento de preparación de electrolito con EQ-Br.....	170
Figura 164. ZBFB con todos los complementos ensamblados y preparadas para su funcionamiento.....	171
Figura 165. Perfiles de carga y descarga de los BCA testados en las ZBFB.....	172
Figura 166. Comparación de eficiencias coulombicas obtenidas con cada uno de los BCA.....	173
Figura 167. Comparación de eficiencias energéticas obtenidas con cada uno de los BCA.....	173
Figura 168. Fase inmiscible cristalizada utilizando MPM-Br como BCA.....	174
Figura 169. Sólido blanco depositado al fondo del depósito de catolito utilizando CMMM-Br como BCA, tal y como aprecia por la flecha de señalización.....	175
Figura 170. Análisis post-ciclado de un cátodo cargado después de haber realizado 200 ciclos de cargas y descargas.....	176
Figura 171. Análisis post-ciclado de un ánodo cargado después de haber realizado 200 ciclos de cargas y descargas en el que se observa zinc depositado.....	176
Figura 172. Retos futuros para la obtención de una ZBFB avanzada.....	186

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación las diferentes tecnologías de almacenamiento mecánico	24
Tabla 2. Comparación de las tecnologías de almacenamiento térmico	27
Tabla 3. Comparación de las tecnologías más importantes de pila de combustible	31
Tabla 4. Características principales de las baterías primarias	36
Tabla 5. Diferentes tipos de baterías metal-aire	50
Tabla 6. Características principales de diferentes tecnologías de almacenamiento energético	52
Tabla 7. Pares redox más utilizados en baterías de flujo	59
Tabla 8. Algunos de los pares redox utilizados en las ORFB acuosas	71
Tabla 9. Algunos de los pares redox utilizados en las ORFB no acuosas.....	73
Tabla 10. Resultados de eficiencia coulombica y energética de diferentes BCA estudiados para su uso en ZBFB	88
Tabla 11. Propiedades de las materias primas para la síntesis de MEM-Br	104
Tabla 12. Propiedades de las materias primas para la síntesis de MEP-Br	105
Tabla 13. Propiedades de las materias primas para la síntesis de MPM-Br	106
Tabla 14. Propiedades de las materias primas para la síntesis de EMI-Br	107
Tabla 15. Propiedades de las materias primas para la síntesis de PMI-Br	108
Tabla 16. Propiedades de las materias primas para la síntesis de CMMM-Br	109
Tabla 17. Propiedades de las materias primas para la síntesis de CMMP-Br	110
Tabla 18. Propiedades de las materias primas para la síntesis de EQ-Br.....	111
Tabla 19. Propiedades de las materias primas para la síntesis de PQ-Br.....	112
Tabla 20. Condiciones de síntesis de los BCA estudiados	112
Tabla 21. Concentración de reactivos necesarios para la preparación de electrolito	118
Tabla 22. Condiciones de carga y descarga	125
Tabla 23. Condiciones de síntesis de los BCA más utilizados	133
Tabla 24. Resumen de diferentes síntesis realizadas para la obtención de MPM-Br.....	138
Tabla 25. Resumen de diferentes síntesis para la obtención de MEM-Br y su comparación con bibliografía	140
Tabla 26. Grupos funcionales según tablas de correlación.....	141
Tabla 27. Desplazamiento químico de protones con los grupos funcionales asignados..	142
Tabla 28. Propiedades fisicoquímicas de electrolitos con diferentes agentes complejantes	143
Tabla 29. Condiciones para la obtención de los BCA sintetizados y su rendimiento.....	156
Tabla 30. Grupos funcionales según tablas de correlación para los espectros IR de EMI-Br y PMI-Br	157

Tabla 31. Grupos funcionales según tablas de correlación para los espectros IR de CMMM-Br y CMMP-Br.....	159
Tabla 32. Grupos funcionales según tablas de correlación para los espectros IR de EQ-Br y PQ-Br.....	160
Tabla 33. Desplazamiento químico de protones con los grupos funcionales asignados para EMI-Br y PMI-Br	163
Tabla 34. Desplazamiento químico de protones con los grupos funcionales asignados..	164
Tabla 35. Desplazamiento químico de protones con los grupos funcionales asignados, para EQ-Br y PQ-Br.....	166
Tabla 36. Fracción orgánica y peso molecular obtenidos mediante HPLC-MS de los BCA sintetizados	167
Tabla 37. Propiedades fisicoquímicas de los electrolitos preparados con los BCA sintetizados	169

Resumen global

Las baterías de flujo son dispositivos recargables, donde el electrolito (que tiene una o más especies activas) fluye a través de la celda electroquímica y transforma la energía química en energía eléctrica, y viceversa. Una característica de este tipo de baterías es el desacoplamiento de potencia y capacidad energética, debido a que el almacenamiento del electrolito se encuentra fuera de la celda electroquímica. En esta tecnología energética, las baterías de flujo de zinc-bromo (ZBFB) constituyen uno de los sistemas más prometedores en términos de economía, disponibilidad de materiales y rendimiento. Los agentes complejantes de bromo (BCA) son esenciales para el correcto funcionamiento de estas baterías de flujo, actuando como captadores de bromo.

Estos BCA son aminas cuaternarias sintetizadas mediante una reacción de sustitución bimolecular especial (SN_2), conocida como reacción *Menshutkin*. Los BCA más utilizados en ZBFB debido a su notable rendimiento son el bromuro de 1-etilmetilmorfolinio (MEM-Br) y el bromuro de N-etilmetilpirrolidinio (MEP-Br).

En este trabajo de tesis doctoral se ha estudiado la síntesis de diferentes BCA como alternativas innovadoras a los tradicionales compuestos MEM-Br y MEP-Br. Los BCA sintetizados se han caracterizado con técnicas estructurales, fisicoquímicas y electroquímicas, utilizándolos en baterías ZBFB como agentes complejantes. Para ello, se han preparado diferentes electrolitos a partir de los BCA sintetizados y se han ensamblado celdas ZBFB con todos sus componentes de diseño propio, como son la celda electroquímica, depósitos, bombas y circuito hidráulico, para su posterior análisis de rendimiento electroquímico mediante test de ciclos galvanostáticos de carga y descarga.

Los positivos resultados logrados en aspectos como el proceso de síntesis, y las eficiencias coulombica y energética de las baterías demuestran que los BCA sintetizados son realmente prometedores para el próximo desarrollo de baterías de flujo Zn-Br de altas prestaciones.

Capítulo 1: Hipótesis y objetivos

Debido a la gran demanda existente en el ámbito de las energías renovables, se han desarrollado diversas técnicas de almacenamiento energético que ayudan a equilibrar la generación en estas fuentes intermitentes. Las baterías de flujo presentan densidades de energía necesarias para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala con un coste inferior al de otras tecnologías existentes.

Una característica propia de este tipo de baterías es que los electrolitos son almacenados en depósitos externos y circulan por el dispositivo únicamente durante la operación. En esta categoría se incluyen las baterías de flujo Zinc-Bromo (ZBFB), considerándose una batería de flujo redox híbrida, ya que gran parte de la energía es almacenada en las capas metálicas de zinc que son depositadas sobre el ánodo durante el proceso de carga. Por lo tanto, la capacidad total de almacenamiento energético del sistema depende tanto del tamaño de la batería (área efectiva del electrodo) como del tamaño de los depósitos de almacenamiento de los electrolitos.

Hipótesis de partida:

Durante el proceso de carga, sobre el ánodo se forma una película de zinc metálicos a partir de la reducción de los iones Zn^{2+} , mientras que en el cátodo los iones bromuro se oxidan a Br_2 . La corrosión y toxicidad causada por el bromo libre, se encuentra entre los principales problemas a resolver en las ZBFB. Para mitigar estos problemas, se hace necesario el uso de agentes complejantes de bromo (BCA) capaces de formar un complejo con el bromo libre, y así, evitar, o al menos disminuir sobremanera, que escape de la celda electroquímica en forma gaseosa. Debido al complejo Br_2 -BCA, se forma en el cátodo una fase orgánica inmisible con el electrolito acuoso.

Desarrollar BCA con las propiedades adecuadas es un reto primordial para el impulso e implementación de esta tecnología, siendo además, un aspecto fundamental para el buen funcionamiento de la misma.

En síntesis, la hipótesis de trabajo planteada en esta tesis doctoral se basa en que los agentes complejantes de bromo sintetizados para este estudio mejorarán el comportamiento de las ZBFB.

Objetivos:

El objetivo general de la Tesis se centra en sintetizar y caracterizar integralmente (química y electroquímicamente) agentes químicos capaces de capturar reversiblemente el bromo libre formado durante el funcionamiento de las ZBFB. Estas baterías serán clave en la

implementación de los grandes sistemas de almacenamiento energético, necesarios para la consolidación de las energías renovables. De esta manera, el objetivo central de esta Tesis se enmarca en el Programa Horizonte 2020 y Horizonte Europa de la UE, abordando un tema claramente recogido en uno de sus retos sociales: energía segura, limpia y eficiente.

En base a este objetivo central, se pueden definir los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar métodos de síntesis de BCA basados en procesos simples, altamente sostenibles, de bajo consumo energético, utilizando materias primas abundantes y de bajo coste. Para este objetivo también se tendrá en cuenta la futura posibilidad de escalado industrial del proceso de síntesis desarrollado.
- Diseñar nuevos BCA con alta capacidad de captura de bromo en base a las sales comerciales existentes en el mercado.
- Plantear métodos de síntesis y caracterización fisicoquímica viables para la transferencia a empresa de los nuevos BCA diseñados.
- Formular y elaborar electrolitos para ZBFB conteniendo BCA optimizadas y materias primas electroactivas comerciales, empleando métodos simples, económicos y de bajo impacto ambiental.
- Diseñar y ensamblar ZBFB en tamaño de prototipo industrial con alto rendimiento energético en base a los electrolitos fabricados con BCA optimizados, logrando aumentar tanto la densidad energética como la potencia de esta tecnología.

Capítulo 2: Introducción

2.1 Antecedentes

Siempre ha existido una estrecha relación entre la calidad de vida de la población y la energía. El trabajo realizado por animales y esclavos en el pasado ha sido reemplazado hoy día por maquinaria, haciendo que este sea más eficiente y rentable. Las fuentes de energía que se utilizaban cambiaron rápidamente, pasando por la madera, molinos de agua, energía hidroeléctrica, combustibles fósiles, energía nuclear, etc. La energía disponible a bajo coste fue un factor principal a la hora de mejorar la calidad de vida de las poblaciones en los países desarrollados¹.

El recurso energético más utilizado hasta hoy ha sido el combustible fósil, como el carbón, el petróleo o el gas natural, explotándolo hasta estar cerca de su desaparición, ya que se trata de un recurso limitado.

Además de la necesidad de nuevos recursos energéticos, hay que tener en cuenta las consecuencias ambientales de la explotación de los combustibles fósiles, como la generación de gases de efecto invernadero como el vapor de agua, el dióxido de carbono, el óxido nitroso o el metano, entre otros. Estos gases son los culpables del conocido efecto invernadero². Presentan frecuencias moleculares vibratorias en el rango espectral de la radiación emitida por la Tierra, por lo que absorben y reemiten la radiación de onda larga, devolviéndola a la superficie terrestre, lo que hace que se dé un aumento en la temperatura³. Partiendo de la fórmula de Planck para la radiación térmica (*figura 1*) y considerando que la temperatura del Sol es de unos 5500°C en la superficie, la radiación solar que atraviesa la atmósfera de la Tierra y la caliente se encuentra dentro de las regiones visible y cercana al infrarrojo (IR). Los números de onda de esta banda están en el rango de aproximadamente 3.000-25.000 cm⁻¹. La radiación de la superficie calentada de la Tierra a temperatura ambiente (25°C) que se encuentra dentro de las regiones IR de media y larga onda (aproximadamente 200-2.000 cm⁻¹), no se transmite a través de la atmósfera y el calor queda atrapado⁴. Esto conduce a un aumento de la temperatura en el "invernadero", tal y como se observa en la figura 2.

ν = frecuencia

T= temperatura absoluta

h = constante de Planck

k_B = constante de Boltzman

c = velocidad de la luz

$$B(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Figura 1. Fórmula de Planck para la radiación térmica.



Figura 2. Comparación del efecto invernadero natural y del aumentado por el hombre⁵.

Si este efecto sigue en aumento, la Tierra sufrirá un cambio climático con consecuencias desastrosas. Habrá grandes cambios en los ecosistemas, lo que hará que las especies vegetales y animales cambien, llegando incluso a la desaparición de bosques y de los animales que habitan en ellos⁶. Esto se traduciría en un desequilibrio económico, ya que los recursos naturales de los países también cambiarán^{7,8}. El aumento de temperatura generará el deshielo de los polos, que tendrá como consecuencia el aumento del nivel del mar y la desaparición de zonas costeras^{9,10}. Además de esto, se dará la expansión de infecciones tropicales y cambios en la meteorología (inundaciones, tormentas y sequías), que afectarán a los cultivos^{11,12}.

Para que las consecuencias generadas por este problema no vayan a más, es necesaria la búsqueda de nuevos recursos energéticos limpios.

2.2 Sistemas de almacenamiento energético

En el Acuerdo de París 2015, los países asistentes a la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático acordaron una serie de objetivos ambiciosos para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y poder combatir el cambio climático. El uso de fuentes de energía renovables es una estrategia importante para descarbonizar la economía global¹³. Como los potenciales de la energía hidroeléctrica, la biomasa o la energía geotérmica son limitados en muchos países, la energía eólica y la energía solar fotovoltaica (PV) desempeñan un papel cada vez mayor^{14,15}.

Como complemento de las fuentes de energías renovables, son necesarios sistemas de almacenamiento energético para equilibrar y garantizar la continuidad de funcionamiento, ya que las energías renovables son fuentes intermitentes.

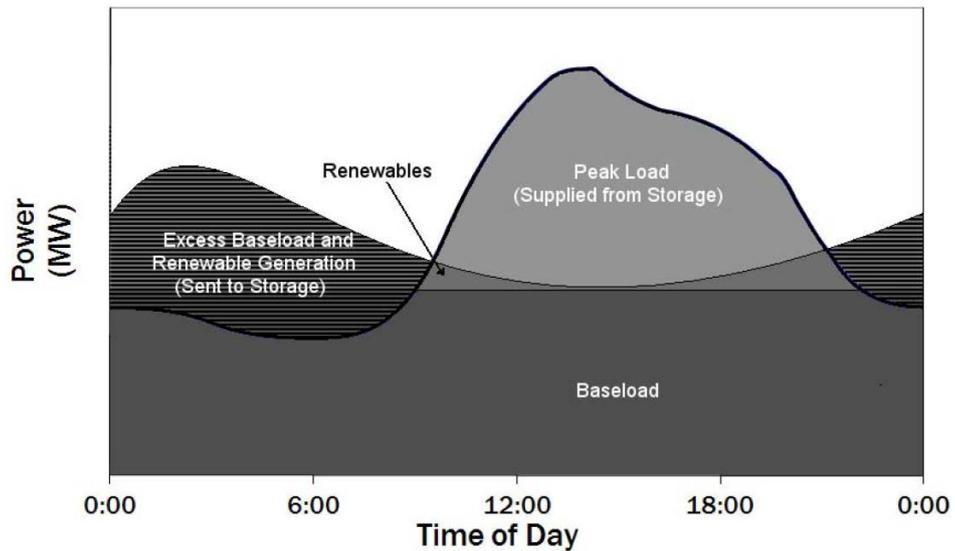


Figura 3. Efecto del almacenamiento de energía en el perfil de carga de la red¹⁶.

Tal y como se observa en la figura 3, los sistemas de almacenamiento pueden utilizarse para regular la generación de energía. En horas de poca actividad, cuando la demanda es menor que la generación, esta queda almacenada en el sistema de almacenamiento. En horas punta, cuando la demanda es mayor que la generación, la carga restante se suministra desde el sistema de almacenamiento¹⁶.

Existen diferentes tecnologías de almacenamiento energético, como el almacenamiento mecánico, el térmico, magnético y el electroquímico (figura 4).

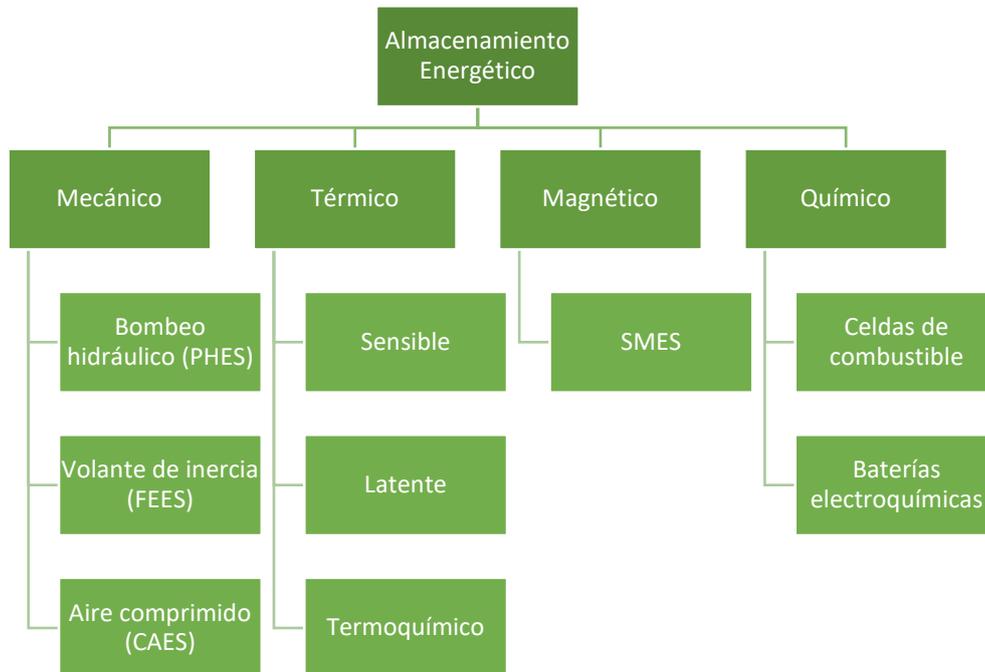


Figura 4. Esquema con las diferentes tecnologías para el almacenamiento energético¹⁷.

2.2.1 Almacenamiento mecánico

Para el almacenamiento mecánico, la energía cinética o potencial se convierte en energía eléctrica mediante movimientos físicos^{18,19}.

Existen tres tipos de almacenamiento mecánico, utilizados hoy en día: aire comprimido (CAES), bombeo hidráulico (PHES) y el volante de inercia (FEES). En la tabla 1 se puede observar una comparación de densidad energética tanto de masa como de volumen, capacidad y eficiencia de las diferentes tecnologías de almacenamiento mecánico.

Tabla 1. Comparación las diferentes tecnologías de almacenamiento mecánico¹⁸.

Tecnología de almacenamiento mecánico	Capacidad aplicada (kJ)	Densidad energética de masa específica (kJ/kg)	Densidad energética de volumen específico (kJ/m ³)	Eficiencia (%)
Aire comprimido (50bar)	10 ⁹	~60	10 ²	50-55
Bombeo hidráulico (100m)	10 ¹⁰	9,8·10 ²	10 ³	75-80
Volante de inercia	10 ⁶	~60	10 ⁵	70-85

2.2.1.1 Aire comprimido (CAES)

El almacenamiento de energía basado en aire comprimido, consiste en almacenar aire a altas presiones (60-70bar) en cubículos bajo tierra. El aire es bombeado por una fuente de electricidad externa a alta presión a un depósito grande durante períodos de baja demanda (fuera del pico) y luego se libera durante períodos de altas demandas (carga máxima).

Cuando se requiere energía, el gas se expande en una turbina y la energía almacenada en el gas se convierte en energía mecánica disponible en el eje de la turbina²⁰. Normalmente, las estancias donde el gas es almacenado son de origen natural, como antiguas minas, pozos petrolíferos o incluso acuíferos, lo que facilita un almacenaje masivo sin grandes costes (figura 5).

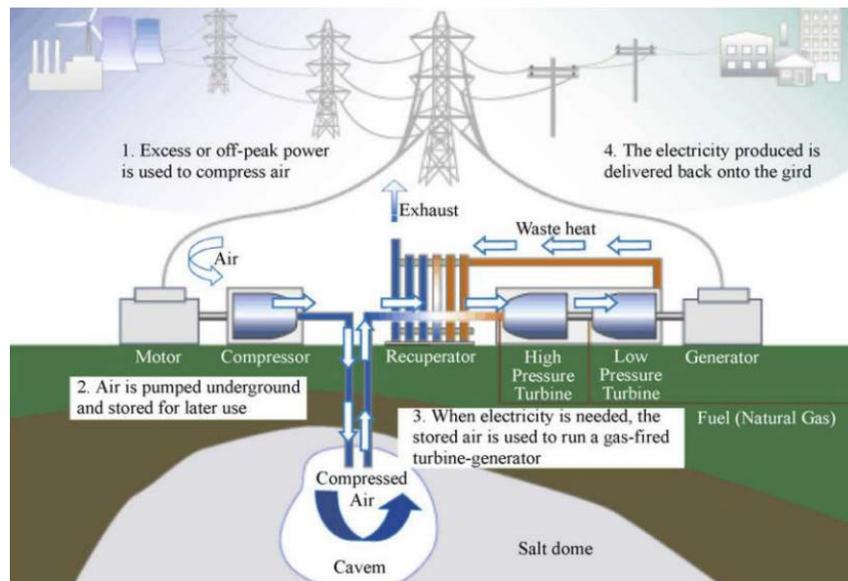


Figura 5. Esquema del funcionamiento de CAES²¹.

2.2.1.2 Bombeo hidráulico (PHES)

El almacenamiento de energía hidroeléctrica bombeada, almacena energía en forma de energía potencial del agua que se bombea de un depósito inferior a un depósito de nivel superior. En este tipo de sistema, se usa energía eléctrica de bajo costo (electricidad en horas de menos actividad) para hacer funcionar las bombas y elevar el agua desde el depósito inferior al superior. Durante los períodos de alta demanda de energía, el agua almacenada se libera a través de turbinas hidráulicas para producir energía eléctrica (*figura 6*).

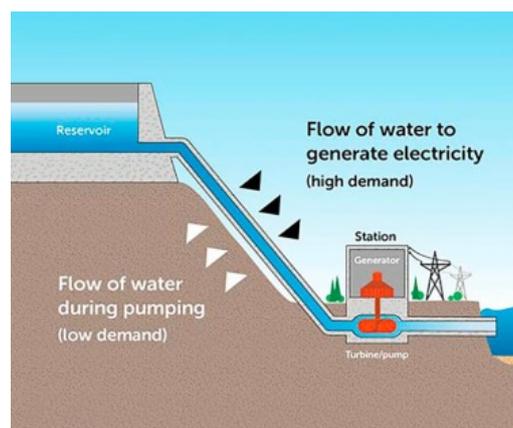


Figura 6. Esquema de funcionamiento de PHES²².

La turbina actúa como bomba o turbina, según sea necesario. La capacidad de almacenamiento depende de dos parámetros: la altura de la caída (H) y el volumen de agua. (V).

Esta técnica es actualmente el medio más rentable de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica, pero los costes de capital y la presencia de una geografía apropiada son factores críticos decisivos. El diseño de casi todas las centrales eléctricas PHES depende en gran medida de las características geográficas²³.

2.2.1.3 Volante de inercia (FEES)

El almacenamiento mediante volante de inercia, se basa en el almacenamiento de energía cinética mediante rotación. Un suministro eléctrico carga un disco haciéndolo rotar, almacenando así la energía cinética. La cantidad de energía almacenada depende de la masa, velocidad y forma de rotación. Después de cargar el volante, la energía cinética se mantiene en modo de espera, hasta que es requerida²⁴.

Cuando se almacenan pequeñas cantidades de energía, el grosor del disco es menor que el radio. Al almacenar grandes cantidades de energía, el grosor del disco aumenta siendo mayor que el radio.

El sistema del volante de inercia necesita tres componentes: un motor eléctrico, el disco y un eje que conecta tanto el motor como el disco (*figura 7*). Durante la carga, el motor actúa como carga, conectado a la red eléctrica. Durante la descarga, el motor se convierte en un generador y actúa como fuente de energía¹⁹.

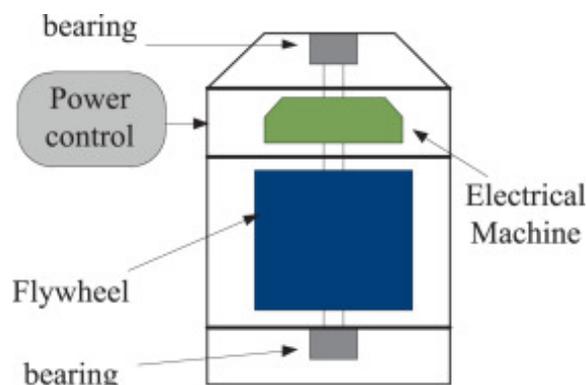


Figura 7. Esquema de FEES de alta velocidad²⁵.

2.2.2 Almacenamiento térmico (TES)

El almacenamiento de energía térmico se refiere a la tecnología que permite la transferencia y el almacenamiento de energía térmica. Este método está integrado en nuevas tecnologías que complementan soluciones energéticas como la solar y la hidráulica. Consiste en acumular energía en materiales que permitan retenerla y liberarla de manera controlada²⁶. Existen dos tipos de sistemas TES: el latente y el sensible.

El TES de fusión latente hace uso de la transición líquido-sólido de un material a temperatura constante. Durante la acumulación, el material a granel cambia del estado sólido al líquido y, durante la recuperación, volverá a transferirse a sólido

El TES de calor sensible se logra calentando un material que no cambia los estados durante la fase de acumulación; el calor después se recupera para producir vapor de agua, que impulsa un sistema turboalimentado²⁷.

Otra tecnología basada en el almacenamiento térmico es el almacenamiento termoquímico (TCES). El proceso de almacenamiento termoquímico consta de dos etapas. La primera es la carga, en la que se da una reacción endotérmica, utilizándola para almacenar calor en forma de energía. La segunda etapa es la de descarga, en la que se aplica una reacción exotérmica a la energía almacenada (figura 8)²⁸. La energía almacenada puede recuperarse completamente mediante la reacción exotérmica siempre que la reacción endotérmica sea completamente reversible²⁹. Una de las ventajas de utilizar este tipo de almacenamiento es que la energía química se puede almacenar durante un largo periodo de tiempo³⁰.

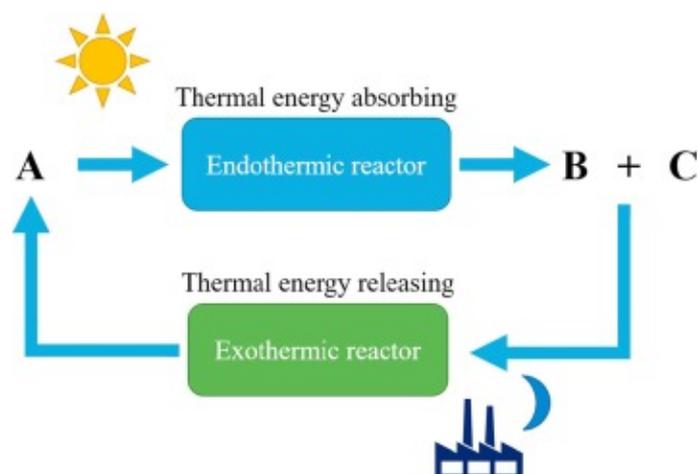


Figura 8. Esquema del funcionamiento del TCES ²⁸.

La ecuación de la reacción que tiene lugar en el almacenamiento termoquímico se puede observar en la figura 9.

Figura 9. Reacción de TCES donde el reactivo A se disocia en los productos B y C mediante la absorción de energía térmica ΔH a través de una reacción endotérmica²⁸.

La comparación de las tres tecnologías TES se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Comparación de las tecnologías de almacenamiento térmico²⁸.

	TES Sensible	TES Latente	TCES
Eficiencia (%)	50-90	75-90	75-100

Coste capital inicial (kW)	3400-4500	6000-15000	1000-3000
Coste energético (USD/kWh)	0,1-13	10-56	8-100
Durabilidad (años)	10-30+	10-30+	10-30+
Durabilidad (ciclos)	2000-14600	2000-14600	2000-14600
Densidad energética (kWh/m ³)	25	100	~500
Densidad energética (kWh/tona)	10-50	50-150	~120-250
Capacidad (MW)	0,1-300	0,1-300	0,1-300

2.2.3 Almacenamiento electromagnético (SMES)

El almacenamiento electromagnético se produce gracias a los imanes superconductores. Esta tecnología es conocida como sistemas superconductores de almacenamiento de energía magnética. Los SMES combinan dispositivos electrónicos superconductores y de potencia, por lo que logran una rápida conversión de energía como sistemas de regulación de potencia³¹.

La tecnología de almacenamiento de energía SMES almacena electricidad en su forma original en lugar de convertirla a otras formas. Los sistemas SMES pueden reaccionar rápidamente, en megavatios por milisegundo. Tiene la capacidad de inyección y absorción de energía, por lo tanto, aumenta la efectividad de su capacidad de proporcionar alta potencia, disponibilidad y confiabilidad en el sistema de potencia³².

Los SMES se basan en el efecto Meissner, que consiste en la desaparición total del flujo magnético en el interior de un material superconductor por debajo de su temperatura crítica³³.

En los SMES se almacena energía proveniente de un campo magnético, generado mediante la aplicación de una corriente continua aplicada a una bobina (*figura 10*).

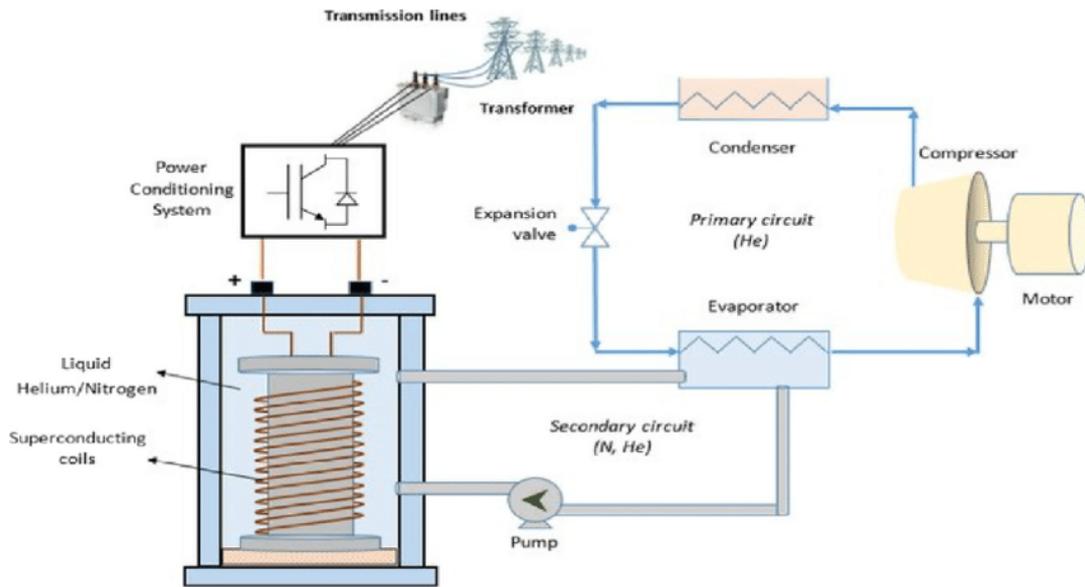


Figura 10. Esquema de SMES³⁴.

Los sistemas SMES tienen amplias perspectivas de aplicación en los sistemas de energía en el futuro porque tienen una potencia y densidad energética más rápidas que los sistemas de almacenamiento de energía convencionales.

2.2.4 Almacenamiento electroquímico

El almacenamiento químico se basa en la transformación de la energía eléctrica en energía química mediante reacciones redox.

Existen tres tecnologías relacionadas con el almacenamiento químico: las pilas de combustible, los supercondensadores y las baterías.

Las pilas de combustible y las baterías son bastante similares en el sentido de que ambas son celdas electroquímicas que consisten en un electrolito intercalado entre dos electrodos. Ambas utilizan reacciones internas de oxidación-reducción para convertir el contenido de energía química de un combustible en electricidad, y viceversa. Sin embargo, la composición y el papel de los electrodos difieren significativamente entre los dos dispositivos de energía. Los electrodos en una batería suelen ser metales (zinc, plomo, litio, etc.) inmersos en ácidos suaves. En las pilas de combustible, los electrodos suelen ser de una capa de catalizador y una capa de difusión de gas que consiste en un medio conductor de protones y un catalizador que hace de conductor de electrones.

Las baterías se utilizan como dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, mientras que las celdas de combustible se utilizan únicamente para la conversión de energía ³⁵.

Los supercondensadores son dispositivos con un funcionamiento parecido a las baterías y pilas de combustible. Lo que tienen de especial es la capacidad de poder cargarlos y

descargarlos en un periodo de tiempo corto, obteniendo así una gran potencia en un instante.

Tal y como se observa en la figura 11, con los condensadores convencionales se obtiene una gran potencia, pero poca capacidad. Al utilizar supercondensadores o lo que es lo mismo, condensadores electroquímicos, se consigue obtener una mayor capacidad y densidad energética. Las baterías y pilas de combustible presentan poca potencia pero una mayor densidad energética.

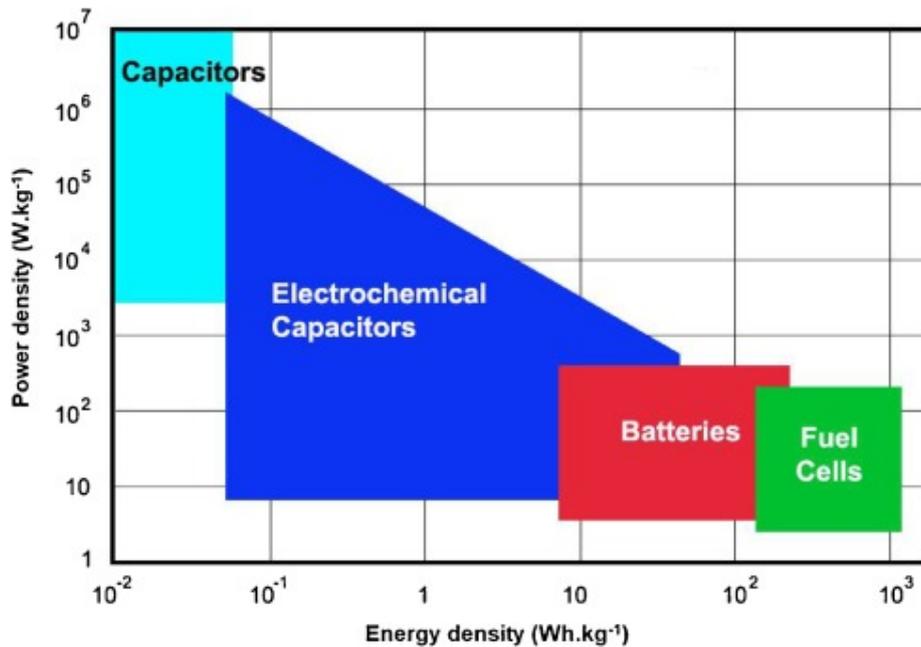


Figura 11. Gráfica de potencia vs. densidad energética de varias tecnologías de almacenamiento³⁶.

2.2.4.1 Pilas de combustible

Tal y como se ha mencionado, las pilas o celdas de combustible se basan en la obtención de energía a partir de un flujo constante de combustible y un oxidante y no son un dispositivo de almacenamiento de energía, aunque sí de obtención de energía directa (figura 12).

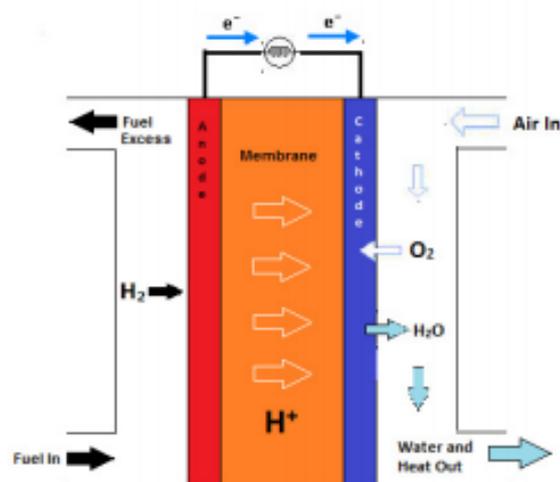


Figura 12. Esquema de PEFC³⁷.

Las celdas de combustible se componen de tres componentes activos: un electrodo de combustibles (ánodo), un electrodo oxidante (cátodo) y electrolito intercalado entre ellos. Los electrodos consisten en un material poroso que está cubierto con una capa de catalizador (el más común platino)³⁸.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, según el electrolito utilizado³⁷. Una comparación de las más importantes se recoge en la tabla 3.

Tabla 3. Comparación de las tecnologías más importantes de pila de combustible³⁹.

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membranas hidratadas de intercambio ion polimérico	Hidróxido de potasio libre o fijo en matriz de amianto	Ácido fosfórico líquido fijado en SiC	Carbonato líquido fundido, fijado en LiAlO ₂	Perovskita (cerámico)
Electrodos	Carbono	Metales de transición	Carbono	Níquel y Óxido de níquel	Perovskita y perovskita/cermet metálico
Catalizador	Carbono o metal	Metal	Grafito	Acero inoxidable o níquel	Níquel, materiales cerámicos o acero
Interconector	Platino	Platino	Platino	Material del electrodo	Material del electrodo
Temperatura de operación	40-80 °C	65-220 °C	205 °C	650 °C	600-1000 °C
Transporte de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ⁻
Reformador externo para combustible hidrocarbúrico	Si	Si	Si	No, para algunos combustibles	No, para algunos combustibles y diseño de celda
Variación externa en la conversión de CO a hidrógeno	Si, añadiendo purificación para eliminar el rastro de CO	Si, añadiendo purificación para eliminar CO y CO ₂	Si	No	No

- Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico (PEFC)

Estos dispositivos pueden generar de manera eficiente densidades de alta potencia, lo que hace que esta tecnología sea potencialmente atractiva para ciertas aplicaciones móviles y portátiles (automoción). La tecnología PEFC se diferencia de otras tecnologías de celda de combustible en que se utiliza una membrana de polímero de fase sólida como electrolito y funciona a temperaturas relativamente bajas.

- Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las SOFC (pilas de combustible de óxido sólido) son celdas de combustible de alta temperatura en la que el ion transportado de cátodo a ánodo es O^{2-} . El electrolito utilizado normalmente en este tipo de tecnología es un óxido sólido, generalmente circonio cerámico estabilizado con óxidos de tierras raras como óxido de Itrio (YSZ)³⁷. El ánodo utilizado normalmente en estas pilas es Ni-ZrO₂ y el cátodo LaMnO₃ dopado con estroncio. Debido a las altas temperaturas (600-1000°C) en las que se trabaja en estas pilas de combustible, los materiales a utilizar constituyen un gran desafío.

- Pilas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC)

Las MCFC (pilas de combustible de carbonato fundido) son, al igual que las SOFC, pilas de combustible de alta temperatura. El electrolito de la celda consiste en compuestos carbonatados de Li-K (para sistemas que operan cerca de la presión atmosférica) o compuestos de Li-Na (para sistemas de presión elevada) capaces de transportar la mezcla del carbonato alcalino fundido.

El ánodo suele ser de Ni con aditivos de Cr o Al para proporcionar resistencia al material, mientras que el cátodo suele ser de NiO con aditivos de Mg o Fe, para evitar fenómenos de cortocircuito.

- Pila de Combustible Alcalina (ACF)

La pila de combustible alcalina (ACF) fue una de las primeras tecnologías en ser desarrollada. Se considera, al igual que PEFC, una pila de combustible de baja temperatura⁴¹. El electrolito en este tipo de dispositivos es una disolución de 6M de KOH⁴². Los electrodos están compuestos por metales de transición tales como Ni, Ag, espinelas o metales nobles, que actúan como electrocatalizadores. Normalmente los ánodos suelen ser de Ni, mientras que los cátodos suelen ser de Ag⁴³.

- Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) fueron las primeras en ser comercializadas. El electrolito utilizado está compuesto por ácido fosfórico dentro de una matriz de carburo de silicio, capaz de transportar iones H^+ de ánodo a cátodo. En el ánodo se introduce hidrógeno, mientras que, en el lado del cátodo, se proporciona aire, donde el oxígeno reacciona con los protones y los electrones, provenientes del electrolito y la carga externa, formando agua.

2.2.4.2 Supercondensadores

Los condensadores convencionales están formados por una pareja de placas metálicas, que hacen de electrodos, separadas por una sustancia no conductora (dieléctrica) (*figura 13*). Cuando se conecta un campo eléctrico al condensador, se forma una diferencia de potencial,

capaz de provocar la polarización del campo dieléctrico, dando así carga positiva a un electrodo y negativa al otro^{44,45}.

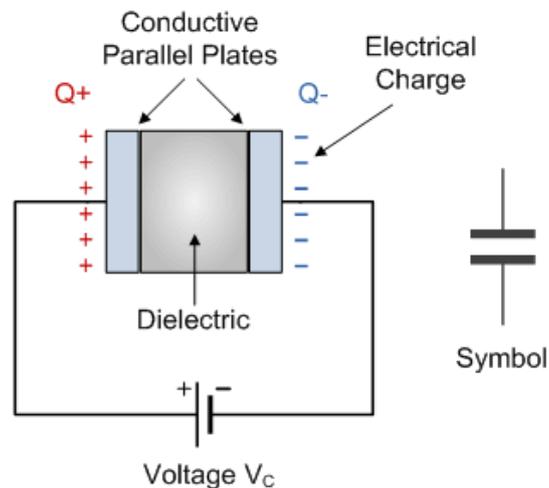


Figura 13. Esquema de funcionamiento de un condensador convencional⁴⁴.

La capacidad (C), conocida como la constante de proporcionalidad, es definida como la proporción entre la carga acumulada (Q) y la diferencia de potencial (V), o lo que es lo mismo, $C=Q/V$. Según el dieléctrico empleado, el condensador puede aguantar más o menos diferencia de tensión. Si el campo eléctrico es demasiado elevado, podría darse la ruptura de tensión del dieléctrico, haciendo que la capacidad de almacenamiento sea más elevada o menor. Los condensadores convencionales trabajan en un rango de capacidad de microfaradios, por lo que no son adecuados para el almacenamiento energético⁴⁶.

Tal y como se ha mencionado antes, los supercondensadores (SC) son componentes eléctricos capaces de almacenar energía. La diferencia con los condensadores es que en estos dispositivos los electrodos están recubiertos de un material poroso, como el carbono, que da lugar a un aumento en la capacidad. Entre los electrodos, en lugar de un campo dieléctrico hay un líquido electrolítico y una membrana que actúa como separador para evitar cortocircuitos. El electrolito impregna los poros de los electrodos, sirviendo, así como conexión eléctrica a través del separador (membrana)⁴⁷.

Los SC presentan características de condensadores convencionales y baterías, aunque en ellos no ocurre ninguna reacción química. En este caso, el almacenamiento de energía se realiza en forma de campo eléctrico entre dos electrodos. Es el mismo principio que los condensadores convencionales, excepto que el aislamiento del material se reemplaza por un electrolito iónico conductor en el que se da el movimiento iónico a lo largo de un electrodo conductor con una superficie específica muy grande. El voltaje de funcionamiento está limitado por la descomposición del electrolito (electrólisis del agua) por lo que se suele trabajar entre 1 y 3 V. Para obtener un mayor voltaje, se conectan varias celdas en serie⁴⁸.

En la figura 14 se puede observar la diferencia del funcionamiento de condensadores convencionales, SC y baterías.

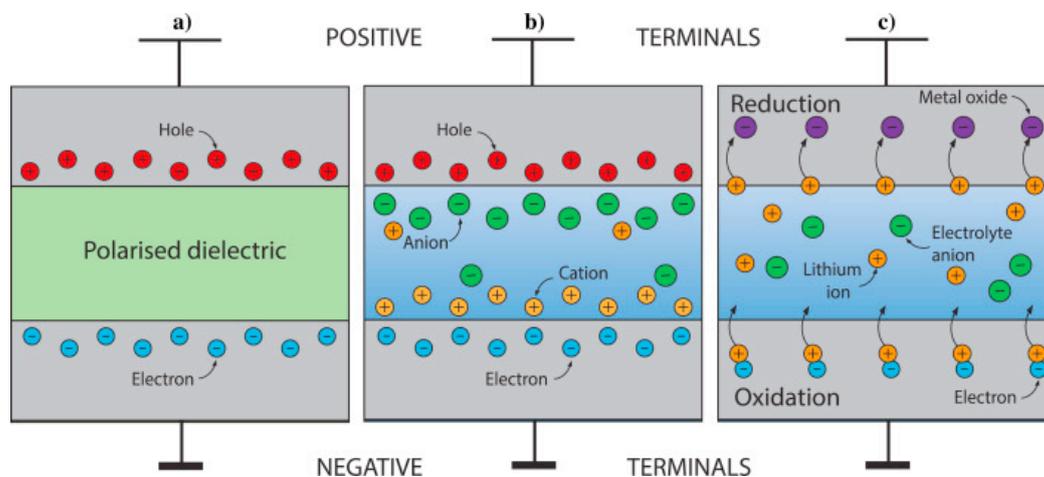


Figura 14. Funcionamiento de a) condensador, b) supercondensador y c) batería⁴⁹.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los SC se acercan más al funcionamiento de las baterías, debido al efecto de la doble capa eléctrica que ocurre en la interfase electrodo-electrolito, por lo que los iones que se introducen en los poros de los electrodos.

Los supercondensadores se dividen en tres categorías según su principio de almacenamiento^{36,45}: Supercondensadores Eléctricos de Doble Capa (EDLC), Pseudocondensadores y Supercondensadores híbridos.

- Supercondensadores EDLC

Los supercondensadores eléctricos de doble capa (EDLC) (*figura 2.14*), son los más comunes. Este tipo de SC utiliza electrolito líquido y la mayoría, disolventes apróticos como el polipropileno, carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo que tienen sales disueltas como tetrafluoroborato de tetraetilamonio (TEABF_4) o hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6). Estos dispositivos utilizan la interacción electrostática para acumular energía en capas dobles de Helmholtz, que es la interfase electrodo-electrolito (*figura 15*).

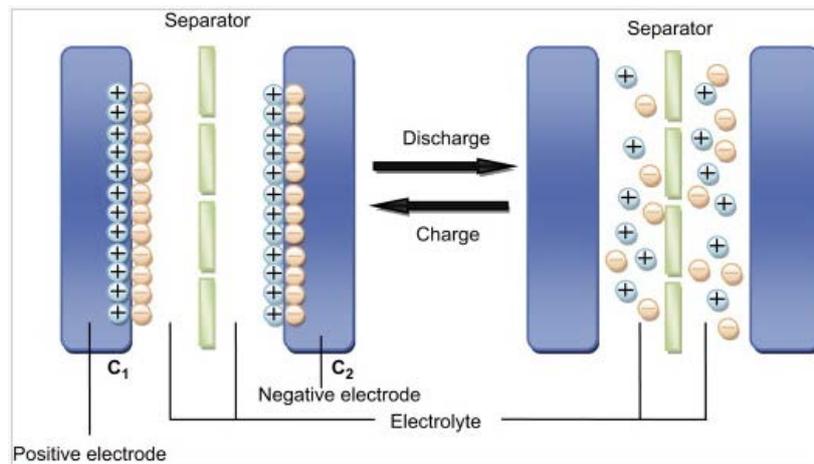


Figura 15. Esquema del funcionamiento de EDLC, cuando está cargado (a la izquierda) y descargado a la (derecha)⁵⁰.

- Pseudocondensadores

Los pseudocondensadores, a diferencia de los condensadores electroquímicos de doble capa, almacenan la carga de manera faradaica, parecido a las baterías. Durante este proceso, se producen transferencias de carga entre los electrodos y el electrolito. El proceso faradaico implica reacciones redox, electrosorción y procesos de intercalación. Los pseudocondensadores pueden alcanzar mayores densidades de energía y mayores capacitancias que los EDLC⁵¹⁻⁵³.

- Supercondensadores híbridos

Los supercondensadores híbridos son los más recientes y resultan de la combinación de las dos tecnologías anteriores (EDLC y pseudocondensadores). La principal ventaja de estos dispositivos es una mayor densidad de energía volumétrica y gravimétrica junto con la capacidad de proporcionar altas corrientes. Debido a la reacción faradaica que ocurre en el electrodo negativo, normalmente hecho de material de electrodo pseudocapacitivo, los supercondensadores híbridos poseen mayor densidad de energía. El electrodo positivo generalmente está hecho de carbono activado que almacena energía electrostática en la doble capa en la superficie del electrodo. Gracias a la interacción electrostática entre los portadores de carga y la superficie del electrodo en el lado del electrodo positivo, los supercondensadores híbridos pueden entregar altas corrientes. Estos dispositivos son desde el punto de vista de la construcción y la operación los más próximos a las baterías de Li-ion^{36,54,55}.

2.2.4.3 Baterías

En las baterías, al igual que en el resto de las tecnologías de almacenamiento electroquímico, se almacena energía como consecuencia de una reacción redox. En general, están formadas por una o varias celdas que contienen un electrodo positivo, uno negativo, un separador y

electrolito⁵⁶. Tienen características notables, como alta energía específica y que la tensión de salida es constante.

Principalmente existen dos tipos de baterías: las primarias y las secundarias. Las baterías o pilas primarias no son recargables, ya que la reacción que se da no es reversible y actúan únicamente como fuente de energía. Como consecuencia, no sirven para el almacenamiento energético y deben reemplazarse una vez que se han agotado los electrolitos⁵⁷. Las más conocidas se recogen en la tabla 4 con las características de cada una.

Tabla 4. Características principales de las baterías primarias⁵⁸.

Tipo de batería	Ánodo	Cátodo	Reacción redox	Tensión (V)
Leclanché	Zn	MnO ₂	$Zn+2MnO_2 \rightarrow ZnO \cdot Mn_2O_3$	1,6
Magnesio	Mg	MnO ₂	$Mg+2MnO_2+H_2O \rightarrow Mn_2O_3+Mg(OH)_2$	2,8
Alcalina MnO ₂	Zn	MnO ₂	$Zn+2MnO_2 \rightarrow ZnO+Mn_2O_3$	1,5
Mercurio	Zn	HgO	$Zn+HgO \rightarrow ZnO+Hg$	1,34
Mercad	Cd	HgO	$Cd+HgO+H_2O \rightarrow Cd(OH)_2+Hg$	0,91
Óxido de plata	Zn	Ag ₂ O	$Zn+Ag_2O+H_2O \rightarrow Zn(OH)_2+2Ag$	1,6
Zinc/O ₂	Zn	O ₂	$Zn+ \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ZnO$	1,65
Zinc/aire	Zn	Aire	$Zn+ \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ZnO$	1,65
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	$4Li+2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl+S+SO_2$	3,65
Li/SO ₂	Li	SO ₂	$2Li+2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4$	3,1
LiMnO ₂	Li	MnO ₂	$Li+ MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$	3,5
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	$4Li+FeS_2 \rightarrow 2Li_2S+Fe$	1,8
Li/(CF) _n	Li	(CF) _n	$nLi+(CF)_n \rightarrow nLiF+nC$	3,1
Li/I ₂ (batería de electrolito sólido)	Li	I ₂ (P2VP)	$Li+ \frac{1}{2} I_2 \rightarrow LiI$	2,8

En la figura 16 puede observarse un esquema de una pila alcalina y en la figura 17, una gráfica comparando la capacidad y densidad energética de varias tecnologías de este tipo.

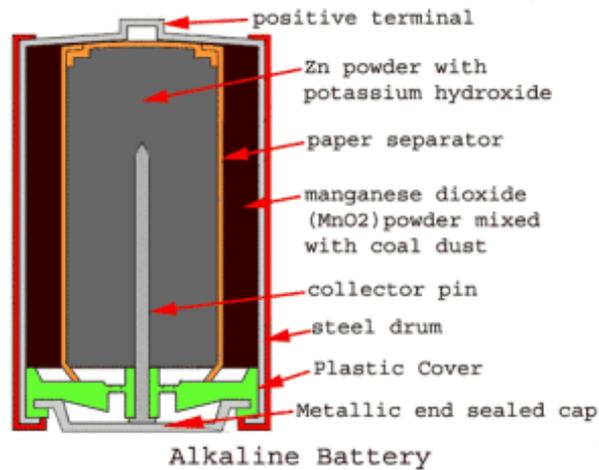


Figura 16. Esquema de una pila alcalina⁵⁹.

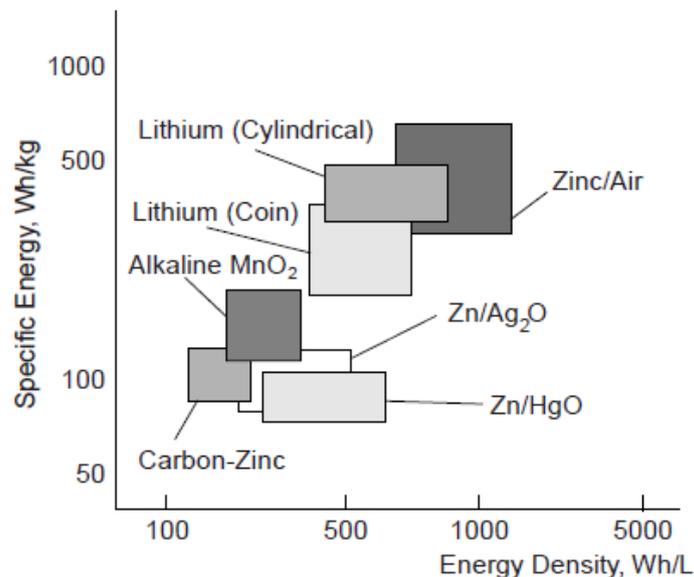


Figura 17. Comparación de la capacidad de almacenamiento de energía de baterías primarias⁵⁸.

Por el contrario, las baterías secundarias son aquellas en las que se da una reacción redox reversible, por lo que, además de utilizarse como fuente de energía, el almacenamiento energético es posible. En este tipo de batería, conocida como “acumulador”, todos los componentes vuelven a su estado original tras la descarga, al menos teóricamente.

Las aplicaciones de estos dispositivos se dividen en dos categorías principales. Por un lado, existen las aplicaciones en las que las baterías se utilizan como dispositivos de almacenamiento energético, conectados y cargados por una fuente de energía primaria y que entregan la energía cuando se demanda. Algunos ejemplos son los sistemas automotrices y de aviación, fuentes de energía de emergencia *no fail y standby* (UPS), vehículos eléctricos híbridos y sistemas de almacenamiento de energía estacionaria (SES) para la nivelación de carga eléctrica.

Por otro lado, existen otras aplicaciones, en las que las baterías se utilizan como batería principal de un dispositivo, recargándolo después de cada uso, en productos electrónicos de consumo portátil, en herramientas eléctricas o en vehículos eléctricos y así ahorrar costes, ya que no hay que reemplazar la batería una vez descargada.

Las baterías secundarias se caracterizan (además de por su capacidad de recargarse) por las altas densidades de potencia, alta velocidad de descarga, curvas de descarga planas y buen rendimiento a baja temperatura. Sus densidades de energía son generalmente más bajas que las de las baterías primarias⁵⁸.

Existen diferentes tipos de baterías secundarias o recargables, según las especies activas que participan en las reacciones redox.

- Baterías de plomo-ácido

La batería de plomo-ácido (*figura 18*) ha sido la más utilizada y desarrollada durante el pasado siglo. Estos dispositivos se utilizan para una gran cantidad de propósitos debido a su bajo precio, ciclos profundos, altas tasas de descarga y reciclaje. Son las utilizadas en el arranque en los vehículos de combustión^{60,61}.

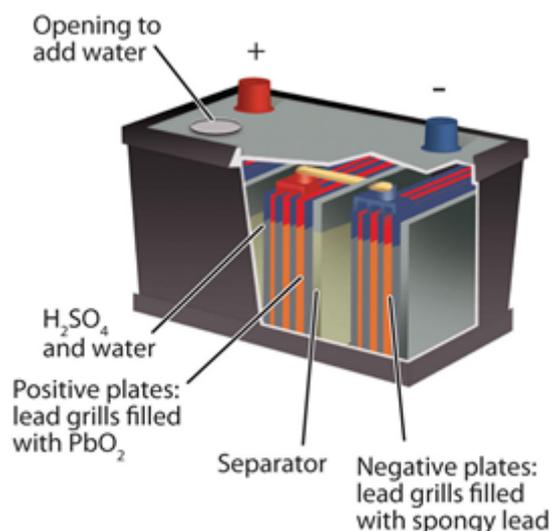
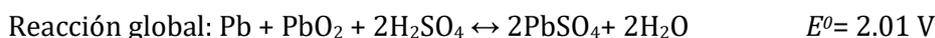
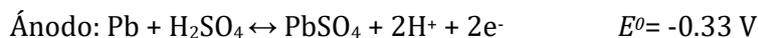
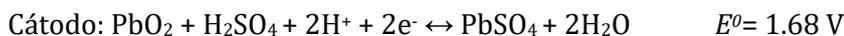


Figura 18. Esquema del montaje de una batería de plomo-ácido⁶².

En estas baterías se utiliza PbO_2 como materia activa en el electrodo positivo (cátodo) y Pb metálico en el electrodo negativo (ánodo). El electrolito de la batería lo constituye una disolución ácida de ácido sulfúrico (0,5M) y la diferencia de potencial entre ambas especies activas es 2 V. Estas son las reacciones que tienen lugar^{58,61,63}:



Tal y como se observa, durante la descarga se produce una reacción de oxidación en el electrodo negativo y una de reducción en el positivo, obteniendo en ambos casos el mismo producto (PbSO_4) (figura 19).

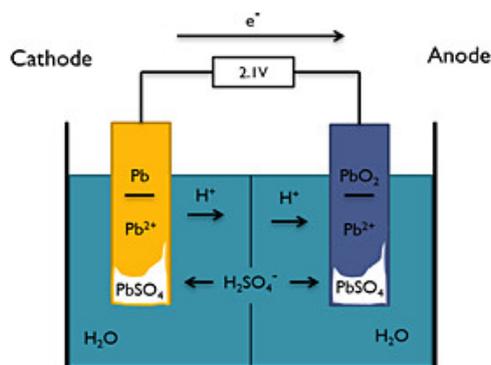


Figura 19. Esquema ilustrado de las reacciones que se dan en una batería de plomo-ácido⁶⁴.

La conversión de Pb y PbO_2 a PbSO_4 conduce a la sustitución de materiales con mayor volumen molar por un material con uno más pequeño, lo que provoca que cambie la porosidad de los electrodos. Este cambio puede afectar fuertemente a las propiedades físicas como ocurre con la conductividad de la fase sólida y el electrolito⁶⁵. Este proceso de conversión implica un mecanismo de disolución-precipitación y no un mecanismo de transporte iónico.

Como el ácido sulfúrico en el electrolito se consume durante la descarga produciendo agua, el electrolito también es considerado material activo y en ciertos casos puede ser el limitante la capacidad⁵⁸. La disminución del electrolito puede utilizarse para verificar el estado de carga del dispositivo. Si la batería se sobrecarga, se producirán reacciones no deseadas como la electrolisis del agua formando hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo^{63,66}.

Aunque las baterías de plomo-ácido presentan grandes ventajas como el precio, alta eficiencia o la reciclabilidad de los productos, el aumento de la temperatura es un problema a solventar. Durante el proceso de carga, la temperatura de estas baterías suele aumentar debido a las reacciones redox que se producen en su interior. Si este calor generado no se disipa correctamente, las propiedades fisicoquímicas de las materias activas cambian y como consecuencia, se ve afectada la eficiencia, capacidad o coeficiente de difusión del electrolito⁶⁷.

- Batería de Litio-ion

La batería de litio-ion (Li-ion) es la tecnología más desarrollada y utilizada a día de hoy, desbancando así a las baterías de plomo-ácido. Esto es debido a que estas baterías se utilizan en todo tipo de dispositivos portátiles como los smartphones, tabletas u ordenadores portátiles (figura 20). Además de esto, el campo de uso de esta tecnología está creciendo y ya se han desarrollado baterías de Li-ion para utilizar en coches eléctricos

(figura 21) o incluso en combinación con energías renovables para suministro de energía fuera de la red en microrredes o viviendas (figura 22)⁶⁸.



Figura 20. Batería de Li-ion para dispositivo electrónico⁶⁹.

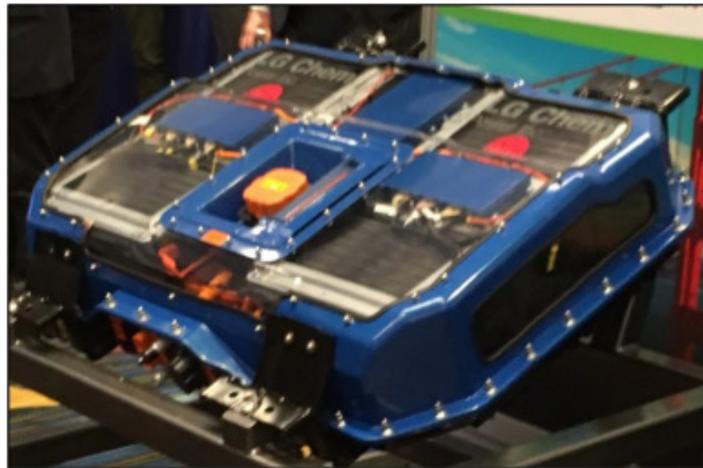


Figura 21. Pack de batería de Li-ion utilizada en el Chevrolet Bolt⁷⁰.



Figura 22. Batería Powerball de Tesla para viviendas⁷¹.

Las baterías de Li-ion están compuestas por celdas en las que los iones de litio (Li^+) se intercambian entre los electrodos. Normalmente, los electrodos positivos son óxidos metálicos con estructura estratificada como el óxido de cobalto de litio (LiCoO_2) o materiales con estructura de túnel como el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) en un colector de corriente de aluminio. El electrodo negativo suele ser de carbono gráfico (a capas) en un colector de corriente de aluminio. Durante el proceso carga-descarga el Li^+ se inserta o se extrae del espacio intersticial entre las capas atómicas dentro de los materiales activos (figura 23)⁵⁸.

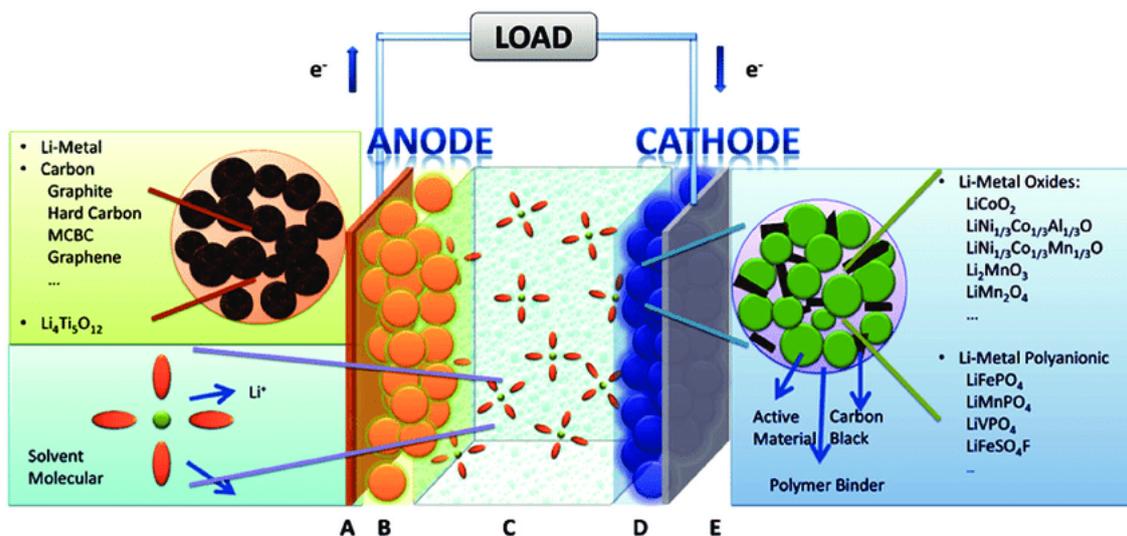
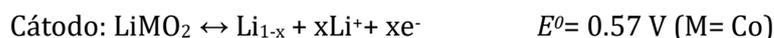


Figura 23. Esquema del funcionamiento de una batería de Li-ion⁷².

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



M pueden diferentes metales (Co, Ni, Mn...), C es el carbón gráfico y la cantidad de electrones a intercambiar dependerá del metal utilizado en el cátodo.

Los electrodos están aislados eléctricamente por un separador microporoso de polietileno o polipropileno. En este tipo de baterías, el electrolito puede ser líquido, sólido o en estado gel.

En las baterías en las que el electrolito es líquido, se suele utilizar una sal de litio disuelta en disolventes orgánicos carbonatados, aunque cada vez se utilizan más electrolitos en los que se mezcla el disolvente orgánico con líquidos iónicos (IL). Estos compuestos (figura 24) son sales orgánicas fundidas, térmicamente estables y no inflamables⁷³.

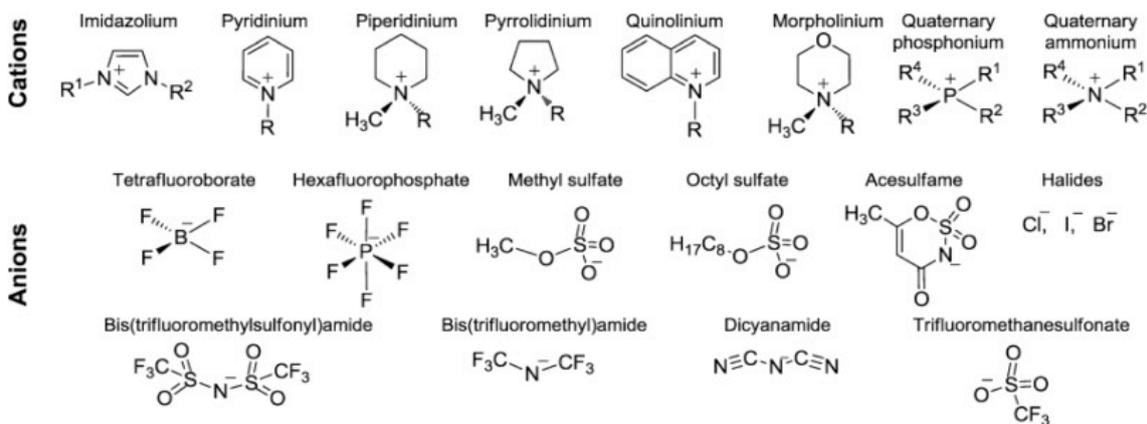


Figura 24. Estructura química de los IL más comunes⁷⁴.

Una de las desventajas de este tipo de baterías es la gran inflamabilidad del electrolito líquido utilizado hasta ahora (disolventes orgánicos). Aunque cada vez se obtienen nuevas composiciones de electrolitos líquidos, utilizando IL en lugar de disolventes orgánicos carbonatados, una forma de dar mayor estabilidad a las baterías de Li-ion es el utilizar electrolito en otro estado que no sea líquido. Cuando el electrolito utilizado está en estado sólido, los compuestos más utilizados son los tipo NASICON (compuesto con fórmula $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$, donde M es un catión). Estos compuestos presentan una estructura romboédrica formada por tetraedros y octaedros conectados entre sí constituyendo una red y propiciado así la difusión iónica.

Además de electrolitos en estado sólido, cada vez son más utilizadas las baterías cuyos electrolitos están en estado gel. Los electrolitos en gel desarrollados para baterías de iones de litio suelen ser películas de PVDF-HFP, sal de LiPF_6 o LiBF_4 y disolvente carbonatado. El sílice ahumado se puede agregar a la película de PVDF-HFP para una integridad estructural adicional. Las ventajas potenciales de los electrolitos poliméricos incluyen propiedades de seguridad mejoradas resultantes de su baja volatilidad y alta viscosidad, ya que no contienen un componente inflamable volátil⁷⁵. Estas baterías son conocidas como baterías de Li-ion poliméricas (figura 25).



Figura 25. Batería de Li-ion polimérica comercial⁷⁶.

En general, las baterías de litio presentan grandes ventajas en comparación con otras tecnologías, como la baja autodescarga (5%) o la gran densidad energética y de potencia. También presentan desventajas, como la gran inestabilidad (se requiere gran control electrónico) y la baja capacidad, ya que, si se precisa una elevada capacidad, es necesario colocar varias baterías en serie. Anteriormente, el precio se consideraba una desventaja, debido a su elevado coste, pero a día de hoy, es muy competitivo.

- Baterías de Ni-Cd

Las baterías de Ni-Cd, han sido las más utilizadas en dispositivos portátiles (*figura 26*) durante los últimos años, aunque hoy en día, en la mayoría de los casos han sido sustituidas por las baterías de Li-ion, debido a la toxicidad de algunos de sus componentes⁷⁷.

Figura 26. Batería comercial de Ni-Cd⁷⁸.

El funcionamiento de la batería de níquel-cadmio se basa en la reacción redox entre el hidróxido de óxido de níquel y el cadmio. Como electrodo positivo se utiliza hidróxido de óxido de Ni, mientras que como electrodo negativo se utiliza Cd. El electrolito utilizado es alcalino, hidróxido de potasio normalmente, y entre ambas semiceldas se coloca un separador (*figura 27*).

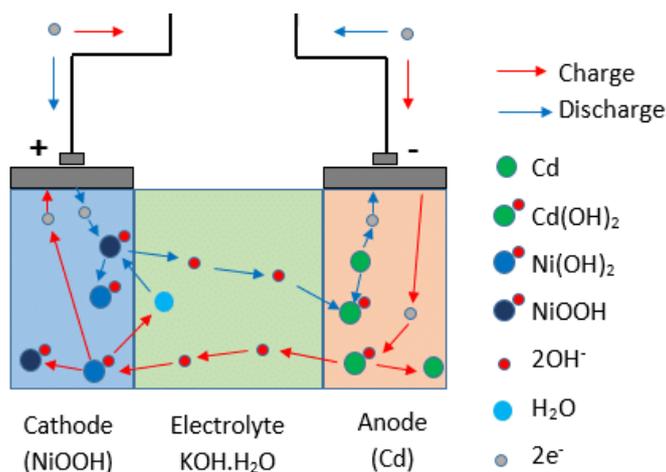
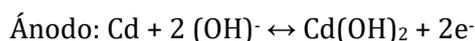
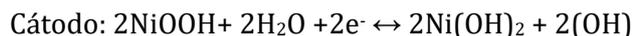
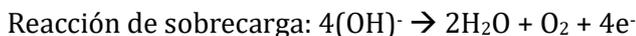


Figura 27. Esquema del funcionamiento de una batería Ni-Cd⁷⁹.

En el estado máximo de carga, los hidróxidos de Cd y Ni se transforman en cadmio metálico e hidróxido de óxido de níquel, y al descargar la batería se vuelven a obtener los hidróxidos de Ni y Cd, tal y como se observa en las siguientes reacciones:



Cuando se sobrecarga la batería, tal y como ocurre en otras tecnologías, se dan reacciones secundarias, como la generación de oxígeno, tal y como se observa en la siguiente reacción:



Como consecuencia, el oxígeno migra al electrodo negativo, reaccionando así con el Cd y produciendo hidróxido de cadmio (figura 28)^{58,80}.

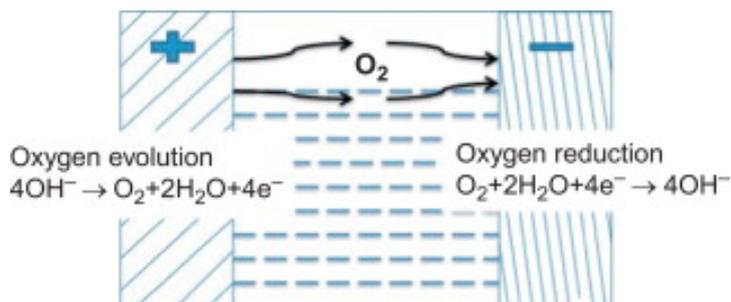


Figura 28. Consecuencias de la sobrecarga en la batería Ni-Cd⁸¹.

Este tipo de tecnología presenta ventajas tales como el sellado, no requieren mantenimiento, la rápida capacidad de recarga o el largo ciclo de vida. Aun así, son muchas las desventajas como la toxicidad de las materias activas o el efecto memoria en ciertas aplicaciones.

- Batería Ni-MH

Las baterías de níquel metalhidruro (Ni-MH) tienen su predecesora en la tecnología níquel-hidrógeno (NiH₂) (Figura 29), desarrollada para aplicaciones espaciales en la década de los 70⁸¹.

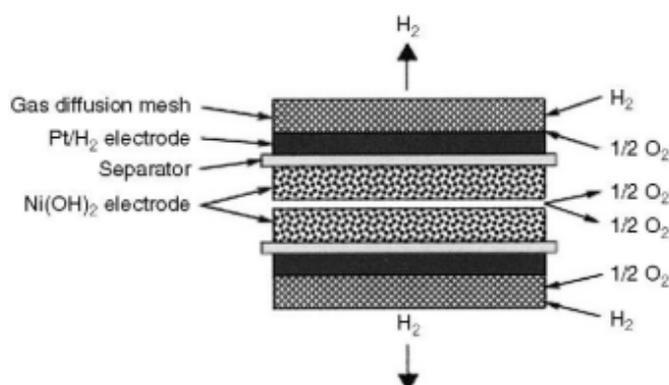
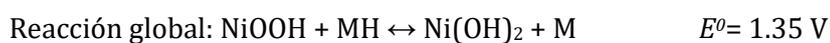
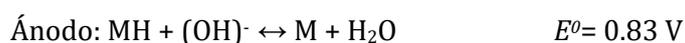


Figura 29. Esquema de la batería NiH₂⁸².

Aunque en la década de los 90, las baterías Ni-Cd eran responsables del 100% del mercado mundial, en el año 1999 las baterías NiMH (figura 30) representaban ya el 43% del mercado mundial. Esta sustitución de tecnologías ocurrió debido a la toxicidad del cadmio y gracias al mejor rendimiento ofrecido por las baterías de NiMH⁸³.

Figura 30. Batería comercial de NiMH⁸⁴.

Al igual que en las baterías de Ni-Cd, el electrodo positivo es un hidróxido de óxido de níquel, pero el electrodo negativo está formado por un hidruro metálico. Los hidruros son sustancias iónicas en las que el hidrógeno tiene un número de oxidación igual a -1, por lo que se reduce la obtención de un electrón. Cuando el ion hidrógeno se elimina del electrolito como consecuencia del voltaje aplicado durante la carga, se forman hidruros que evitan la formación de hidrógeno gaseoso. El electrolito alcalino de las baterías de NiMH suele ser hidróxido de potasio (figura 31). Durante la descarga de la batería, los mismos iones se liberan al participar en la reacción inversa, tal y como se observa en las siguientes reacciones⁸⁵:



Una de las características más importantes de esta tecnología es la migración del hidrógeno de cátodo a ánodo durante la carga y viceversa, por lo que el electrolito no toma parte⁸⁶.

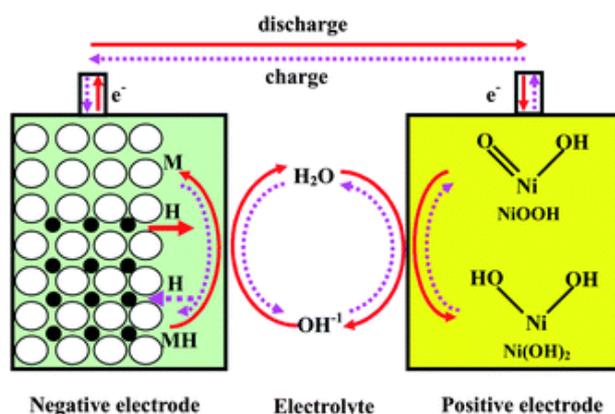


Figura 31. Esquema de la batería NiMH⁸⁶.

El metal utilizado en el ánodo es en realidad una combinación de varios metales. Las combinaciones más comunes son AB₅ y AB₂. En el caso AB₅, A es una mezcla de elementos lantánidos como La, Ce, Nd o Pr, mientras que B es Ni, Co, Mn o Al. En el caso de la combinación AB₂ (mucho menos utilizada), A es Ti o V, mientras que B puede ser Zr, Ni modificado con Cr, Co, Fe o Mn. Cada uno de estos compuestos produce reversiblemente una mezcla de hidruros metálicos (MH)⁸⁵.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en comparación con las baterías de Ni-Cd, estas presentan una toxicidad mucho menor y una mayor capacidad. Aunque como desventaja, podría decirse que en comparación con Ni-Cd, el electrodo negativo es más caro en este tipo de baterías⁵⁸.

- Batería ZEBRA

La batería de NaMCl o más conocida como baterías ZEBRA (figura 32), son baterías en las que se utiliza sal fundida como electrolito.



Figura 32. Batería comercial ZEBRA⁸⁷.

Normalmente, están compuestas por un electrodo negativo de cloruro de sodio y un electrodo positivo de un metal de transición, normalmente Ni, por lo que la composición más común de las baterías ZEBRA es NaNiCl. El cátodo es NiCl₂ en un matriz de polvo de Ni para obtener la conductividad electrónica y una tira de Ni ubicada en medio del electrodo positivo sirve como colector de corriente. Rodeando el electrodo positivo se coloca un compuesto cerámico β-Al₂O₃ como electrolito sólido. Este compuesto es conductor de los iones Na⁺ pero aislante de electrones. Para asegurar el contacto entre el electrodo y electrolito, el cátodo se impregna en una disolución que contiene una mezcla equimolecular de NaCl/AlCl₃ y así asegurar la conducción de Na⁺ (figura 33)^{87,89-91}.

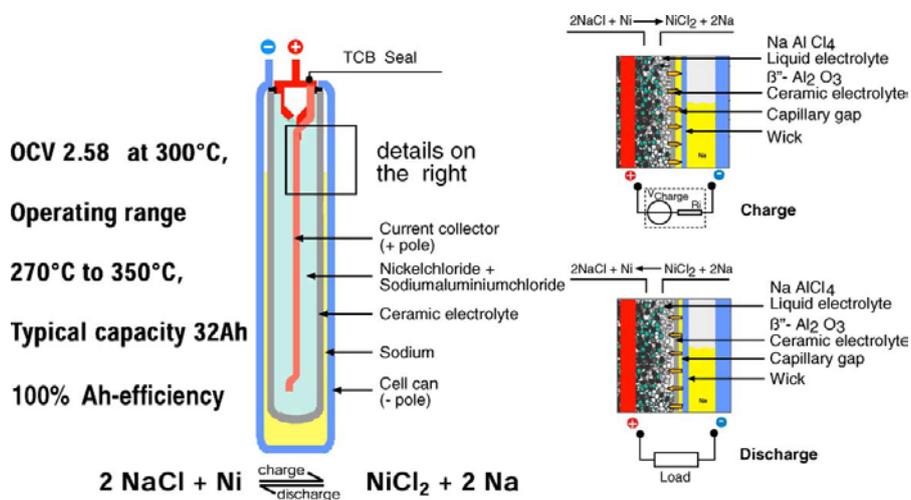
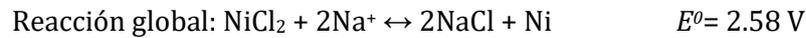
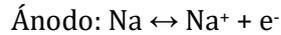
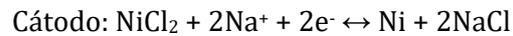


Figura 33. Esquema de la batería ZEBRA⁸⁹.

Durante la descarga, el sodio formado durante la carga reacciona con el cloruro de níquel y así, se obtiene cloruro de sodio y níquel⁹¹. Estas son las reacciones que se dan durante la descarga⁹⁰:



Aunque este tipo de batería presenta una densidad energética igual a la batería de Li-ion y es resistente a la sobrecarga y sobredescarga, la mayor desventaja de esta tecnología es la necesidad de una fuente de calor externa, para mantener la batería a altas temperaturas, debido a que es un requisito necesario para una buena eficiencia⁹⁰.

- Batería de Na-S

La disponibilidad limitada de litio se está convirtiendo gradualmente en un obstáculo importante para el uso continuo y las aplicaciones de las baterías de Li-ion. El coste relativamente más alto del litio es otra preocupación para las aplicaciones a gran escala, donde el coste es tan importante como su rendimiento. La necesidad de sistemas de almacenamiento de energía estacionarios y asequibles ha generado una investigación intensiva sobre sistemas de baterías alternativas. Una de las baterías desarrolladas como consecuencia de esta necesidad fueron las baterías de Na-S (*figura 34*)⁹³.

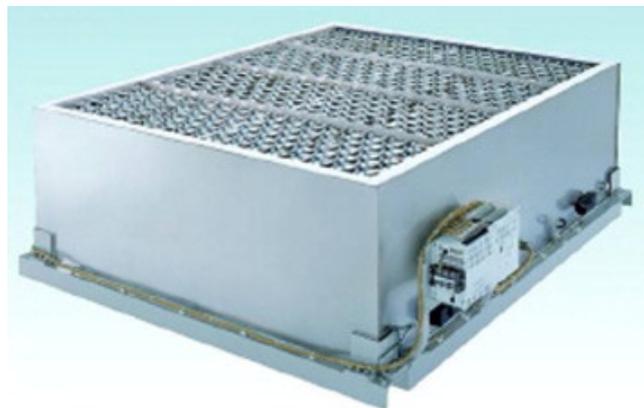


Figura 34. Módulo de batería de Na-S de 50 kW de NGK⁹⁴.

Los componentes principales de esta batería son los electrodos en estado líquido de sodio (negativo) y azufre (positivo) y, como en el caso de la batería ZEBRA, electrolito cerámico $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estado sólido (*figura 35*). El conjunto de baterías Na.S consta de tres subsistemas principales: un gran número de celdas interconectadas eléctrica y mecánicamente, un recinto térmico que mantiene una temperatura en el rango de 300–350°C, y un sistema de manejo de calor para inicialmente calentar y eliminar el calor residual de la batería⁹⁵.

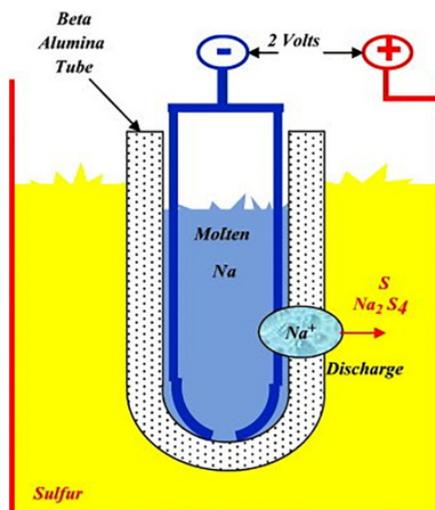
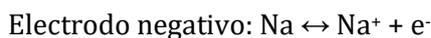
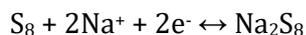


Figura 35. Esquema de la batería Na-S⁹⁵.

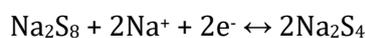
El sodio elemental fundido en el núcleo, que sirve como ánodo, y el nivel de sodio descienden durante la fase de descarga. Esto quiere decir que el sodio dona electrones al circuito externo y el ion sodio migra al contenedor de azufre, tal y como ocurre en las baterías ZEBRA⁹⁵. Estas son las reacciones que tienen lugar durante la carga:



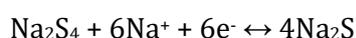
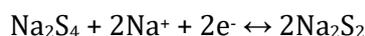
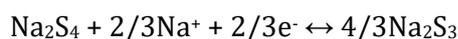
Tal y como se observa en las reacciones de carga, se obtienen polisulfuros de sodio como producto. La curva de descarga (figura 36) se puede dividir en cuatro regiones (marcadas con líneas verticales azules), desde el punto de vista de la fase de transición. La región I representa una región de meseta de alto voltaje a aproximadamente 2,2 V que corresponde a una transición sólido-líquido del azufre elemental al polisulfuro de cadena larga disuelto Na₂S₈:



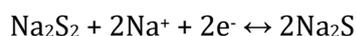
La Región II corresponde a una reacción líquido-líquido entre el Na₂S₈ disuelto y el Na₂S₄. Esta región en pendiente está en el rango de voltaje de 2.2–1.65V:



La Región III corresponde a una transición líquido-sólido del Na₂S₄ disuelto a los polisulfuros Na₂S₃, Na₂S₂ o Na₂S. Esta es una región de meseta de bajo voltaje (1.65 V):



Por último, la Región IV corresponde a una reacción sólido-sólido entre el Na₂S₂ insoluble y el Na₂S. Esta es una segunda región con pendiente en el rango potencial de 1.65–1.2V⁹³:



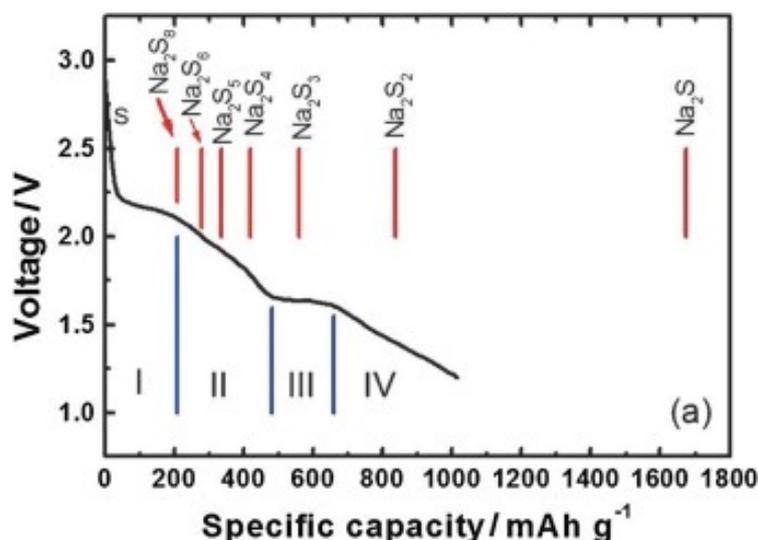


Figura 36. Curva de descarga de la batería Na-S dividida por regiones⁹³.

Al igual que en las baterías ZEBRA, aunque esta batería presenta una alta densidad energética, es necesario que trabaje a una alta temperatura, para que el rendimiento sea óptimo, y tal como se ha mencionado anteriormente, es necesario incluir un sistema de calentamiento en todos los módulos.

- Baterías Metal-aire

Las baterías metal-aire (*figura 37*), se basan en la reacción de un ion metálico con el oxígeno del aire para formar un óxido metálico.



Figura 37. Batería comercial metal-aire, Zn-aire en este caso⁹⁶.

Este tipo de tecnologías consta de tres partes: ánodo metálico, el electrolito que solo permite que pasen iones de oxígeno pero que aísla electrónicamente y cátodo de aire, que es un depósito que contiene gas oxígeno a una presión parcial fija. El lado del cátodo de la batería es idéntico a una pila de combustible de óxido sólido de alta temperatura, donde se necesita un catalizador para disociar las moléculas de oxígeno O_2 en dos aniones de oxígeno O^{2-} ⁹⁷.

Para el ánodo pueden utilizarse diferentes metales y según cual se utilice cambiará el voltaje y características de la batería, tal y como se observa en la tabla 5⁹⁸.

Tabla 5. Diferentes tipos de baterías metal-aire⁹⁸.

Batería	Voltaje (V)	Capacidad específica teórica (Ah/kg)	Densidad energética teórica (Wh/kg)	Reacción global
Al-aire	2,71	1030	2791	$4Al + 3O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Al(OH)_3$
Mg-aire	3,09	920	2843	$Mg + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2$
Zn-aire	1,65	658	1085	$Zn + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow ZnO$
Li-aire	2,96	1170	3463	$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O$
Na-aire	2,27	487	1105	$Na + O_2 \leftrightarrow Na_2O$
	2,33	687	1600	$2Na + O_2 \leftrightarrow NaO$
K-aire	2,48	377	935	$K + O_2 \leftrightarrow KO_2$
Al-aire	2,71	1030	2791	$4Al + 3O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Al(OH)_3$
Mg-aire	3,09	920	2843	$Mg + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2$
Zn-aire	1,65	658	1085	$Zn + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow ZnO$
Li-aire	2,96	1170	3463	$2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O$
Na-aire	2,27	487	1105	$Na + O_2 \leftrightarrow Na_2O$
	2,33	687	1600	$2Na + O_2 \leftrightarrow NaO$
K-aire	2,48	377	935	$K + O_2 \leftrightarrow KO_2$
Al-aire	2,71	1030	2791	$4Al + 3O_2 + 6H_2O \leftrightarrow 4Al(OH)_3$
Mg-aire	3,09	920	2843	$Mg + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \leftrightarrow Mg(OH)_2$

Estas baterías utilizan diferentes tipos de electrolitos que afectan al funcionamiento de la misma. Dado que los metales alcalinos son demasiado activos para contactar directamente con los electrolitos acuosos, se han diseñado baterías con construcciones especiales, que combinan diferentes electrolitos, cada uno separado por una membrana, tal y como se observa en la figura 38.

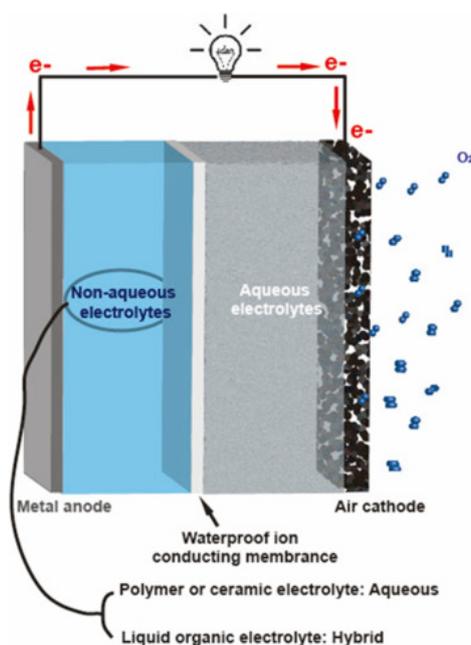


Figura 38. Ejemplo de una batería metal-aire con diferentes electrolitos en cada semicelda⁹⁸.

Normalmente, en el lado del cátodo se utilizan electrolitos acuosos, mientras que en el lado del ánodo pueden utilizarse otro tipo de electrolitos. Cuando el electrolito del ánodo es un

líquido orgánico, los compuestos más utilizados son los alquil carbonatos. Estos compuestos no pueden utilizarse en las baterías Li-aire, debido a su inestabilidad. En este caso la batería se denomina híbrida. Los electrolitos en estado sólido utilizados en estas baterías son los mismos que se utilizan en las baterías Li-ion, como el poliacrilonitrilo (PAN), aunque también pueden utilizarse electrolitos cerámicos. En este caso, la batería se denomina acuosa^{98,99}.

Durante la carga, el oxígeno ingresa a través del electrodo de difusión de gas (GDE) y se reduce catalíticamente en una capa de catalizador a través de los electrones entrantes del circuito. Estos electrones provienen del lado anódico de la celda donde el metal se oxida. El oxígeno reacciona con el catalizador y el agua, reduciéndose a los iones OH⁻, dando así una reacción de reducción de oxígeno (ORR) (figura 39)¹⁰⁰.

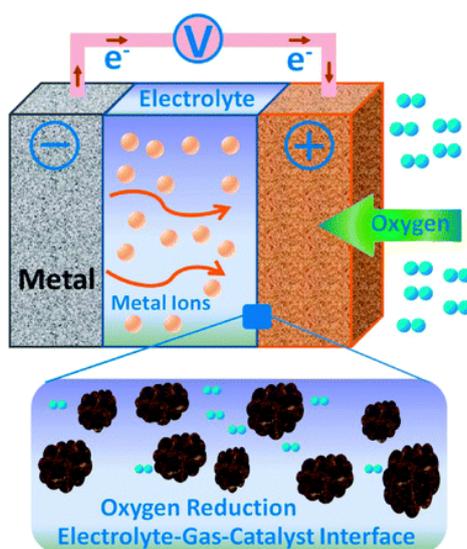


Figura 39. Esquema de funcionamiento de una batería metal-aire¹⁰¹.

La mayor desventaja de esta tecnología son los componentes utilizados, como los ánodos metálicos, los catalizadores y los electrolitos, que han impedido el desarrollo y la implementación de las baterías.

Además de las tecnologías citadas en este apartado, existen muchas más, debido a la gran demanda existente en el campo del almacenamiento energético, el cual está consecuentemente en continuo desarrollo. Cada tecnología se encuentra en diferente rango de potencia y energía (figura 40) y presenta diferentes ventajas y desventajas (tabla 6). En la figura 41, se observa un gráfico comparativo de las capacidades obtenidas con las diferentes tecnologías, viendo cómo el bombeo hidráulico es la tecnología que más capacidad aporta a nivel mundial.

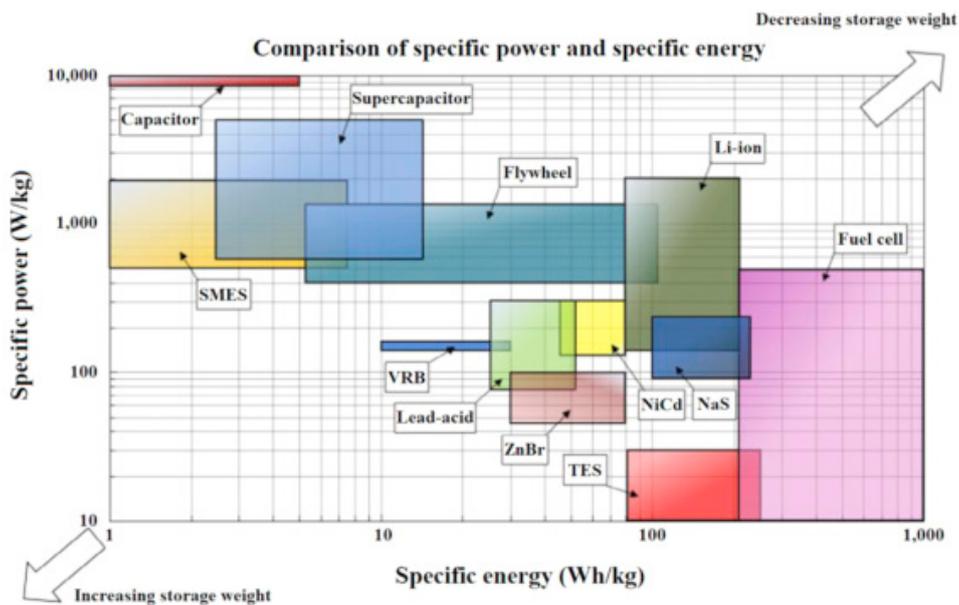


Figura 40. Gráfica comparativa de potencia vs. energía de diferentes tecnologías⁶⁸.

Tabla 6. Características principales de diferentes tecnologías de almacenamiento energético¹⁰².

Tecnología	Ventajas	Desventajas	Eficiencia energética
Bombeo hidráulico	-Tecnología madura -Bajo coste -Alta eficiencia - Gran capacidad de almacenamiento	-Ubicaciones geográficas muy limitadas	80%
Aire comprimido	-Bajo coste -Gran capacidad de almacenamiento	-Ubicaciones geográficas limitadas	30-70%
Baterías	-Alta eficiencia.	-Alto coste -Recursos limitados -No muy alta capacidad	60-90%
Baterías de flujo redox	-Eficiencia relativamente alta	-Gran volumen -Toxicidad -Alto coste	60-75%
Volante de inercia	-Alta eficiencia	-Baja capacidad -Alto coste	80-85%
Pilas de combustible	-Elevada capacidad	-Alto coste -Inestabilidad -Baja eficiencia	20-30%

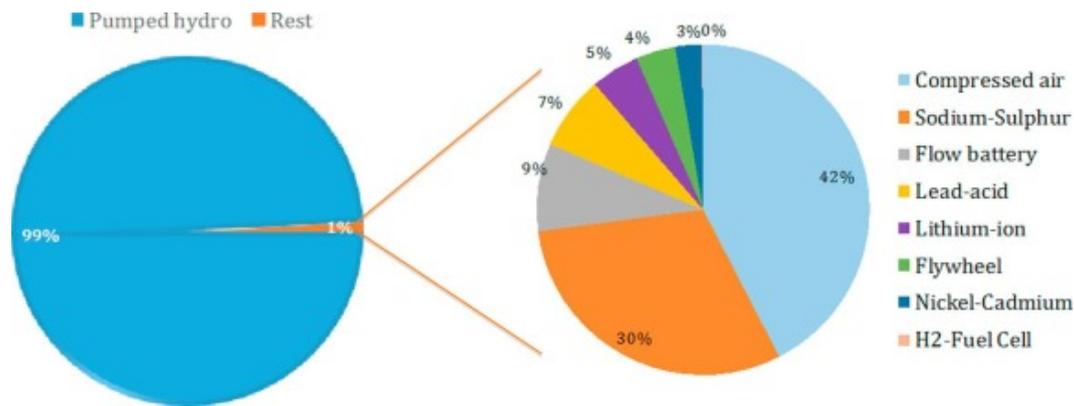


Figura 41. Comparación de capacidades obtenidas con diferentes tecnologías¹⁰³.

2.3 Baterías de flujo redox (RFB)

Las baterías de flujo redox, son dispositivos recargables utilizados para el almacenamiento energético, en los que el electrolito es bombeado a través de la celda electroquímica para convertir la energía química en eléctrica.

Una RFB convencional está formada por dos tanques de electrolito (para el almacenamiento energético), una celda electroquímica o stack (para la conversión energética) y bombas hidráulicas (para la circulación del electrolito entre los tanques y el stack) (figura 42). La diferencia fundamental entre las RFB y otros sistemas de almacenamiento energético es que en estos casos, la energía es almacenada en los electrolitos y la capacidad del sistema la da la concentración de la pareja redox (especie activa) y la cantidad de electrolito (determinada por el volumen de los tanques), mientras que la potencia nominal la define el área del electrodo y el número de celdas que componen el stack. Por lo tanto, la capacidad y la potencia están totalmente desacopladas en este tipo de sistemas de almacenamiento, lo que ofrece una mayor flexibilidad a la hora de construir sistemas de baterías con condiciones de trabajo específicas¹⁰⁴.

En comparación con otras tecnologías, las baterías de flujo presentan una potencia y densidad de corriente bajas, lo que hace que no sean adecuadas para aplicaciones móviles y de tracción. Normalmente se utiliza en aplicaciones estacionarias como viviendas, Smart-Grids o telecomunicaciones (figura 43)¹⁰⁴.

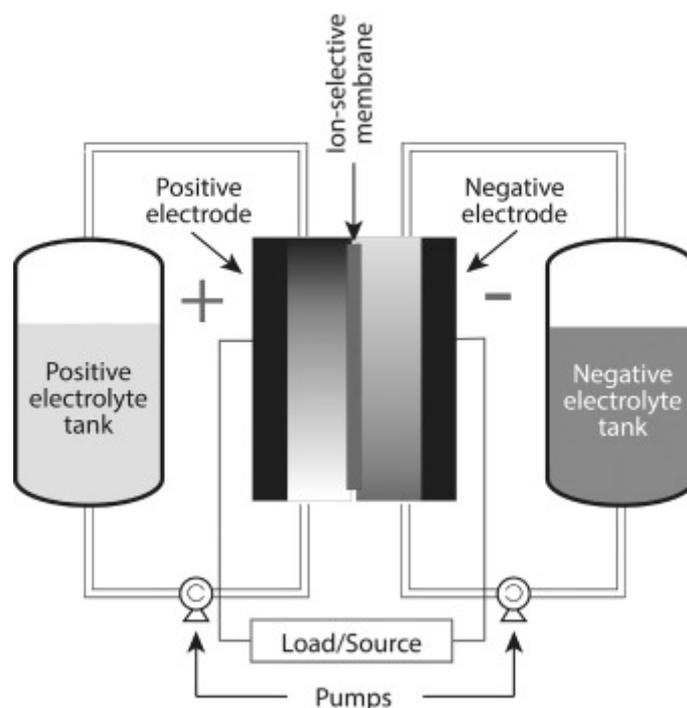


Figura 42. Esquema de una batería de flujo redox¹⁰⁵.



Figura 43. Contenedor comercial de una RFB de vanadio¹⁰⁶.

La pareja redox de vanadio (V) fue mencionada por primera vez en una patente de 1933 por P.A. Pissoort, en Francia y una patente sobre una celda de flujo de cloruro de titanio fue registrada por Walter Kango en Alemania en 1954. Thaller inició los primeros estudios sistemáticos en la década de 1970 dentro de los programas espaciales de la NASA, comenzando con electrolitos de Fe-Ti. Estos programas de investigación incluyeron la investigación de otras parejas redox, como Fe-Cr. La idea del vanadio fue revivida en 1978 en Italia por A. Pelligri y P.M. Spaziante, pero sin desarrollo significativo. La primera demostración exitosa conocida y desarrollo comercial de baterías de flujo redox que emplean vanadio en cada media celda se llevó a cabo en la Universidad de New South Wells (UNSW), por Skyllas-Kazacos (Patente registrada en 1986). En la última década, se ha

prestado más atención a los sistemas RFB y han aparecido más productores en diferentes países. La caducidad de varias patentes relacionadas con esta tecnología ha provocado una carrera industrial hacia la comercialización, que crecerá hasta convertirse en un mercado de 4,5 mil millones de dólares para 2028¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. En la figura 44 puede observarse una línea temporal donde aparecen los diferentes pares redox desarrollados para baterías de flujo durante los últimos 40 años.

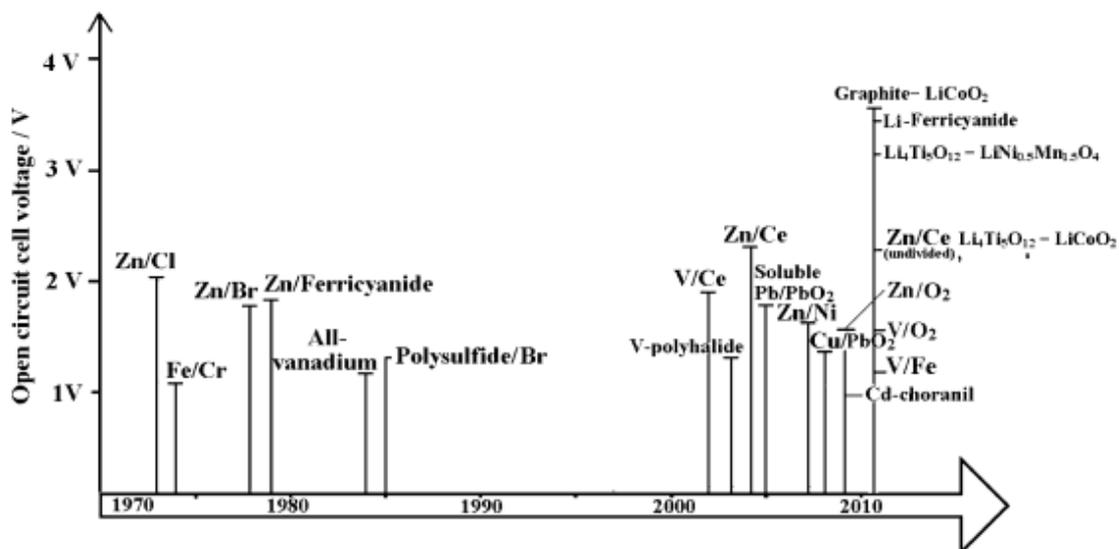


Figura 44. Línea de tiempo del desarrollo de las baterías de flujo redox en los últimos 40 años¹¹⁰.

2.3.1 Descripción de las baterías de flujo

De acuerdo con lo comentado, en las RFB la energía química se convierte en energía eléctrica. Esto ocurre gracias a las reacciones redox en las que mediante reacciones de oxidación y reducción se produce un flujo de electrones capaz de generar energía eléctrica (figura 45). En una batería de flujo estas reacciones tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito cuando este último es bombeado desde el depósito exterior y circula por la celda. El electrolito anódico (anolito) fluye a través de la semicelda negativa y el electrolito catódico (catolito) a través de la semicelda positiva. Durante la etapa de descarga, un electrón se libera a través de una reacción de oxidación en el lado negativo. El electrón se mueve a través del circuito externo y es aceptado mediante una reacción de reducción en el lado positivo de la batería (figura 46). El sentido de las reacciones y los productos químicos se invierten durante la etapa de carga. De esta forma a medida que una disolución se reduce, la otra se oxida creando una corriente eléctrica que atraviesa el circuito eléctrico instalado exteriormente^{111,112}.

- **Discharge reaction**
 - $C^{3+} + e^- \rightarrow C^{2+}$ (reduction)
 - $A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^-$ (oxidation)
- **Charge reaction**
 - $C^{2+} \rightarrow C^{3+} + e^-$ (oxidation)
 - $A^{3+} + e^- \rightarrow A^{2+}$ (reduction)

Figura 45. Reacciones de oxidación y reducción que se dan en las baterías de flujo redox¹¹³.

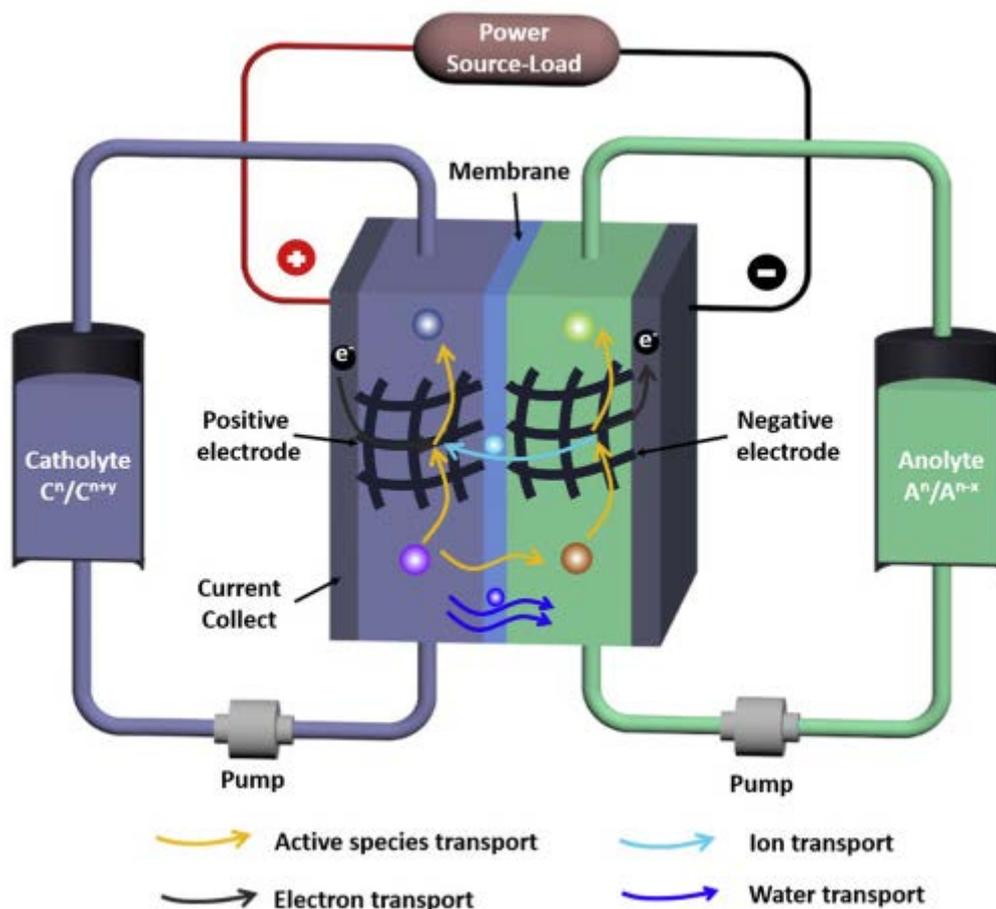


Figura 46. Esquema de funcionamiento de una batería de flujo redox¹¹¹.

La diferencia de potencial que se da entre el par redox de ambas semiceldas determina la fuerza electromotriz o voltaje de la celda. Tal y como se observa en la figura 46 ambas semiceldas están separadas por una membrana, para evitar la autodescarga de la batería. A través de la membrana, los electrolitos intercambian iones con el fin de mantener la electroneutralidad y el equilibrio del electrolito¹¹⁴.

2.3.2 Clasificación de las baterías de flujo

La clasificación de las RFB puede realizarse según la estructura de la celda o según la tipología del par redox utilizado.

Teniendo en cuenta la estructura de la celda, se han desarrollado cuatro tipos de RFB:

- Baterías de flujo redox o verdaderas

En este tipo de batería, todos los materiales activos están disueltos en el electrolito, por lo que la capacidad de la batería es totalmente independiente de su potencia. Uno de los ejemplos más conocidos es la batería de flujo de vanadio (VFB). En este tipo de baterías, los iones oxidados y reducidos obtenidos mediante las cargas y descargas, siguen disueltos en el electrolito, ya que son solubles^{109,115}.

- Baterías de flujo redox híbridas **tipo 1**

En este caso, al menos una de las reacciones de los electrodos implica un cambio de fase, de manera que algunas de las especies electroactivas se encuentran en la fase sólida, depositada sobre la superficie de uno de los electrodos. Como consecuencia, la superficie del electrodo limita la capacidad de almacenamiento, además de la cantidad de electrolito. Uno de los ejemplos más conocidos son las baterías de flujo Zinc-Bromo (ZBB). En este caso, tal como se explicará más adelante, durante la etapa de carga se forma zinc en estado sólido, que es depositado en la superficie del ánodo¹⁰⁹.

- Baterías de flujo redox híbridas **tipo 2**

En este caso, ambas reacciones implican cambios de fase en las superficies del electrodo durante la carga o descarga. Igual que en el caso de la batería híbrida *tipo 1*, la capacidad es limitada por la superficie de ambos electrodos y la cantidad del electrolito. Un ejemplo de este tipo de RFB es la batería de flujo de plomo soluble (SLFB), en la que, durante la carga, los iones Pb^{2+} pasan a compuestos sólidos que quedan depositados sobre la superficie de ambos electrodos^{109,116}.

- Baterías de flujo sin membrana

Estas baterías utilizan un fenómeno llamado flujo laminar en el que dos líquidos se bombean a través de un canal y mediante las reacciones electroquímicas almacenan o liberan energía. Ambas disoluciones fluyen en paralelo sin mezclarse y los fluidos se separan de forma natural sin necesidad de membrana (*figura 47*). Las membranas son a menudo componentes costosos y fácilmente degradables (origen de fallos), por lo que su ausencia facilita esta tecnología. Aunque esta tecnología actualmente es la menos desarrollada de entre las citadas, un ejemplo es el uso de diseño de flujo co-laminar monofásico (SLF)^{116,117}.

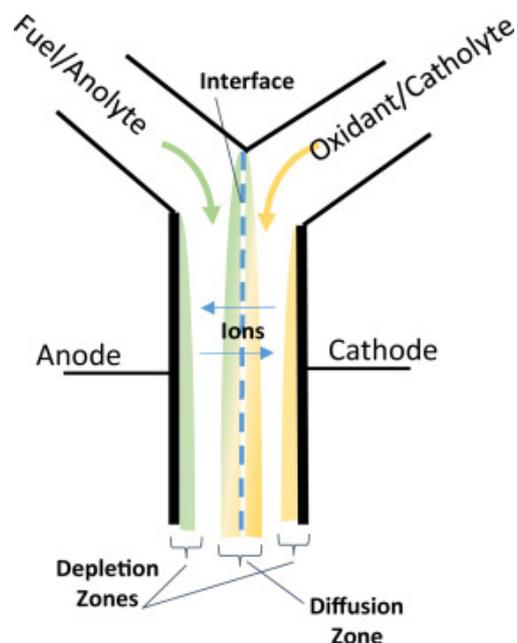


Figura 47. Esquema de un ejemplo batería con diseño SLF¹¹⁷.

Teniendo en cuenta la tipología del par redox utilizado existen diferentes baterías de flujo. Cada una de ellas tiene un potencial electroquímico determinado (figura 48) y unas características propias, tal y como se observa en la tabla 7.

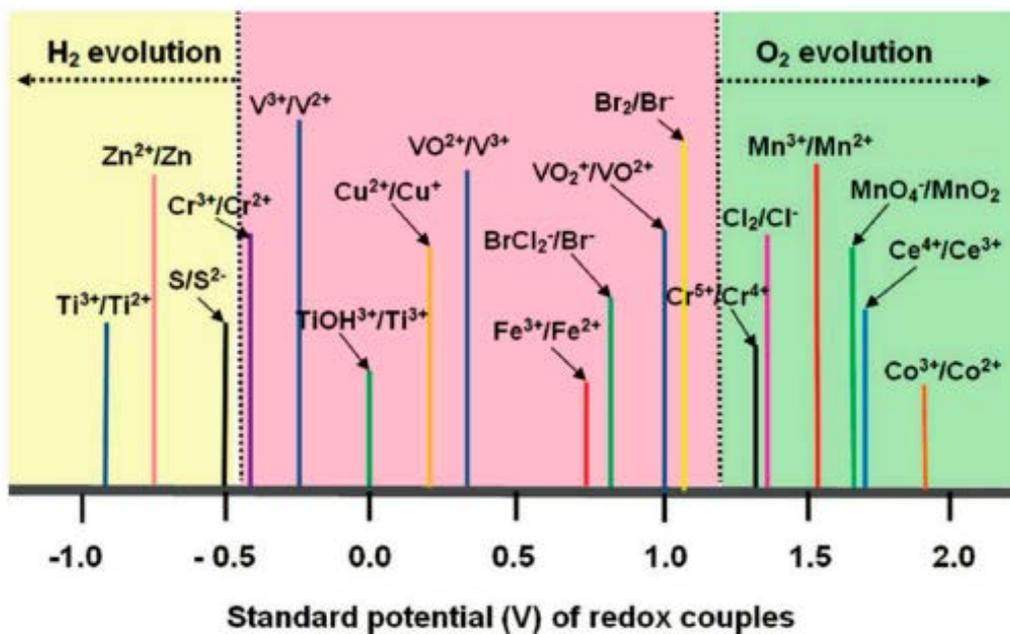


Figura 48. Potenciales redox (vs. electrodo de hidrógeno estándar) de varias parejas redox¹¹⁸.

Tabla 7. Pares redox más utilizados en baterías de flujo¹¹⁰.

Par redox	Reacción	E° (V)	Electrolito
Vanadio	ánodo: $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^-$ cátodo: $VO_2^+ + e^- \leftrightarrow VO^{2+}$	1,4	H_2SO_4/H_2SO_4
V/polihaluro	ánodo: $V^{2+} \leftrightarrow V^{3+} + e^-$ cátodo: $\frac{1}{2}Br_2 + e^- \leftrightarrow Br^-$	1,3	$VCl_3-HCl/NaBr-HCl$
Fe/Cr	ánodo: $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ cátodo: $Cr^{3+} + e^- \leftrightarrow Cr^{2+}$	1,2	HCl/HCl
Br/polisulfuro	ánodo: $2S_2^{2-} \leftrightarrow S_4^{2-} + e^-$ cátodo: $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1,5	$NaS_2/NaBr$
H₂/Br₂	ánodo: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + e^-$ cátodo: $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1,1	PEM ⁺ -HBr
Zn/Br	ánodo: $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ cátodo: $Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	1,8	$ZnBr_2/ZnBr_2$
Zn/Ce	ánodo: $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ cátodo: $2Ce^{4+} + 2e^- \leftrightarrow 2Ce^{3+}$	2,4	CH_3SO_3H/CH_3SO_3H

2.3.2.1 Batería de flujo de vanadio (VFB)

La batería redox de vanadio (*figura 49*) es el tipo de batería de flujo más extendido e investigado en la actualidad. En ella se emplea un flujo de iones de vanadio en diferentes estados de oxidación para almacenar energía potencial química¹¹⁹. Fue estudiado por primera vez por Skyllas-Kazacos y colaboradores en la década de 1970^{120,121}.

Esta tecnología aprovecha la cualidad del vanadio de permanecer en cuatro estados de oxidación diferentes y utiliza únicamente este elemento como material electroactivo. Estas especies químicas activas de vanadio se encuentran completamente disueltas en todo momento en ácido sulfúrico, por lo que es una batería de flujo verdadera y la capacidad y potencia están totalmente desacopladas^{122,123}.



Figura 49. Módulos comerciales de VFB pertenecientes a la empresa UniEnergy¹²⁴.

Durante el ciclo de descarga el V^{2+} se oxida a V^{3+} en el ánodo y un electrón se libera pasando al circuito externo. En el cátodo, el V^{5+} en forma de VO_2^+ acepta un electrón del circuito externo y se reduce a V^{4+} en forma de VO^{2+} (figura 50)¹²⁵⁻¹²⁸. Estas son las reacciones que tienen lugar en descarga:

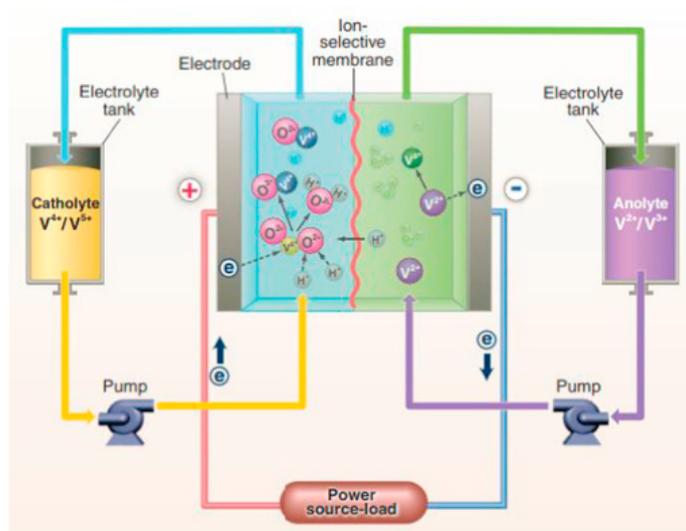
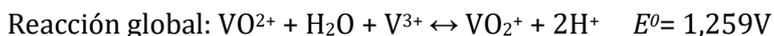
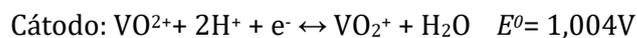
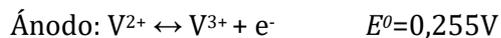


Figura 50. Esquema del funcionamiento de una VFB¹²⁹.

Como el resto de baterías de flujo, la VFB está compuesta por un conjunto de celdas o stack, un circuito hidráulico y un sistema de bombeo. La celda, a su vez, está compuesta por dos semiceldas (ánodo y cátodo) separadas por una membrana (figura 51). Las membranas utilizadas suelen ser de Nafion y los electrodos de grafito^{130,131}.

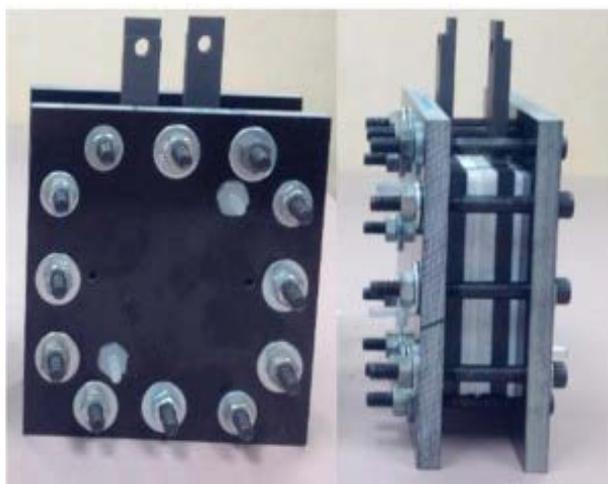


Figura 51. Imagen de una celda de laboratorio VFB¹³⁰.

Sus ventajas incluyen el bajo coste de mantenimiento, tolerancia a la sobrecarga y capacidad de carga profunda sin afectar el ciclo de vida. Por otro lado, la necesidad de bombas, sensores, administración de energía y contención secundaria los hace inadecuados para aplicaciones de almacenamiento de energía a pequeña escala. Además de esto, el coste del vanadio y su poca abundancia, hacen que el precio del electrolito sea elevado. Debido a todo el sistema hidráulico y tamaño, únicamente son viables para uso estacionario, como en postes, para la carga de vehículos eléctricos (*figura 52*), en microrredes, residencias o para alimentar los postes de telecomunicación (*figura 53*)¹³².



Figura 52. VFB utilizadas en postes, como recarga de vehículos eléctricos¹³².



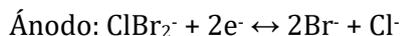
Figura 53. VFB para alimentación de un poste de telecomunicaciones en Australia¹³².

2.3.2.2 Baterías de flujo V/Polihaluro

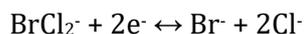
Las baterías de flujo de vanadio/polihaluro, son también conocidas como baterías de vanadio de segunda generación (G2). Se sabe que existen varios tipos de iones polihaluros y se forman por la interacción entre una molécula de halógeno y un ión haluro. La tecnología G2 emplea una solución de haluro de vanadio en ambas semiceldas y comparte todos los beneficios de la tecnología G1 (primera generación). Como el par de haluro/polihaluro tiene un potencial positivo más bajo que el par V^{4+}/V^{5+} , los iones haluro se oxidarán preferentemente en el electrodo positivo durante la carga^{132,133}.

Normalmente, los pares polihaluro/haluro más utilizados, son utilizados $\text{ClBr}_2/\text{Br}^-$, $\text{BrCl}_2^-/\text{Cl}^-$ y $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$. Para el electrolito suelen utilizarse soluciones acuosas ácidas de HCl, HBr, mezclas de NaCl y HCl, KCl y HCl, NaBr y HBr o KBr y HBr¹³⁴.

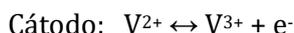
Estas son las reacciones que tienen lugar en este tipo de baterías¹³³⁻¹³⁵:



o



o



Este tipo de tecnología no está lo suficientemente desarrollada, por lo que no hay uso comercial todavía.

2.3.2.3 Baterías de flujo Fe/Cr (ICB)

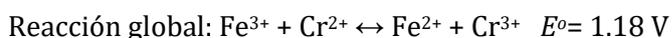
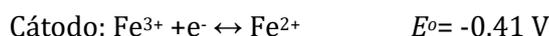
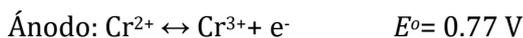
Las baterías de flujo hierro-cromo (*figura 54*), se comenzaron a estudiar ampliamente por la NASA en la década de 1970-1980 y por Mitsui en Japón^{136,137}.



Figura 54. ICB de 1 MW/h de la empresa Enervault¹³⁸.

Las ICB utilizan la oxidación y reducción de dos parejas redox solubles, como son cromo ($\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$) y hierro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) en medio ácido. Al igual que las VFB, son baterías de flujo verdaderas, por lo que la potencia y la capacidad están totalmente desacopladas¹³⁸.

Durante el ciclo de descarga, el Cr^{2+} se oxida a Cr^{3+} en el ánodo y un electrón es liberado para al circuito externo a través de los terminales conductores. En el cátodo, durante la descarga, el Fe^{3+} acepta un electrón del circuito externo y se reduce a Fe^{2+} (*figura 55*). Estas son las reacciones que tienen lugar en descarga^{139,140}:



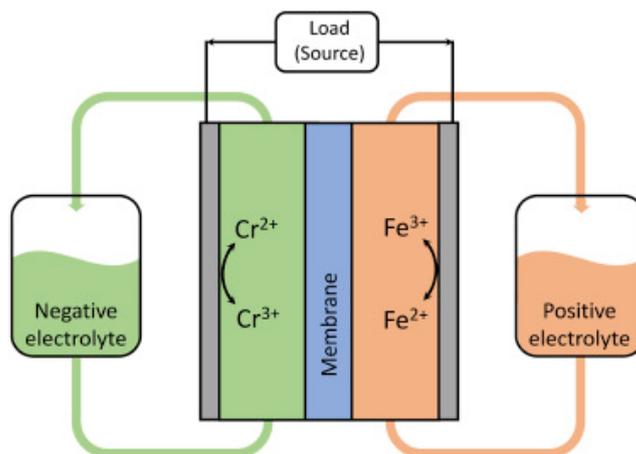


Figura 55. Esquema del funcionamiento de una ICB¹⁴¹.

Debido a la rápida cinética de la reacción redox de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, como electrodo se suele utilizar filtro de carbono. En el lado negativo, es necesario el uso de un catalizador para mejorar la cinética electroquímica de la reacción $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$. El catalizador debe actuar como inhibidor de la reacción de formación de hidrógeno, ya que termodinámicamente, los iones de hidrógeno se reducen más fácilmente que los iones Cr^{3+} . La formación de hidrógeno en estas baterías es un problema, ya que reduce la eficiencia coulombica y hace que el estado de carga de los electrolitos se desequilibre por la reacción de los iones H^+ con Fe^{2+} , lo que hace que se produzca una disminución de la capacidad. Los catalizadores más utilizados son de Bi o Au-Tl y son depositados sobre la superficie del ánodo, para así disminuir la formación de hidrógeno^{139,140}. Para eliminar los impactos adversos de la evolución del hidrógeno en la capacidad de la batería y lograr un funcionamiento estable a largo plazo, se requiere un dispositivo de recombinación que reduzca los iones de Fe^{3+} acumulados en el catolito utilizando el hidrógeno formado para restaurar la capacidad de la batería como se muestra en la figura 56¹⁴².

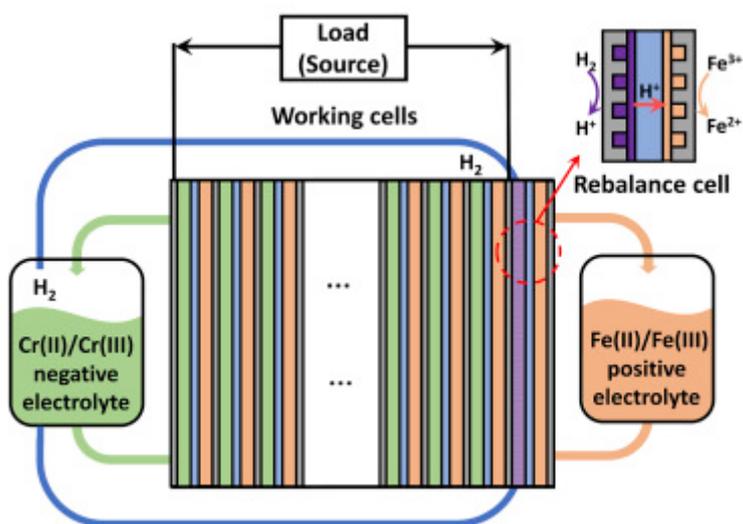


Figura 56. Esquema de un stack de ICB con sistema de recombinación¹⁴¹.

Tal y como ocurre en el resto de baterías, los electrolitos portadores de las especies activas se almacenan en tanques externos. Durante la carga o la descarga, los electrolitos se bombean a través del sistema hidráulico de conversión de energía que consiste en electrodos inertes separados por una membrana de intercambio iónico permeable-selectivo. Los requisitos de rendimiento de la membrana son severos, ya que la membrana debe permitir fácilmente el paso de los iones portadores de carga (H^+/Cl^-) para completar el circuito eléctrico con la menor resistencia posible, al tiempo que permite una mezcla despreciable de los iones de cromo y hierro durante la vida útil de la batería¹³⁹.

Debido al uso de materiales de bajo coste, este tipo de tecnología es muy interesante para aplicaciones futuras¹⁴⁰.

2.3.2.4 Baterías de flujo Br/polisulfuro (PBB)

La batería de flujo Br/polisulfuro (*figura 57*), fue inventada por Remick en 1984 y se desarrolló en la década de los 90 por la empresa Innogy de Reino Unido. A partir de entonces se desarrollaron sistemas a gran escala para colocarlos en centrales eléctricas, como la de Aberthaw¹⁴³.



Figura 57. PBB a gran escala¹⁴⁴.

Al igual que el resto de baterías de flujo, las PBB están compuestas por dos tanques, en los que se almacena el electrolito, una celda electroquímica o un stack y un sistema hidráulico para bombear el electrolito desde los tanques hasta el stack. Como electrolito negativo se utiliza una disolución alcalina de polisulfuro de sodio (Na_2S_x) y como electrolito positivo una disolución de bromuro de sodio ($NaBr$). Los pares redox que participan en la reacción son S_{x+1}^{2-}/S_x^{2-} (ánodo) y Br_2/Br^- (cátodo). El Br_2 se encuentra como Br_3^- en el catolito, y el azufre elemental se combina con los aniones de sulfuro para formar polisulfuros en el anolito. El PBB funciona a través de la reacción redox de los aniones, en lugar de cationes y los electrolitos son separados por una membrana de intercambio iónico, que transporta los iones de sodio para completar el circuito¹⁴³.

Durante la descarga, la reacción del electrodo negativo implica la oxidación de los aniones S^{2-} a azufre elemental, que se disuelve en un exceso de disolución de Na_2S para formar Na_2S_x . Al mismo tiempo, en el electrodo positivo, el Br_2 disuelto en exceso se reduce a aniones de Br^- . Los iones de sodio pasan a través de la membrana de intercambio catiónico para proporcionar un flujo de corriente electrolítica y mantener así la electroneutralidad (figura 58). Al igual que el resto de baterías de flujo verdaderas, la característica más atractiva de las PBB es la separación de la capacidad y potencia¹⁴⁵.

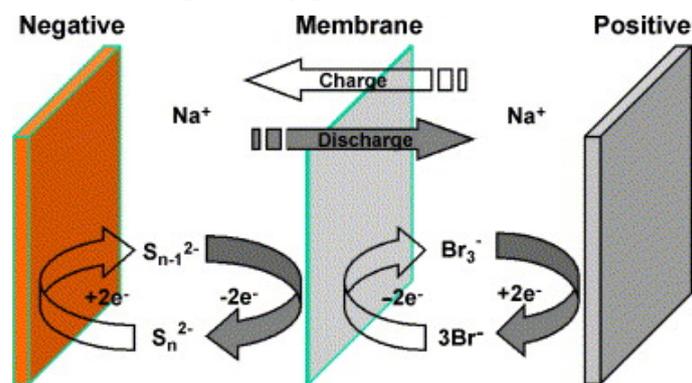
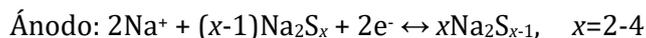


Figura 58. Esquema del funcionamiento de PBB¹⁴⁵.

Las reacciones que se dan son las siguientes¹⁴³:



La ventaja de esta tecnología está en la abundancia y la fácil disponibilidad de los electrolitos, además de su bajo coste. Sin embargo, una desventaja importante de la PBB es el problema de la contaminación cruzada de los electrolitos de cada semicelda, por lo que se necesita un sistema de gestión de electrolitos para que el sistema funcione de manera eficiente con una larga vida útil. Si bien el mantenimiento continuo de electrolitos agrega los costes operativos de dicho sistema, sigue siendo la tecnología de almacenamiento de energía más económica y prometedora, adecuada para aplicaciones de 10 a 100 MW con una duración de hasta 12 h^{143,145}.

2.3.2.5 Baterías H_2/Br_2 (HBFB)

Aunque podría tratarse de una celda de combustible, la batería de hidrógeno/bromo (figura 59) es considerada batería de flujo redox, ya que las especies activas están almacenadas en tanques externos y el electrolito es bombeado al interior de la celda electroquímica mediante un sistema hidráulico.

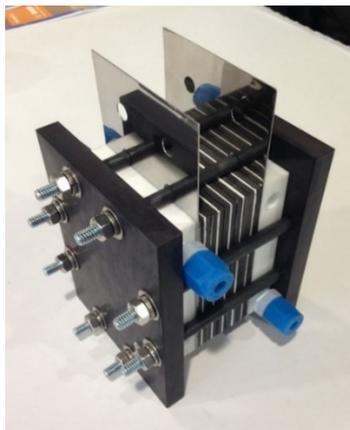


Figura 59. Batería de flujo H_2/Br_2 ¹⁴⁶.

El primer estudio importante sobre celdas de combustible H_2/Br_2 fue realizado por Werner y Glass¹⁴⁷. Por otro lado, G.H. Schuetz estudió la electrólisis del HBr a finales de la década de 1970, con la motivación de producir hidrógeno a un voltaje más bajo que el necesario para electrolizar el agua^{148,149}. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la NASA comenzó a investigar las baterías de flujo redox a mediados de la década de 1970 en respuesta a la crisis energética, los problemas económicos de la industria de servicios públicos y como un método para almacenar energía solar y eólica. La batería de hierro-cromo se enfocó inicialmente, como batería de flujo redox general sobre la que añadir pares redox. La NASA comenzó a centrarse en la batería de flujo de hidrógeno bromo a mediados y finales de los años ochenta. Yeo y Chen demostraron por primera vez la viabilidad de las HBFB para aplicaciones de almacenamiento energético^{150,151}.

Durante la descarga, el hidrógeno es oxidado en el ánodo a H^+ expulsando un electrón, que es aceptado por el bromo para reducirse a Br^- , tal y como se observa en la figura 60. Durante la carga se dan reacciones inversas, por la descomposición del HBr en los iones H^+ y Br^- ^{147,150}.

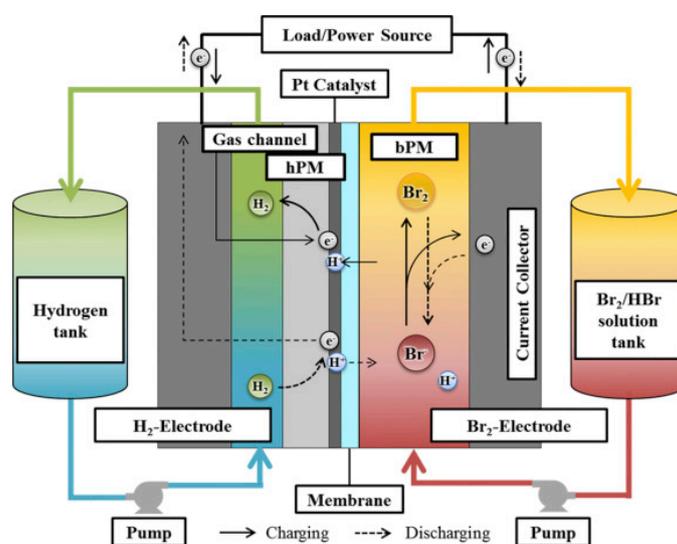
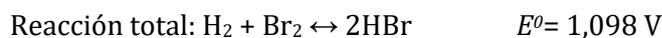
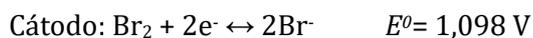
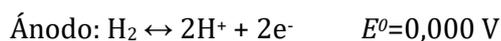


Figura 60. Esquema del funcionamiento de HBFB¹⁵⁰.

Estas son las reacciones que tienen lugar durante la descarga¹⁵¹:



La ventaja de estas baterías es que la materia activa tiene un precio bajo, pero el mayor problema radica en controlar los gases formados, ya que es más complicado que controlar componentes líquidos.

2.3.2.6 Baterías de flujo Zn/Ce (ZCB)

Las baterías de flujo de zinc-cerio (*figura 61*) son baterías de flujo híbridas del *tipo 1*, ya que durante la carga se va depositando una capa de zinc metálico en la superficie activa del electrodo lo que hace que, de esta superficie, además de la cantidad del electrolito, dependa la capacidad de la batería.

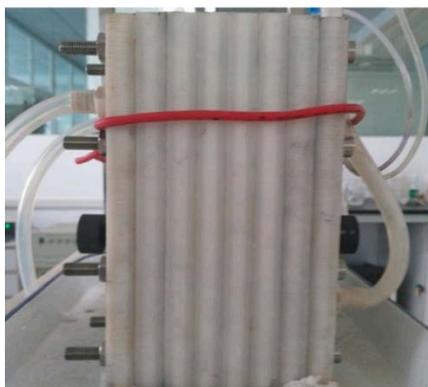


Figura 61. Batería de flujo Zn/Ce ensamblada¹⁵².

El primer sistema ZCB fue desarrollado por Plurion Inc. (Reino Unido) durante la década de los 2000.

Durante la carga, el Ce^{3+} se oxida a Ce^{4+} en el cátodo expulsando un electrón, mientras que, en el ánodo, el Zn^{2+} es reducido a Zn metálico y este queda electrodepositado sobre la superficie del electrodo (*figura 62*). Durante la descarga tienen lugar las reacciones inversas. Como disolvente de los iones de zinc y cerio se utiliza ácido metanosulfónico (CH_3SO_3), ya que su conductividad es comparable a la del ácido clorhídrico, mientras que presenta un menor riesgo de corrosión en comparación con otros ácidos minerales, como el ácido sulfúrico. Además, es altamente estable. El cerio en ácido metanosulfónico tiene la ventaja de una fácil preparación y alta solubilidad¹⁵³. La reacción de transferencia de electrones está inevitablemente acompañada por la descomposición del disolvente acuoso, lo que favorece la formación de oxígeno en el ánodo¹⁵⁴.

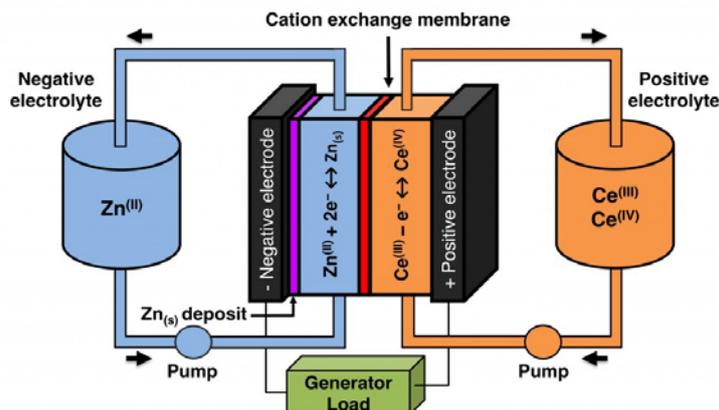
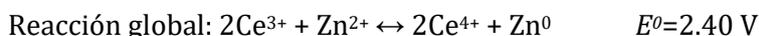
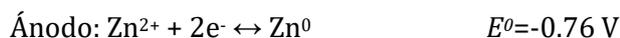


Figura 62. Esquema del funcionamiento de una batería de flujo de Zn/Ce¹⁵⁵.

El uso conjunto de zinc y cerio resulta ventajoso para el almacenamiento de energía, debido a las diferencias relativamente grandes entre sus potenciales de electrodo estándar en medios acuosos. Esto da como resultado un sistema con un alto voltaje de celda de circuito abierto (2,4 V), y una gran densidad de energía máxima. Esta gran diferencia de potencial requiere la correcta selección de materiales y la supresión de reacciones secundarias como la evolución del hidrógeno y el oxígeno¹⁵³.

Estas son las reacciones que se dan durante la carga^{153,154,156,157}:



Como todas las baterías de flujo híbridas, la desventaja es que la capacidad no está totalmente desacoplada de la potencia, como ocurre en el caso de las baterías de flujo redox verdaderas. Aun así, la ZCB presenta grandes ventajas como el uso de materiales de bajo coste y la alta densidad energética, siendo una de la más elevada de entre todas las baterías de flujo.

2.3.2.7 Batería de flujo de plomo soluble (SLFB)

Las baterías de flujo de plomo soluble son baterías híbridas del *tipo 2*, ya que se produce electrodeposición de las materias activas en ambos electrodos. Esta tecnología se desarrolló por primera vez por Pletcher en 2004 y se basa en el uso de los diferentes estados de oxidación del plomo, como Pb^0 , Pb^{2+} o Pb^{4+} ¹⁵⁸.

Este diseño difiere de las RFB convencionales en que únicamente contiene una especie activa (Pb), por lo que no es necesario separador entre los electrodos y se necesita un único tanque para el almacenamiento del electrolito, que consiste en Pb disuelto en ácido metanosulfónico (CH_3SO_3H). Los iones Pb^{2+} se oxidan a PbO_2 en el cátodo y se reducen a Pb^0 en el ánodo y se depositan sobre la superficie de los electrodos, por lo que al igual que todas

las RFB híbridas, la capacidad es limitada por el área activa de los electrodos, además de por la cantidad de electrolito almacenado (figura 63)^{116,158-162}.

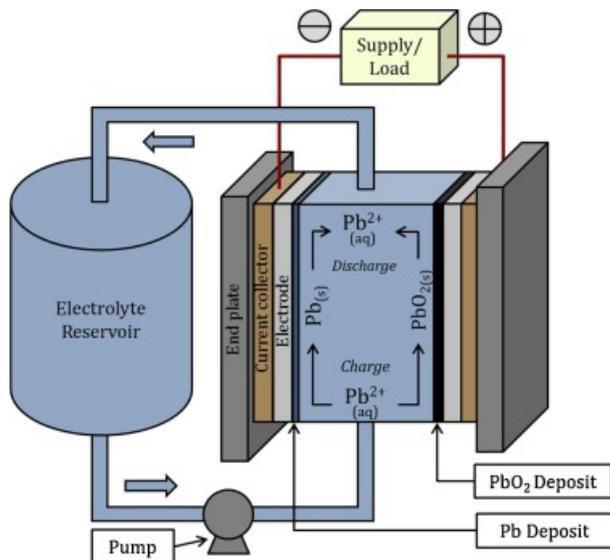
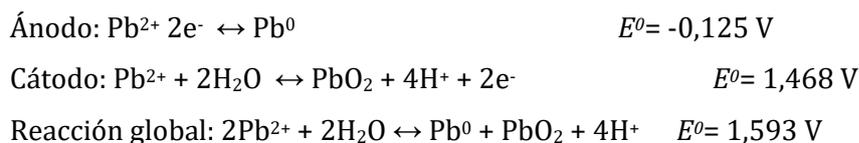


Figura 63. Esquema de funcionamiento de SLFB¹¹⁶.

Estas son las reacciones que se producen durante la carga¹⁶⁰:



La mayor ventaja de esta tecnología es su bajo coste, ya que únicamente se requiere una bomba para el bombeo del electrolito, no es necesario el uso de una membrana separadora y solo se precisa un único tanque para el almacenamiento del electrolito. Además de esto, el Pb es un metal abundante y disponible, lo que hace que su precio sea menor en comparación con los metales de transición habitualmente empleados en RFB, como ocurre particularmente en el caso del vanadio. La desventaja de las SLFB es la toxicidad del plomo, aunque las baterías están diseñadas para evitar fugas¹⁶⁰.

2.3.2.8 Baterías de flujo orgánicas (ORFB)

Una de las nuevas líneas de investigación más potentes son las baterías de flujo redox orgánicas (figura 64). Estas baterías se basan en el uso de compuestos orgánicos como pares redox, en lugar de utilizar compuestos inorgánicos como hasta ahora.

El uso de compuestos orgánicos presenta grandes ventajas como el uso de diferentes moléculas, la alta capacidad de ajuste estructural y el bajo coste de los materiales¹⁶³.

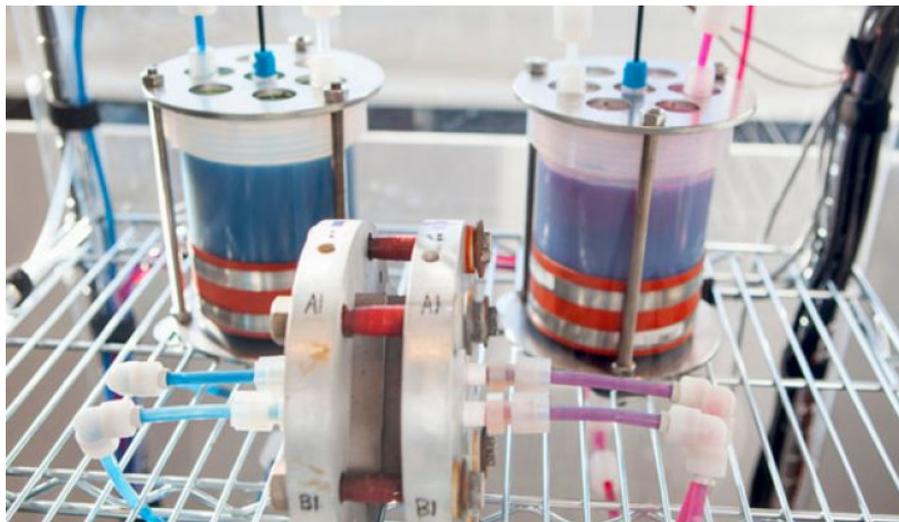


Figura 64. ORFB desarrollada por la Universidad de Harvard con quinonas en el electrolito¹⁶⁴.

Las baterías orgánicas de flujo redox utilizan materiales activos basados en moléculas orgánicas activas para al menos una reacción. Los sistemas que utilizan estas especies activas en las reacciones de ambos electrodos se denominan "baterías de flujo redox totalmente orgánicas". En la mayoría de los casos, estas especies activas se disuelven en electrolitos acuosos o no acuosos, similares a las baterías de flujo redox a base de metal. Algunos materiales orgánicos activos pueden incorporarse en polímeros o aparecer como electrodos sólidos mezclados con carbono poroso y aglutinantes. Existe una gran variedad de moléculas para utilizar como material activo en las baterías de flujo como los metalocenos (ferroceno (Fc) o cromocenos) que consisten en iones metálicos con aniones ciclopentadienilo, los compuestos aromáticos heterocíclicos como las quinoxalinas, materiales a base de quinonas como el ácido 9,10-antraquinona-2,7-disulfónico (AQDS) o los radicales de nitróxido como el 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-iloxil (TEMPO)^{163,165}.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, los electrolitos de estas baterías pueden ser tanto acuosos como no acuosos. El par redox que se quiera utilizar definirá si el electrolito será acuoso o no acuoso. Para sistemas de electrolitos acuosos, los compuestos viológenos son muy utilizados en la semicelda negativa, debido a su alta solubilidad en agua. En la semicelda positiva se suelen utilizar los compuestos TEMPO, ya que presentan una cinética de reacción rápida y bajo coste.

En la tabla 8, se pueden observar algunos de los pares redox utilizados en este tipo de tecnología.

Tabla 8. Algunos de los pares redox utilizados en las ORFB acuosas¹⁶⁰.

Par redox	Materia activa ánodo	Materia activa cátodo	Diferencia de potencial (V)	Eficiencia Coulómbica (%)
Antraquinona/Benzoquinona			0,76	95
Quinoxalina/Benzoquinona			1,45	70
Viologen (polimérico)/TEMPO			1,1	>75
Metilviologen/TEMPO			1,25	>75
Antraquinona/Benzoquinona			0,76	95
Quinoxalina/Benzoquinona			1,45	70
Viologen (polimérico)/TEMPO			1,1	>75
Metilviologen/TEMPO			1,25	>75

En la figura 65 se puede observar un ejemplo de ORFB basada en electrolito acuoso, en el que el compuesto catódico TEMPO (P1) se ha introducido mediante un copolímero y como compuesto anódico se ha utilizado un derivado de viológeno (MV)¹⁶⁶.

Durante la descarga el MV⁺⁺ se reduce a su forma MV⁺. (monocación radical) ganando un electrón, mientras que P1 se oxida a P1⁺perdiendo el electrón que cede a MV⁺⁺ (figura 66).

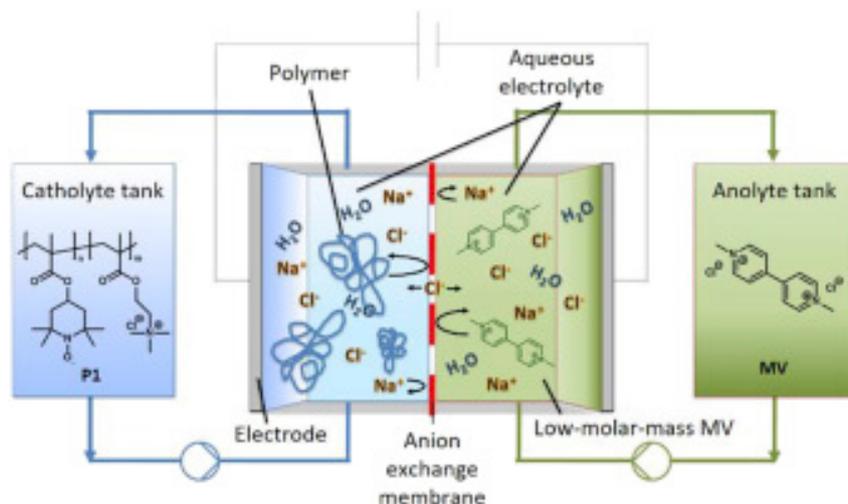


Figura 65. Esquema de funcionamiento de RFB orgánica basada en electrolito acuoso¹⁶⁶.

La diferencia de potencial es de 1,3 V, siendo 0,7 V para la reacción P1/P1⁺ y -0,6 V para MV⁺⁺/MV⁺.

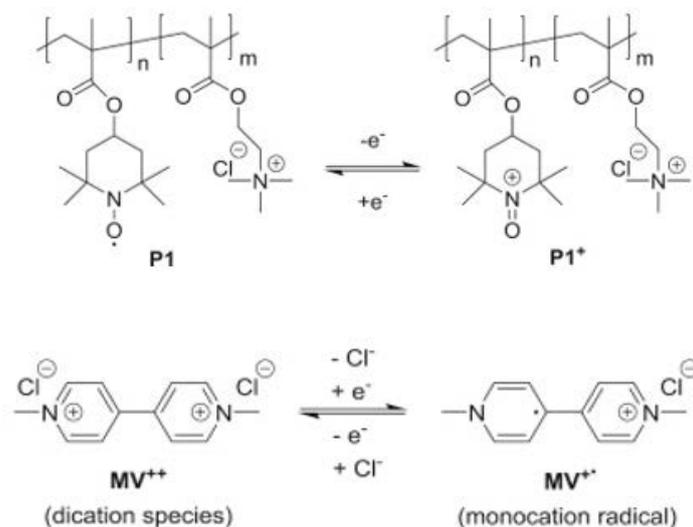
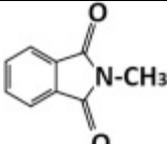
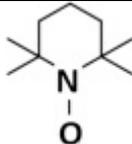
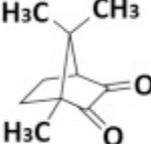
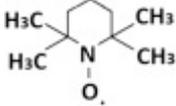
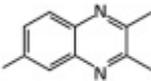
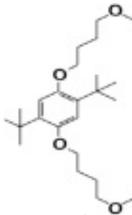
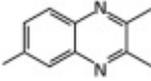
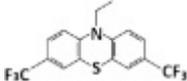
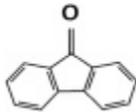
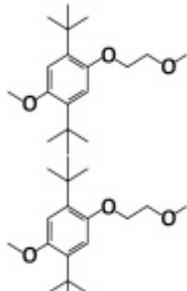
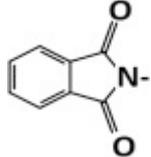
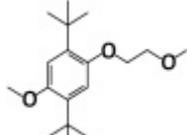
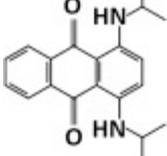
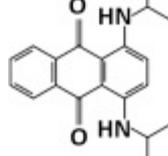
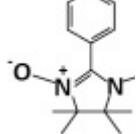
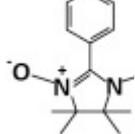
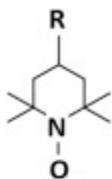


Figura 66. Reacciones redox que se dan en esta batería¹⁶⁶.

Los electrolitos no acuosos ofrecen una ventana más amplia de estabilidad electroquímica, que permite que las ORFB operen a voltajes de celda más altos (> 2 V). En las últimas décadas, varios estudios se han centrado en seleccionar especies activas redox adecuadas para obtener sistemas con densidades de energía y eficiencias del sistema más altas. La mayoría de ORFB no acuosas suelen ser sistemas de intercambio aniónico que utilizan electrolitos simples compuestos de complejos de coordinación centrados en el metal¹⁶⁷. En la tabla 9 se pueden observar algunos de los pares redox utilizados en este tipo de tecnología.

Tabla 9. Algunos de los pares redox utilizados en las ORFB no acuosas¹⁶⁵.

Par redox	Materia activa ánodo	Materia activa cátodo	Diferencia de potencial (V)	Eficiencia Coulómbica (%)
N-metilftalimida/TEMPO			2,0	>90
Camfoquinona/oxo-TEMPO			2,2	>80
Trimetilquinoxalina/DBBB			1,4-2,4	70
Trimetilquinoxalina/Trifluorometilfenontiacina			1,4-2,4	>80
Fluorenona/DBMMB			2,2-2,7	86
N-metilftalimida/DBMMB			2,2	90
Diaminoantraquinona			>1,1	60-80
2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxidoPTIO			1,5/2,0	90
Zinc/TEMPO polimérico	Zn		1,3-1,7	90

La primera batería de flujo redox totalmente no acuosa se realizó utilizando N-metilftalimida y TEMPO para las reacciones de cátodo y ánodo, respectivamente. La N-

metilftalimida sufre una reducción estequiométrica de los radicales aniónicos correspondientes localizados en los anillos deficientes de electrones, mientras que la estabilidad química de TEMPO es proporcionada por las estructuras estéricas alrededor del centro del radical y por estructuras de resonancia. Durante la carga-descarga, los mecanismos de reacción en los electrodos negativos y positivos son los siguientes (figura 67)¹⁶⁵:

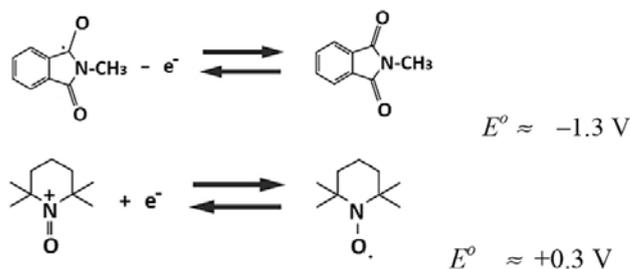


Figura 67. Reacciones redox en la ORFB utilizando N-metilftalimida/TEMPO¹⁶⁵.

Durante todo este capítulo se han abordado los diferentes sistemas de almacenamiento energético. Las baterías de flujo presentan grandes ventajas en comparación con otros sistemas, lo que hace que sea una tecnología interesante. Una de las baterías de flujo más prometedoras debido a su densidad energética y bajo coste es la batería de flujo Zinc/Bromo (ZBB), siendo objeto de estudio de la presente Tesis. El siguiente apartado está dedicado plenamente a esta tecnología y describe sus principales características y avances.

2.4 Baterías de flujo Zn/Br

Siguiendo con la descripción de las baterías de flujo redox y enfocándose en la temática de la presente tesis doctoral, a continuación, se describe con detalle esta tecnología de almacenamiento energético.

2.4.1 Aspectos básicos de las baterías de flujo Zn/Br

La batería de flujo zinc/bromo (ZBFB) (figura 68) es una batería de flujo redox híbrida en la que tanto el catolito como el anolito son almacenados en depósitos externos y son bombeados al interior del stack o celda electroquímica y separados por una membrana separadora. Para ambos electrolitos se ha utilizado la misma composición, cuya base es ZnBr_2 , otras sales utilizadas como soporte (KCl y ZnCl_2) y un agente complejante de bromo (BCA). Tal y como se ha mencionado anteriormente, este tipo de baterías son híbridas, por lo que gran parte de la energía es almacenada en forma de zinc metálico, depositado sobre el ánodo. En este sistema la capacidad total de almacenamiento de energía de este sistema depende tanto del tamaño de la batería (área efectiva del electrodo) como del tamaño de los depósitos de almacenamiento del electrolito. Por ello, en este tipo de baterías la capacidad y la potencia no están totalmente desacopladas¹⁶⁸.



Figura 68. ZBFB comercial perteneciente a la empresa RedFlow¹⁶⁹.

El concepto de estas baterías apareció por primera vez hace más de 100 años, aunque no fue hasta la época de 1970 cuando Exxon y Gould realizaron las primeras propuestas prácticas. Los sistemas operativos híbridos de bromo-zinc pueden variar en capacidad energética de 50 a 400 kWh y pueden suministrar energía durante 2 a 10 h con una eficiencia energética del 70% o más, mientras que su densidad energética es del 65–75 Wh/kg^{170,171}.

2.4.2 Funcionamiento de ZBFB

Durante la carga, el electrolito es bombeado al interior de la celda en la que se forma bromo líquido en la parte catódica por la oxidación del bromuro, mientras que en la parte anódica el ion zinc se reduce a zinc metálico y es depositado en la superficie del electrodo, tal y como se observa en la figura 69^{172,173}.

Figura 69. Esquema de funcionamiento de ZBFB¹⁷⁴.

El bromo tiene una solubilidad limitada en agua por lo que al electrolito se le añade un agente complejante de bromo (BCA) o amina cuaternaria con objetivo de capturar el bromo formado y evitar su evaporación (el punto de ebullición del bromo es de 58 °C). Al formarse el complejo bromo-BCA se forma un líquido más denso, viscoso, de naturaleza orgánica (no acuosa) e inmiscible con el resto de catolito que se hunde en el fondo del tanque del electrolito positivo (catolito) (figura 70).



Figura 70. Formación de complejo Br₂-BCA en diferentes estados de carga¹⁷⁵.

En descarga, la porción de disolución más densa debe ser mezclada con el resto del catolito para transportar y liberar las moléculas de bromo en la superficie del electrodo positivo. Durante la descarga, el zinc metálico que se ha formado en el ánodo se oxida a iones Zn²⁺ disolviéndose en el anolito (electrolito negativo) y liberando dos electrones que son transportados por el circuito externo. Los electrones vuelven al cátodo y reducen las moléculas de bromo a iones bromuro, que son solubles en el catolito (figura 71). El proceso químico que se utiliza para generar la corriente eléctrica aumenta la concentración de iones de zinc y bromuro en ambos electrolitos¹⁷⁶.

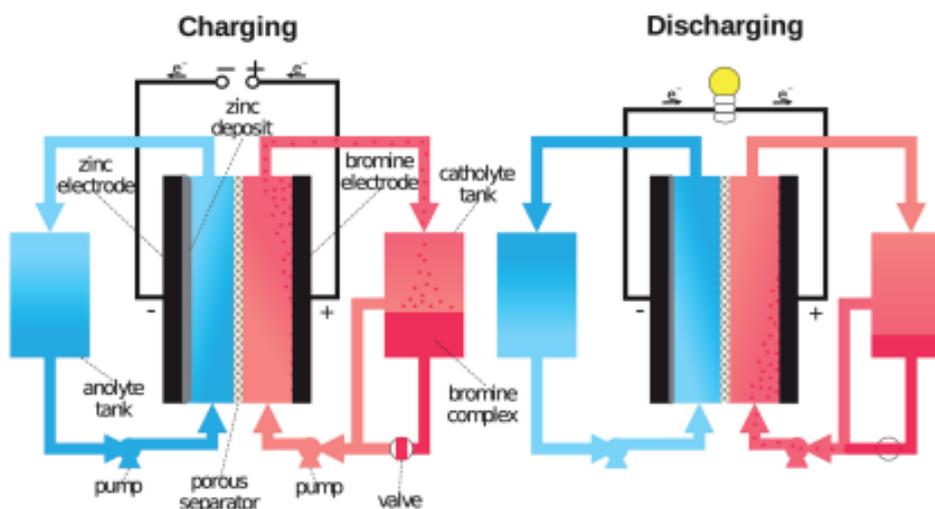
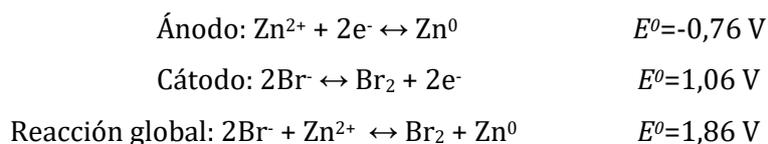


Figura 71. Funcionamiento de ZFBF durante la carga y descarga¹⁷⁶.

Estas son las reacciones que se dan durante la carga^{172,173}:



Tal y como se ha mencionado anteriormente, la eficiencia energética de esta batería está cifrada sobre el 70% y ofrece, además, una de las tensiones más altas de los pares redox utilizados en baterías de flujo (1,8V) liberando dos electrones por átomo de zinc. Al tener una densidad energética tan elevada, se disminuye el peso y coste para la misma capacidad de almacenamiento. Sin embargo, al ser el bromo un compuesto altamente tóxico por inhalación y absorción es necesario que se dé un proceso de captura de bromo completo dentro de la celda. Esto es fundamental para la seguridad y eficiencia del sistema¹⁷⁷.

Respecto a la temperatura de trabajo de este tipo de baterías, debe mantenerse en torno a la temperatura ambiente, ya que, por un lado, a bajas temperaturas podría darse la precipitación de sales y por otro, a elevadas temperaturas se favorece la evaporación del bromo. Por ello, es recomendable el uso de un sistema de calefacción/refrigeración alrededor de la batería¹⁷⁸.

Por otra parte, la morfología de la capa de zinc formada en el ánodo durante la carga depende de varios factores como la temperatura, la densidad de corriente, velocidad de flujo (*figura 72*) o la adición de aditivos al electrolito (*figura 73*). Lograr la distribución uniforme de zinc es de gran importancia, ya que está relacionado con la ocupación de la deposición de zinc en área del ánodo y, por lo tanto, con la capacidad de carga de la batería (*figura 74*). Además de esto, la distribución uniforme disminuye la nucleación localizada de zinc, mitiga la formación de dendrita de zinc y conduce a una mayor estabilidad del ciclo de las ZBFB¹⁷⁹.

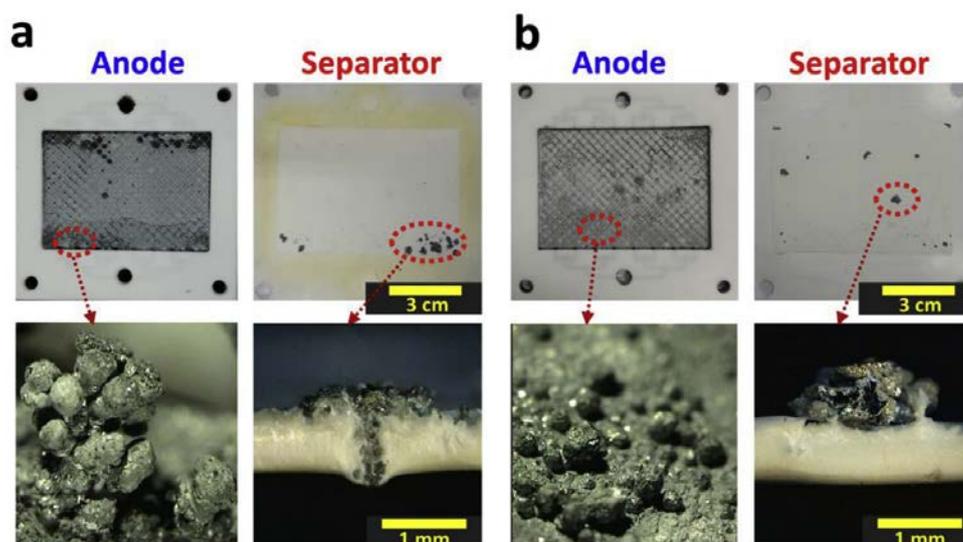


Figura 72. Crecimiento dendrítico del zinc metálico en la superficie del ánodo a diferentes velocidades de flujo, siendo a) 50mL/min y b) 100mL/min¹⁸⁰.

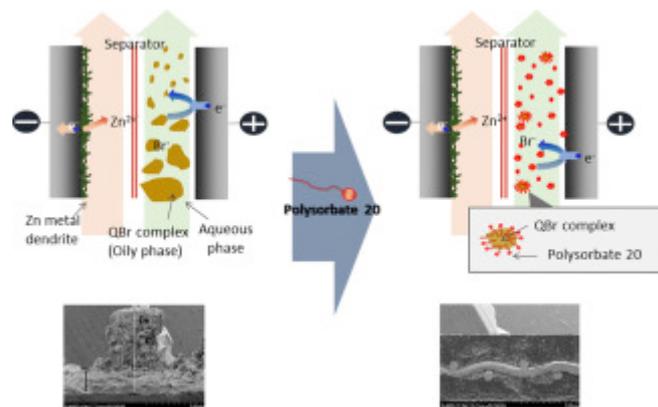


Figura 73. Diferente crecimiento de Zinc metálico durante la carga al añadir el aditivo polisorbato 20 al electrolito¹⁸¹.

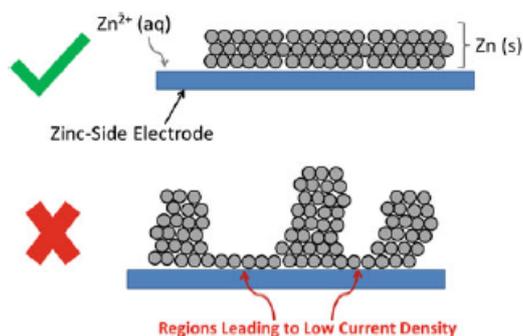


Figura 74. Explicación gráfica de cómo una baja uniformidad de deposición de zinc posiblemente conduce a densidades de corriente de electrodos más bajas en el lado de zinc¹⁷⁴.

2.4.3 Componentes de la batería ZBFB

La ZBFB consta de tres componentes principales: el stack electroquímico, el circuito hidráulico y el sistema de control de la batería (BMS) (figura 75).

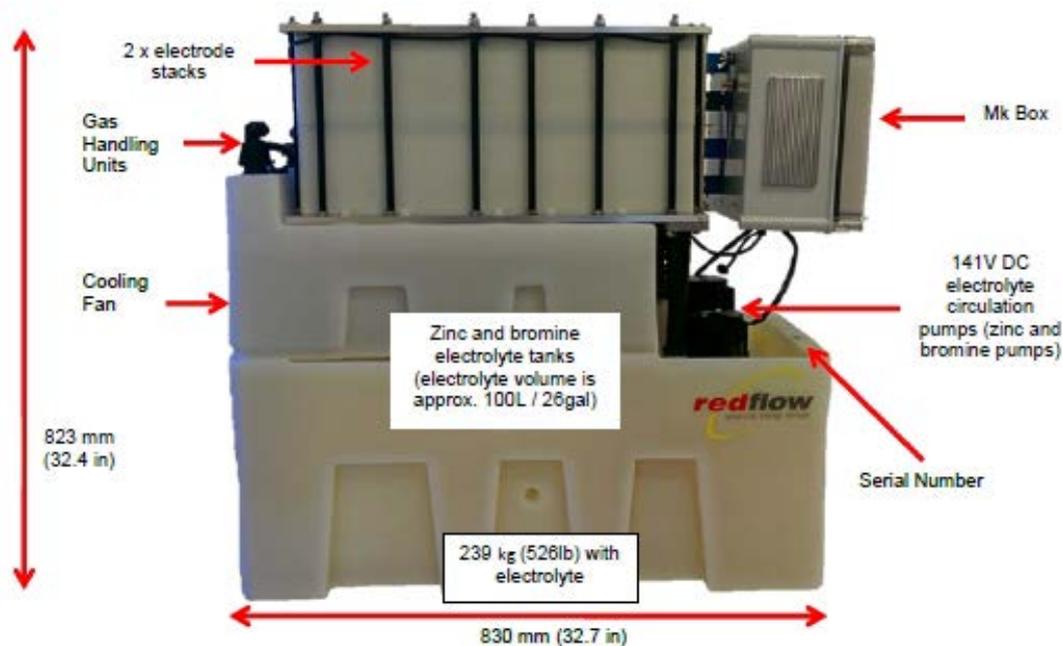


Figura 75. Componentes de la ZBFB de Reflow¹⁸².

2.4.3.1 Celda o stack electroquímico

La celda electroquímica está constituida por dos semiceldas, cada una de la cuales está formada por electrodos (en los que tiene lugar la reacción de carga y descarga de las materias activas) y soportes con un diseño fluidodinámico adecuado por los que fluye el electrolito. Tal y como se observa en la figura 76, ambas semiceldas están separadas por una membrana o separador.

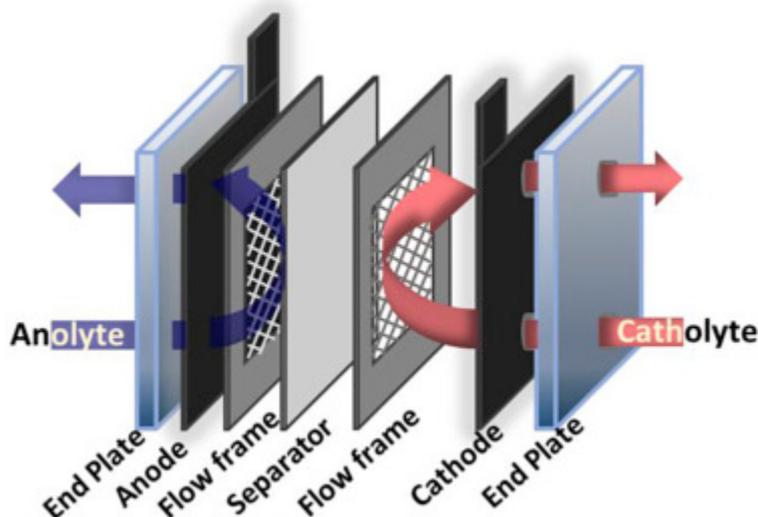


Figura 76. Esquema de una de la celda electroquímica de ZBFB¹⁸⁰.

Los stacks están formados por varias celdas colocadas en paralelo una encima de la otra y conectadas en serie eléctricamente.

2.4.3.2 Electrodo

Los electrodos en las ZBFB están compuestos, en su mayoría, de materiales basados en carbono como el grafito, las fibras de carbono o los nanotubos de carbono¹⁸². La elección del material del electrodo es de gran importancia, ya que de ello depende el comportamiento de la ZBFB. Por un lado, la conductividad del material gráfitico afecta directamente a la eficiencia de la batería, ya que, si la conductividad no es suficiente, la eficiencia disminuirá. Por otro lado, el electrodo no sólo proporciona superficie de reacción para la pareja Redox, sino que también es el sustrato en el que se deposita el zinc metálico durante la carga¹⁷⁹. Es habitual el uso de composites formados por materiales carbónico-poliméricos para los electrodos (*figura 77*)¹⁸³ o el dopado de materiales gráfenicos con heteroátomos, para el aumento de la eficiencia (*figura 78*)¹⁸⁴.

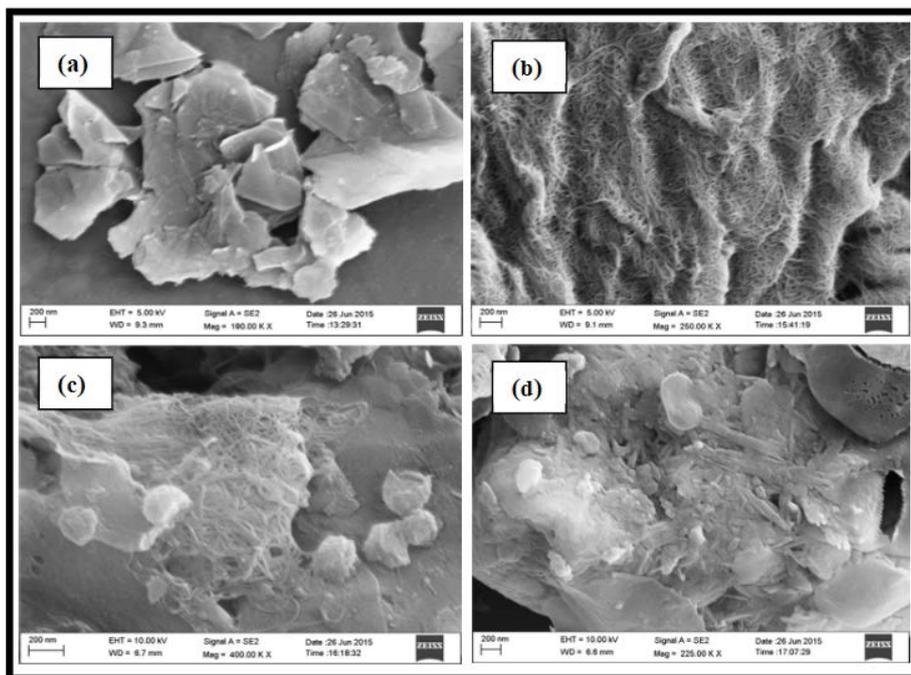


Figura 77. Imágenes SEM de electrodos de grafito y composites, antes y después de ser ciclados en ZBFB¹⁸³.

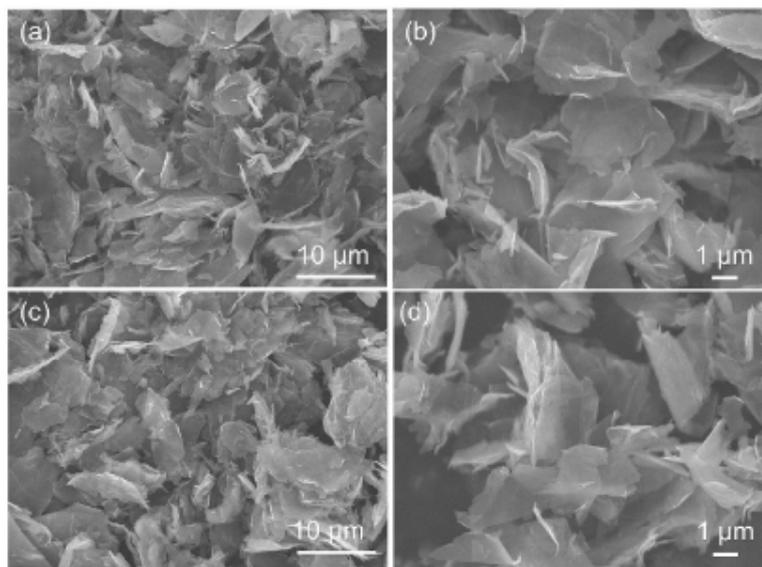


Figura 78. Imágenes SEM de electrodos formados de Gnp (graphene nanopalets) (a) y (b) y dopados con nitrógeno (N-Gnp) (c) y (d)¹⁸⁴.

En general, el material del electrodo debe ser conductor electrónico y en su superficie debe contar con una elevada área activa, de manera que se favorezcan las reacciones de las especies electroactivas, ya que esta batería es híbrida.

2.4.3.3 Separador

Tal y como se ha mencionado antes, ambas semiceldas están separadas por una membrana porosa selectiva. Esta membrana permite el paso de iones sin dejar que los electrolitos se mezclen para que no se produzca la autodescarga de la batería. Existen diferentes tipos de

membranas, en forma de tejidos, microporosas, de papel, de polímeros, etc^{177,179,185}. Destacan las membranas microporosas de polímero y las de intercambio iónico (figura 79), como las de Nafion¹⁸⁶ o mezcla de ambas (figura 80)¹⁸⁷.

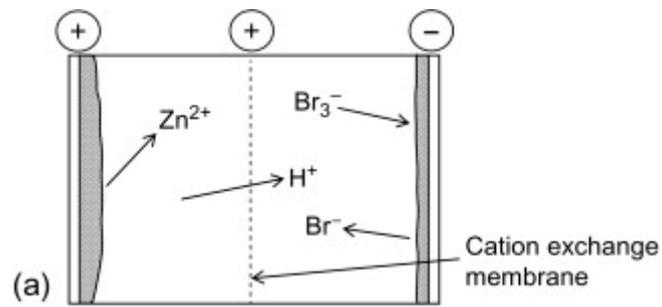


Figura 79. Funcionamiento de la membrana de intercambio catiónico en la ZBFB¹⁷².

(a)

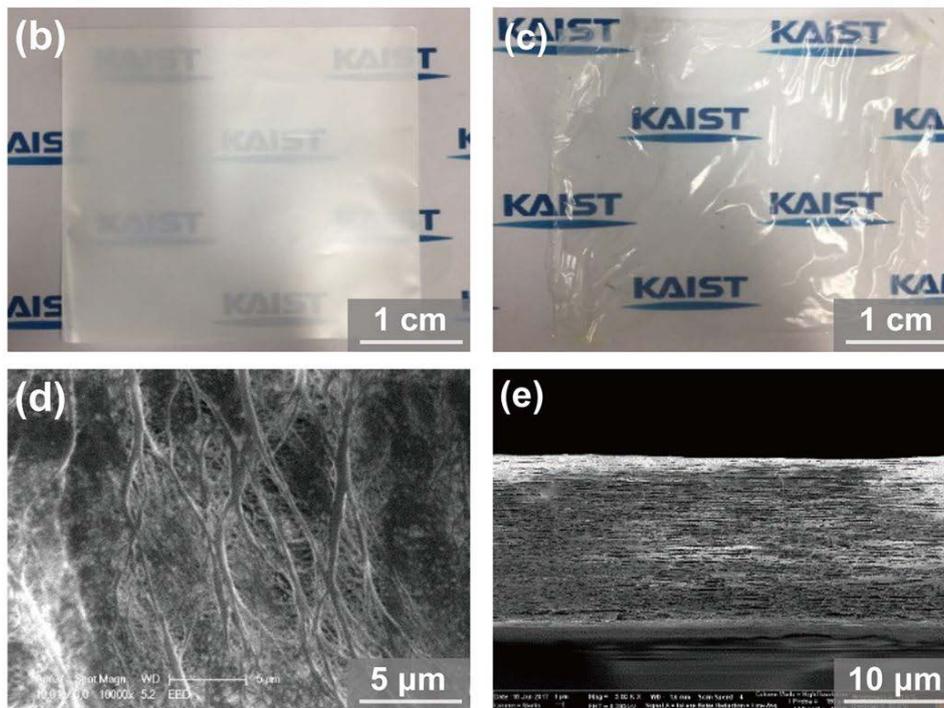
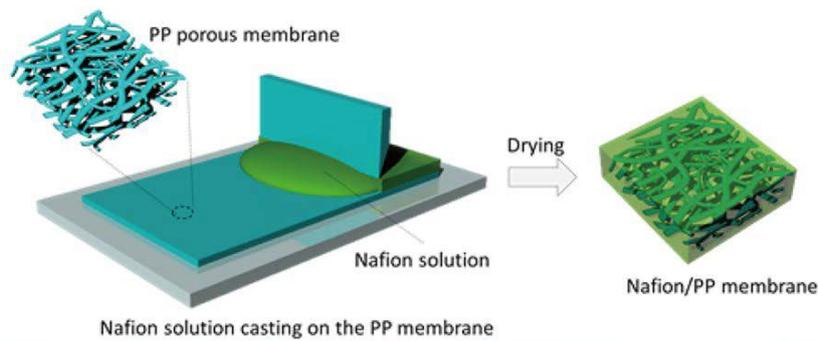


Figura 80. a) Proceso de fabricación de la membrana Nafion-PP, b) Membrana microporosa de PP, c) Membrana Nafion-PP, d) y e) Imágenes SEM de la membrana Nafion-PP¹⁸⁷.

2.4.4 Sistema de control de la batería (BMS)

El aumento de la potencia del sistema se obtiene mediante la conexión de varias celdas, mientras que el aumento de la capacidad se consigue con el aumento de la cantidad de electrolito.

Todo el control de potencia, apertura de válvulas, control del flujo y protocolo de carga-descarga se gestiona desde el sistema de control. Este dispositivo electrónico permite el control total sobre la gestión de los parámetros electrónicos e hidráulicos en cada una de las celdas que forman el stack, así como en la batería de flujo completa (*figura 81*).

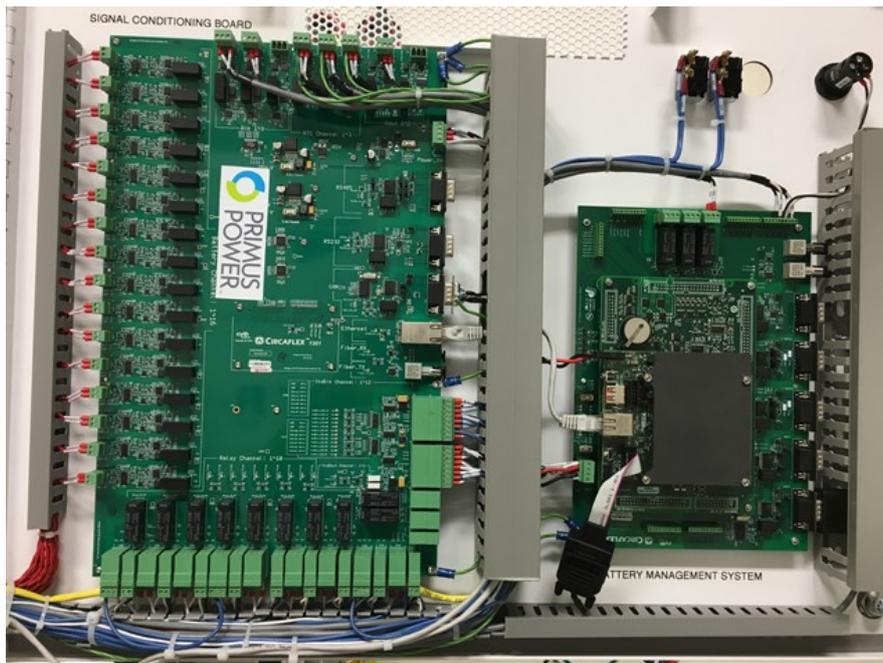


Figura 81. Sistema de control de la ZBFB de Primus¹⁸⁸.

Para la elección de los diferentes componentes es necesario tener en cuenta la fiabilidad, compatibilidad, disponibilidad y coste de los materiales.

2.4.5 Circuito hidráulico

El circuito hidráulico de las ZBFB consta de los depósitos de almacenamiento de los electrolitos (positivo y negativo) y de bombas encargadas de bombear el flujo del electrolito a través del stack electroquímico.

Los depósitos están conectados al stack electroquímico por una serie de válvulas y conductos (*figura 82*). Por el interior del circuito circulan los electrolitos, que contienen las especies activas.

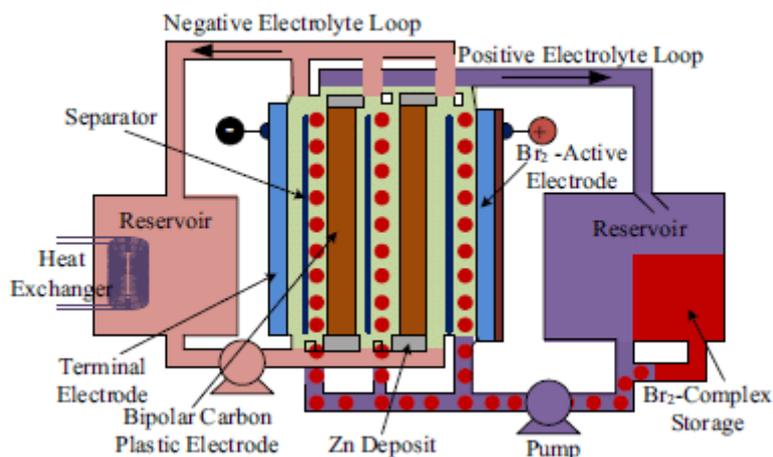


Figura 82. Diagrama de la ZBFB donde se distinguen los depósitos de almacenamiento, las bombas y las tuberías de conexión por donde fluye el electrolito¹⁸⁹.

2.4.6 Electrolito

Tal y como se ha mencionado antes, el electrolito es el componente principal de la ZBFB, ya que en él se encuentran las especies activas, responsables de la reacción redox y, por lo tanto, de la diferencia de tensión de la celda o la potencia generada. Para evitar la transferencia neta de especies, tanto el electrolito positivo (catolito) como el electrolito negativo (anolito) tienen la misma composición.

El componente principal del electrolito es bromuro de zinc (ZnBr_2) disuelto en agua, cuyos iones son los participantes en la reacción redox que se da en la superficie del electrodo (Zn^{2+} y Br^-) que permiten al sistema funcionar como un dispositivo de almacenamiento de energía. Normalmente se utiliza el ZnBr_2 en concentraciones entre 1-3 M, mientras que el pH generalmente se mantiene entre 1 y 3,5 para evitar deposiciones dendríticas de zinc^{173,174,190}.

Además de la sal principal, se suelen utilizar otras sales como soporte y para aumentar la conductividad del electrolito que hacen que el pH varíe hasta llegar a 4. Normalmente se utilizan sales con cloruros, debido a la labilidad cambiante de los protones en la solución e impedancias de transferencia de carga en la superficie del ánodo^{190,191}. En la figura 83, se observa un diagrama comparativo en el que la resistencia y la eficiencia de la ZBFB cambia según los aditivos del electrolito.

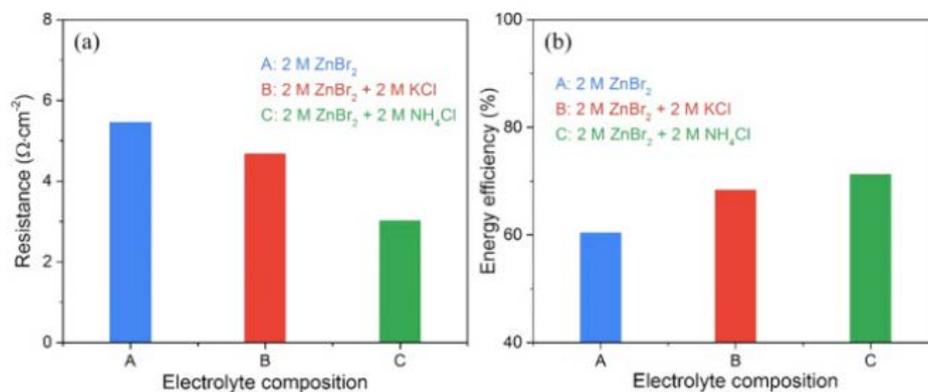


Figura 83. Resistencia del electrolito y eficiencia energética de la ZBFB según la composición del electrolito¹⁹¹.

Durante la carga, la concentración de Zn²⁺ en el anolito disminuye considerablemente al depositarse en forma de Zn⁰ en la superficie del electrodo. Lo mismo ocurre con la concentración de Br⁻ en el catolito que, al oxidarse, se transforma en Br₂ (figura 84).



Figura 84. Aspecto de los electrolitos durante la carga de la ZBFB: naranja catolito e incoloro anolito¹⁹².

La corrosión y la toxicidad causada por el bromo libre (Br₂) se encuentran entre los principales problemas a resolver en la ZBFB. Para mitigar estos problemas se hace indispensable el uso de un agente complejante capaz atrapar el Br₂ formado.

2.4.7 Agentes complejantes de bromo (BCA)

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, es necesario añadir un agente complejante al electrolito, para atrapar el Br₂ formando un líquido orgánico viscoso inmiscible con el electrolito acuoso (figura 85).

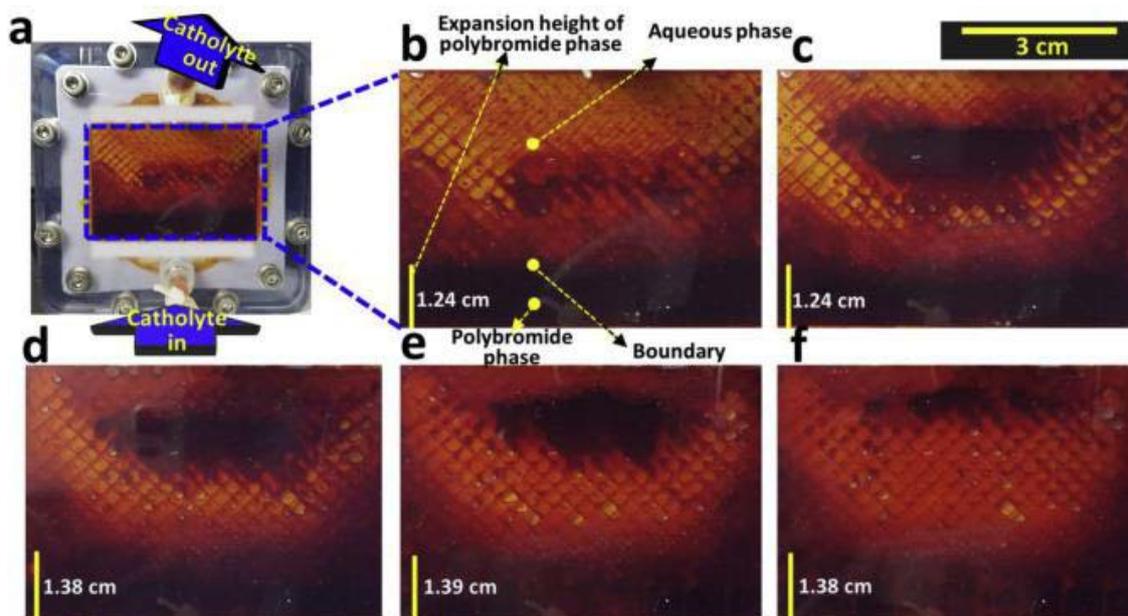


Figura 85. Fase líquida orgánica formada por complejación de bromo y BCA, inmisible en el electrolito acuoso¹⁸⁰.

En este sentido, se han utilizado diferentes agentes complejantes o aminas cuaternarias, siendo las más estudiadas y empleadas el bromuro de N-etil-N-metil-morfolonio (MEM-Br) y el bromuro de N-etil-N-metilpirrolidinio (MEPBr) (figura 86).

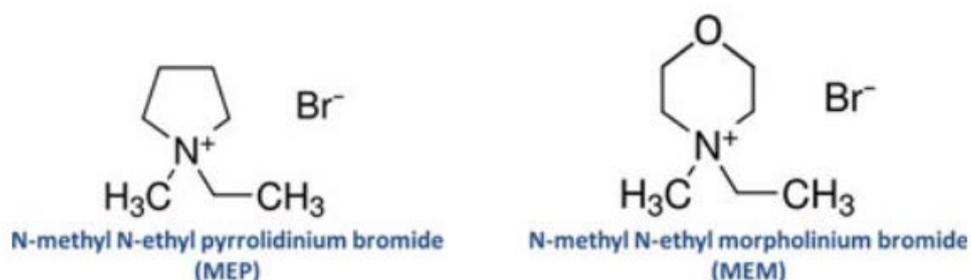


Figura 86. Estructura de MEMBr y MEPBr utilizados normalmente como BCA en las ZBFB¹⁷⁴.

De acuerdo con lo comentado, el bromo elemental complejado con la amina cuaternaria (figura 87) se almacena de forma segura formando una fase aceitosa que permanece inmisible respecto al resto del electrolito acuoso. La relación molar de concentración entre el agente complejante y la materia activa ZnBr₂ empleada generalmente es aproximadamente 1:3, por lo que una solución de electrolito de concentración 3 M en ZnBr₂ debería contener aproximadamente una concentración 1 M de BCA¹⁷⁴.

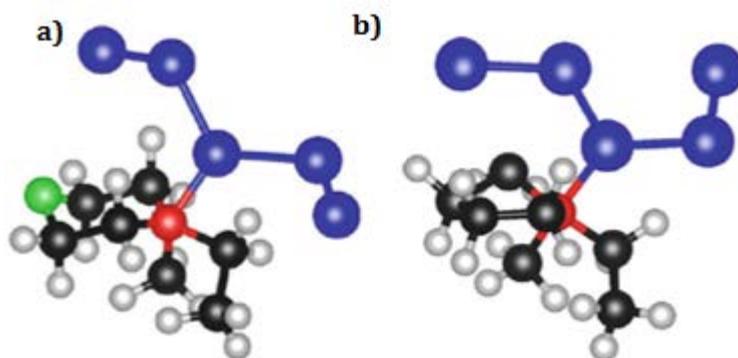


Figura 87. Posible estructura de la complejación BCA-Br₂ de a) MEMBr y b) MEPBr (negro: carbono, gris: hidrógeno, rojo: nitrógeno, azul: bromo y verde: oxígeno)¹⁷⁴.

El uso de un BCA adecuado es muy importante a la hora de diseñar una batería de esta tecnología, ya que es parte fundamental para el buen funcionamiento de la misma. Uno de los requisitos de mayor importancia es la cinética del mecanismo de complejación entre la sal y el Br₂ (figura 88). Si el proceso es demasiado lento, el Br₂ formado en la superficie del electrodo podría escapar de la celda o incluso migrar al ánodo, provocando así la autodescarga de la ZBFB¹⁹³.

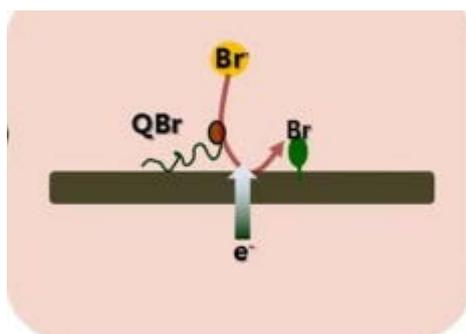
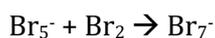
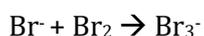


Figura 88. Esquema del mecanismo de complejación del Br₂ con la amina cuaternaria (QBr)¹⁹³.

El Br₂ formado durante la carga es complejado con la amina cuaternaria (QBr) en forma de polibromuro. Se ha encontrado que los iones monobromuro reaccionan con el bromo acuoso que se desarrolla durante la carga para formar iones tribromuro y polibromuros tal y como muestran las reacciones¹⁷⁴:



La difusión de bromo a través del separador no está completamente bloqueada y causa el mecanismo primario de autodescarga en una media celda de zinc. Por esta razón, además de hacerlo en el electrolito positivo, el BCA también debe agregarse al electrolito negativo. Esto podría tener consecuencias en la deposición y crecimiento del zinc en el ánodo (figura 89)¹⁹⁴.

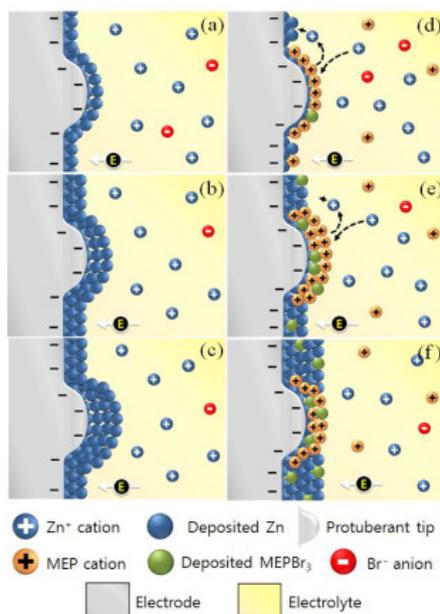


Figura 89. Comparativa de la deposición y crecimiento del zinc sin BCA en el electrolito (a-c) y con BCA (d-f)¹⁹⁴.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la elección de un BCA adecuado es muy importante para el buen funcionamiento de la ZBFB. Además de la cinética del mecanismo de complejación $\text{Br}_2\text{-QBr}$, es de vital importancia que la fase orgánica formada sea totalmente inmiscible con el electrolito acuoso, ya que durante la carga es necesario que esta fase quede depositada en el fondo del tanque de almacenamiento (*figura 90*).



Figura 90. Imagen comparativa de dos BCA con diferente grado de inmiscibilidad con el electrolito acuoso¹⁷⁴.

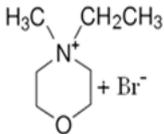
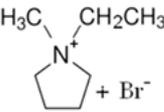
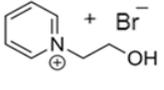
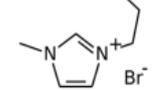
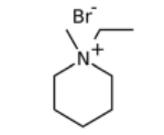
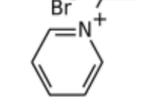
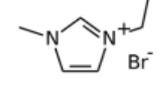
Por todas estas razones, se hace necesario el estudio de nuevos agentes complejantes, capaces de mejorar las propiedades de las que se utilizan actualmente, como es el caso de MEMBr o el MEPBr.

2.4.8 Avances en desarrollos de BCA

Debido a la gran importancia que los agentes complejantes de bromo tienen en el buen funcionamiento de las ZBFB, no son pocos los estudios realizados para la obtención del BCA que aporte una mayor eficiencia a la batería.

Tal y como se observa en la tabla 10, se han realizado estudios de diferentes líquidos iónicos, que han actuado como BCA en las baterías de flujo Zn/Br, en los que ha variado la molécula base.

Tabla 10. Resultados de eficiencia coulombica y energética de diferentes BCA estudiados para su uso en ZBFB.

BCA	Estructura	Eficiencia Coulombica (%)	Eficiencia Energética (%)	Ref.
Bromuro de <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilmorfolinio		90.7	78.1	170,174,195
Bromuro de 1-etil-1-metilpirrolidinio		91.1	52.8	170,174,176,195
Bromuro de 1-(hidroxietyl)piridinio		83.4	56.6	176
Bromuro de 1-(2-hidroxietyl)-3-metilimidazol		71.4	51.3	176
Bromuro de 1-etil-1-metilpiperidinio		80.3	38.4	176
Bromuro de 1-etilpiridinio		91.1	55.8	176
Bromuro de 1-etl-3-metilimidazol		90.6	63.0	176

2.5 Referencias

1. Giacomelli, G. The Energy Problem. *arXiv:0901.3711 [physics]* (2009).
2. Bitner-Gregersen, E. M. *et al.* Climate change and safe design of ship structures. *Ocean Engineering* **149**, 226–237 (2018).
3. Anderson, T. R., Hawkins, E. & Jones, P. D. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour* **40**, 178–187 (2016).
4. Oktyabrskiy, V. P. A new opinion of the greenhouse effect. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics* **2**, 124–126 (2016).
5. Foundation, C.-12. El efecto invernadero. Available at: <https://www.ck12.org/na/el-efecto-invernadero-1/lesson/El-efecto-invernadero/>. (Accessed: 4th September 2018)
6. Liu, L. *et al.* Impacts of climate change and land use on the development of nutrient criteria. *Journal of Hydrology* **563**, 533–542 (2018).
7. Loehle, C. Disequilibrium and relaxation times for species responses to climate change. *Ecological Modelling* **384**, 23–29 (2018).
8. Dafermos, Y., Nikolaidi, M. & Galanis, G. Climate Change, Financial Stability and Monetary Policy. *Ecological Economics* **152**, 219–234 (2018).
9. Reis, J. & Ballinger, R. C. Creating a climate for learning-experiences of educating existing and future decision-makers about climate change. *Marine Policy* (2018). doi:10.1016/j.marpol.2018.07.007
10. Wang, L. *et al.* The impact of climate change on the wave climate in the Gulf of St. Lawrence. *Ocean Modelling* **128**, 87–101 (2018).
11. Perkins, K. M. *et al.* International perspectives on the pedagogy of climate change. *Journal of Cleaner Production* **200**, 1043–1052 (2018).
12. Fanzo, J., Davis, C., McLaren, R. & Choufani, J. The effect of climate change across food systems: Implications for nutrition outcomes. *Global Food Security* **18**, 12–19 (2018).
13. Gibb, D. *et al.* Process integration of thermal energy storage systems – Evaluation methodology and case studies. *Applied Energy* **230**, 750–760 (2018).
14. Zerrahn, A., Schill, W.-P. & Kemfert, C. On the economics of electrical storage for variable renewable energy sources. *European Economic Review* **108**, 259–279 (2018).
15. Benedek, J., Sebestyén, T.-T. & Bartók, B. Evaluation of renewable energy sources in peripheral areas and renewable energy-based rural development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **90**, 516–535 (2018).
16. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **334**, 928–935 (2011).
17. Del Pero, C. *et al.* Energy storage key performance indicators for building application. *Sustainable Cities and Society* **40**, 54–65 (2018).
18. Gőğüş, D. Y. A. Mechanical Energy Storage. *ENERGY STORAGE SYSTEMS* **9**

19. Burheim, O. S. Mechanical Energy Storage. in *Engineering Energy Storage* 29–46 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-12-814100-7.00003-1
20. Amirante, R., Cassone, E., Distaso, E. & Tamburrano, P. Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Conversion and Management* **132**, 372–387 (2017).
21. Harby, A. Mechanical energy storage. 26
22. Benato, A. & Stoppato, A. Pumped Thermal Electricity Storage: A technology overview. *Thermal Science and Engineering Progress* **6**, 301–315 (2018).
23. Rehman, S., Al-Hadhrami, L. M. & Alam, M. M. Pumped hydro energy storage system: A technological review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **44**, 586–598 (2015).
24. Mousavi G, S. M., Faraji, F., Majazi, A. & Al-Haddad, K. A comprehensive review of Flywheel Energy Storage System technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **67**, 477–490 (2017).
25. Arani, A. A. K., Karami, H., Gharehpetian, G. B. & Hejazi, M. S. A. Review of Flywheel Energy Storage Systems structures and applications in power systems and microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **69**, 9–18 (2017).
26. Alva, G., Lin, Y. & Fang, G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* **144**, 341–378 (2018).
27. Eslami, M. & Bahrami, M. A. Sensible and latent thermal energy storage with constructal fins. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 17681–17691 (2017).
28. Wu, S., Zhou, C., Doroodchi, E., Nellore, R. & Moghtaderi, B. A review on high-temperature thermochemical energy storage based on metal oxides redox cycle. *Energy Conversion and Management* **168**, 421–453 (2018).
29. Prieto, C., Cooper, P., Fernández, A. I. & Cabeza, L. F. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **60**, 909–929 (2016).
30. Wang, Y. & Chen, Z. Numerical simulation of thermochemical energy storage in kW-scale based on Mg/MgH₂. *Energy Procedia* **144**, 132–142 (2018).
31. Lin, X., Lei, Y. & Zhu, Y. A novel superconducting magnetic energy storage system design based on a three-level T-type converter and its energy-shaping control strategy. *Electric Power Systems Research* **162**, 64–73 (2018).
32. Hekmati, A. & Hekmati, R. Double pancake superconducting coil design for maximum magnetic energy storage in small scale SMES systems. *Cryogenics* **80**, 74–81 (2016).
33. Hirsch, J. E. On the reversibility of the Meissner effect and the angular momentum puzzle. *Annals of Physics* **373**, 230–244 (2016).
34. A. Shaqsi, K. Sopian, y A. Al-Hinai, «Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits», *Energy Rep.*, vol. 6, ago. 2020, doi: 10.1016/j.egy.2020.07.028.
35. Sørensen, B. & Spazzafumo, G. Fuel cells. in *Hydrogen and Fuel Cells* 107–220 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-08-100708-2.00003-5
36. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O. & Sedlářiková, M. Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage* **17**, 224–227 (2018).

37. Ramadhani, F., Hussain, M. A., Mokhlis, H. & Hajimolana, S. Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **76**, 460–484 (2017).
38. Sharaf, O. Z. & Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **32**, 810–853 (2014).
39. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition). 427
40. Yilmaz, A. E. & Ispirli, M. M. An Investigation on the Parameters that Affect the Performance of Hydrogen Fuel Cell. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* **195**, 2363–2369 (2015).
41. Bidault, F., Brett, D. J. L., Middleton, P. H., Abson, N. & Brandon, N. P. An improved cathode for alkaline fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 1783–1788 (2010).
42. Verhaert, I., Verhelst, S., Janssen, G., Mulder, G. & De Paepe, M. Water management in an alkaline fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 11011–11024 (2011).
43. Gülzow, E., Schulze, M. & Gerke, U. Bipolar concept for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources* **156**, 1–7 (2006).
44. Introduction to Capacitors, Capacitance and Charge. *Basic Electronics Tutorials* (2013).
45. Xie, J. *et al.* Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. *Journal of Power Sources* **401**, 213–223 (2018).
46. Tsai, C.-C. □ Two conductive plates separated by insulator □ Insulating material called dielectric □ Conductive plates can become charged with opposite charges. 19
47. Miller, J. R. Engineering electrochemical capacitor applications. *Journal of Power Sources* **326**, 726–735 (2016).
48. Miller, J. R. Perspective on electrochemical capacitor energy storage. *Applied Surface Science* (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.018
49. Horn, M., MacLeod, J., Liu, M., Webb, J. & Motta, N. Supercapacitors: A new source of power for electric cars? *Economic Analysis and Policy* (2018). doi:10.1016/j.eap.2018.08.003
50. Supercapacitor - Energy Education. Available at: <https://energyeducation.ca/encyclopedia/Supercapacitor>. (Accessed: 21st September 2018)
51. Girard, H.-L., Wang, H., d’Entremont, A. L. & Pilon, L. Enhancing Faradaic Charge Storage Contribution in Hybrid Pseudocapacitors. *Electrochimica Acta* **182**, 639–651 (2015).
52. Ketabi, S., Decker, B. & Lian, K. Proton conducting ionic liquid electrolytes for liquid and solid-state electrochemical pseudocapacitors. *Solid State Ionics* **298**, 73–79 (2016).
53. Quan, L. *et al.* Construction of hierarchical nickel cobalt selenide complex hollow spheres for pseudocapacitors with enhanced performance. *Electrochimica Acta* **281**, 109–116 (2018).
54. Lee, S.-H. & Kim, J.-M. Improved performances of hybrid supercapacitors using granule Li₄Ti₅O₁₂/activated carbon composite anode. *Materials Letters* **228**, 220–223 (2018).
55. Zhang, M., Makino, S., Mochizuki, D. & Sugimoto, W. High-performance hybrid supercapacitors enabled by protected lithium negative electrode and “water-in-salt” electrolyte. *Journal of Power Sources* **396**, 498–505 (2018).
56. Cultu, M. Batteries and Their Chemistry. *ENERGY STORAGE SYSTEMS* 9

57. Classification of Cells or Batteries. Available at: <https://depts.washington.edu/matseed/batteries/MSE/classification.html>. (Accessed: 25th September 2018)
58. *Handbook of batteries*. (McGraw-Hill, 2002).
59. Alkaline Batteries Construction Working of Alkaline Battery. Available at: <https://www.electrical4u.com/alkaline-batteries/>. (Accessed: 25th September 2018)
60. Esfahanian, V., Ansari, A. B. & Torabi, F. Simulation of lead-acid battery using model order reduction. *Journal of Power Sources* **279**, 294–305 (2015).
61. Jaiswal, A. & Chalasani, S. C. The role of carbon in the negative plate of the lead–acid battery. *Journal of Energy Storage* **1**, 15–21 (2015).
62. Rechargeable Car Battery Diagram. *wiring diagram services* • Available at: <http://wiringdiagramguide.services/rechargeable-car-battery-diagram.html>. (Accessed: 26th September 2018)
63. Křivík, P. & Vanýsek, P. Changes of temperature during pulse charging of lead acid battery cell in a flooded state. *Journal of Energy Storage* **14**, 364–371 (2017).
64. Huang, P.-H., Kuo, J.-K. & Huang, C.-Y. A new application of the UltraBattery to hybrid fuel cell vehicles: Novel UltraBattery on fuel cell vehicles for the hybrid system. *International Journal of Energy Research* **40**, 146–159 (2016).
65. Ansari, A. B., Esfahanian, V. & Torabi, F. Discharge, rest and charge simulation of lead-acid batteries using an efficient reduced order model based on proper orthogonal decomposition. *Applied Energy* **173**, 152–167 (2016).
66. Rand, D. A. J. & Moseley, P. T. Lead–acid battery fundamentals. in *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles* 97–132 (Elsevier, 2017). doi:10.1016/B978-0-444-63700-0.00003-9
67. Nazghelichi, T., Torabi, F. & Esfahanian, V. Prediction of temperature behavior of a lead–acid battery by means of Lewis number. *Electrochimica Acta* **275**, 192–199 (2018).
68. Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M. & Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **89**, 292–308 (2018).
69. Helmenstine, A. M. & Ph.D. The Reason Lithium Batteries Catch Fire and Explode. *ThoughtCo* Available at: <https://www.thoughtco.com/why-lithium-batteries-catch-fire-606814>. (Accessed: 27th September 2018)
70. Gaines, L. Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies* **17**, e00068 (2018).
71. Tesla Powerwall. Available at: <https://www.tesla.com/powerwall>. (Accessed: 27th September 2018)
72. Gao, J., Shi, S.-Q. & Li, H. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B* **25**, 018210 (2016).
73. Le, L. T. M. *et al.* Mixing ionic liquids and ethylene carbonate as safe electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Molecular Liquids* **271**, 769–777 (2018).
74. Zhao, Q. *et al.* Advances of ionic liquids-based methods for protein analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **108**, 239–246 (2018).

75. Liang, S. *et al.* Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics* **318**, 2–18 (2018).
76. Polymer Li-Ion battery Module, 3.7 V 2500mAh (9.25 Wh) - Prewired with PCB (IC). *BatterySpace.com/AA Portable Power Corp. Tel: 510-525-2328* Available at: <http://www.batteryspace.com/polymerli-ionbattery module37v2500mah925wh-prewiredwithpcbic.aspx>. (Accessed: 16th October 2018)
77. Assefi, M., Maroufi, S., Mayyas, M. & Sahajwalla, V. Recycling of Ni-Cd batteries by selective isolation and hydrothermal synthesis of porous NiO nanocuboid. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 4671–4675 (2018).
78. Ni-cd battery India | Nicd Battery | 1.2vNicd Battery. *GREENMAX BATTERY* Available at: <http://greenmaxbatteryindia.weebly.com/ni-cd-battery.html>. (Accessed: 18th October 2018)
79. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. A comparative review of electrical energy storage systems for better sustainability. 27 (2017).
80. Huang, Z. & Du, G. Nickel-based batteries for medium- and large-scale energy storage. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* 73–90 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00004-2
81. Shen, Y., Noréus, D. & Starborg, S. Increasing NiMH battery cycle life with oxygen. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 18626–18631 (2018).
82. Borthomieu, Y. & Thomas, N. Aerospace Applications. I. Satellites, Launchers, Aircraft. in *Industrial Applications of Batteries* 273–326 (Elsevier, 2007). doi:10.1016/B978-044452160-6/50006-1
83. Bertuol, D. A., Bernardes, A. M. & Tenório, J. A. S. Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing. *Journal of Power Sources* **160**, 1465–1470 (2006).
84. 16 x 2/3 AA 600 mAh NiMH Battery - Button Top. Available at: https://www.megabatteries.com/item_details2.asp?id=18338. (Accessed: 19th October 2018)
85. Innocenzi, V. *et al.* A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. *Journal of Power Sources* **362**, 202–218 (2017).
86. Liu, Y., Pan, H., Gao, M. & Wang, Q. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 4743–4755 (2011).
87. Zebra Battery Cell ~ green energy advisor. Available at: <http://greenenergyadvisor.blogspot.com/2017/05/zebra-battery-cell.html>. (Accessed: 25th October 2018).
88. Vanzyl, A. Review of the zebra battery system development. *Solid State Ionics* **86–88**, 883–889 (1996).
89. Dustmann, C.-H. Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources* **127**, 85–92 (2004).
90. Sudworth, J. The sodium/nickel chloride (ZEBRA) battery. *Journal of Power Sources* **100**, 149–163 (2001).
91. Bohm, H. & Beyermann, G. ZEBRA batteries, enhanced power by doping. 5 (1999).
92. O'Sullivan, T. M., Bingham, C. M. & Clark, R. E. Zebra battery technologies for all electric smart car. in *International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2006. SPEEDAM 2006*. 243 (IEEE, 2006). doi:10.1109/SPEEDAM.2006.1649778

93. Kumar, D., Kuhar, S. B. & Kanchan, D. K. Room temperature sodium-sulfur batteries as emerging energy source. *Journal of Energy Storage* **18**, 133–148 (2018).
94. Wen, Z. *et al.* Research on sodium sulfur battery for energy storage. *Solid State Ionics* **179**, 1697–1701 (2008).
95. Kumar, D., Rajouria, S. K., Kuhar, S. B. & Kanchan, D. K. Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solid State Ionics* **312**, 8–16 (2017).
96. First Look: Energizer Zinc Air Prismatic Battery. *Legit Reviews* (2009). Available at: http://www.legitreviews.com/first-look-energizer-zinc-air-prismatic-battery_887. (Accessed: 26th October 2018)
97. Van der Ven, A., Puchala, B. & Nagase, T. Ti- and Zr-based metal-air batteries. *Journal of Power Sources* **242**, 400–404 (2013).
98. Zhang, X., Wang, X.-G., Xie, Z. & Zhou, Z. Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries. *Green Energy & Environment* **1**, 4–17 (2016).
99. Kraysberg, A. & Ein-Eli, Y. The impact of nano-scaled materials on advanced metal–air battery systems. *Nano Energy* **2**, 468–480 (2013).
100. Gilligan, G. E. & Qu, D. Zinc-air and other types of metal-air batteries. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* 441–461 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00012-1
101. Cheng, F. & Chen, J. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2172–2192 (2012).
102. Karamanev, D. *et al.* Biological conversion of hydrogen to electricity for energy storage. *Energy* **129**, 237–245 (2017).
103. Nikolaidis, P. & Poullikkas, A. Cost metrics of electrical energy storage technologies in potential power system operations. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **25**, 43–59 (2018).
104. Xu, Q. *et al.* Evaluation of redox flow batteries goes beyond round-trip efficiency: A technical review. *Journal of Energy Storage* **16**, 108–115 (2018).
105. Ponce de León, C., Frías-Ferrer, A., González-García, J., Szánto, D. A. & Walsh, F. C. Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources* **160**, 716–732 (2006).
106. Redox Flow Battery | Products | Sumitomo Electric Industries, Ltd. Available at: <https://global-sei.com/products/redox/>. (Accessed: 29th October 2018)
107. Redox Flow Batteries 2018-2028: Markets, Trends, Applications. *IDTechEx* (2018). Available at: <https://www.idtechex.com/research/reports/redox-flow-batteries-2018-2028-markets-trends-applications-000605.asp>. (Accessed: 29th October 2018)
108. Alotto, P., Guarnieri, M. & Moro, F. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **29**, 325–335 (2014).
109. Arenas, L. F., Ponce de León, C. & Walsh, F. C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage* **11**, 119–153 (2017).

110. Leung, P. *et al.* Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances* **2**, 10125 (2012).
111. Zhou, X. L., Zhao, T. S., An, L., Zeng, Y. K. & Wei, L. Critical transport issues for improving the performance of aqueous redox flow batteries. *Journal of Power Sources* **339**, 1–12 (2017).
112. Tanaka, H. *et al.* Visualization of flow patterns in a cell of redox flow battery by infrared thermography. *Journal of Energy Storage* **19**, 67–72 (2018).
113. Redox Flow Batteries | Energy Storage Association. Available at: <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/redox-flow-batteries>. (Accessed: 29th October 2018)
114. Qiao, L. *et al.* Advanced porous membranes with slit-like selective layer for flow battery. *Nano Energy* **54**, 73–81 (2018).
115. Holland-Cunz, M. V., Friedl, J. & Stimming, U. Anion effects on the redox kinetics of positive electrolyte of the all-vanadium redox flow battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **819**, 306–311 (2018).
116. Krishna, M., Fraser, E. J., Wills, R. G. A. & Walsh, F. C. Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review. *Journal of Energy Storage* **15**, 69–90 (2018).
117. Leung, P. K. *et al.* Membrane-less hybrid flow battery based on low-cost elements. *Journal of Power Sources* **341**, 36–45 (2017).
118. Pan, F. & Wang, Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules* **20**, 20499–20517 (2015).
119. Bamgbopa, M. O., Almheiri, S. & Sun, H. Prospects of recently developed membraneless cell designs for redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **70**, 506–518 (2017).
120. Reynard, D., Dennison, C. R., Battistel, A. & Girault, H. H. Efficiency improvement of an all-vanadium redox flow battery by harvesting low-grade heat. *Journal of Power Sources* **390**, 30–37 (2018).
121. Rychcik, M. & Skyllas-Kazacos, M. Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **22**, 59–67 (1988).
122. Badrinarayanan, R., Tseng, K. J., Soong, B. H. & Wei, Z. Modelling and control of vanadium redox flow battery for profile based charging applications. *Energy* **141**, 1479–1488 (2017).
123. Park, D.-J., Jeon, K.-S., Ryu, C.-H. & Hwang, G.-J. Performance of the all-vanadium redox flow battery stack. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **45**, 387–390 (2017).
124. John, J. S. UniEnergy Brings Next-Gen Vanadium Flow Battery to Commercial Scale. (2014). Available at: <https://www.greentechmedia.com/articles/read/unienergy-brings-next-gen-vanadium-flow-battery-to-commercial-scale>. (Accessed: 7th November 2018).
125. Choi, C. *et al.* A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **69**, 263–274 (2017).
126. Cao, L., Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C. & Noack, J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry* **27**, 1269–1291 (2018).

127. Liu, T., Li, X., Zhang, H. & Chen, J. Progress on the electrode materials towards vanadium flow batteries (VFBs) with improved power density. *Journal of Energy Chemistry* **27**, 1292–1303 (2018).
128. Kim, D. K., Yoon, S. J., Lee, J. & Kim, S. Parametric study and flow rate optimization of all-vanadium redox flow batteries. *Applied Energy* **228**, 891–901 (2018).
129. Zhang, C., Wei, Y.-L., Cao, P.-F. & Lin, M.-C. Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **82**, 3091–3106 (2018).
130. Al-Yasiri, M. & Park, J. A novel cell design of vanadium redox flow batteries for enhancing energy and power performance. *Applied Energy* **222**, 530–539 (2018).
131. Ding, C., Zhang, H., Li, X., Liu, T. & Xing, F. Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 1281–1294 (2013).
132. Electric Vehicles. *VSUN Energy*
133. Cunha, Á. *et al.* Assessment of the use of vanadium redox flow batteries for energy storage and fast charging of electric vehicles in gas stations. *Energy* **115**, 1478–1494 (2016).
134. Skyllas-Kazacos, M. Vanadium/polyhalide redox flow battery. (2008).
135. Skyllas-Kazacos, M. Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. *Journal of Power Sources* **124**, 299–302 (2003).
136. Shigematsu, T. Redox Flow Battery for Energy Storage. 10
137. Bartolozzi, M. Development of redox flow batteries. A historical bibliography. *Journal of Power Sources* **27**, 219–234 (1989).
138. EnerVault.
139. Zeng, Y. K., Zhao, T. S., An, L., Zhou, X. L. & Wei, L. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage. *Journal of Power Sources* **300**, 438–443 (2015).
140. Zeng, Y. K., Zhou, X. L., Zeng, L., Yan, X. H. & Zhao, T. S. Performance enhancement of iron-chromium redox flow batteries by employing interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources* **327**, 258–264 (2016).
142. Zeng, Y. K., Zhao, T. S., Zhou, X. L., Zou, J. & Ren, Y. X. A hydrogen-ferric ion rebalance cell operating at low hydrogen concentrations for capacity restoration of iron-chromium redox flow batteries. *Journal of Power Sources* **352**, 77–82 (2017).
142. Assink, R. A. Fouling mechanism of separator membranes for the iron/chromium redox battery. *Journal of Membrane Science* **17**, 205–217 (1984).
143. Zhang, H. Chapter 9 - Polysulfide-bromine flow batteries (PBBs) for medium- and large-scale energy storage. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* (eds. Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M. & Lim, T. M.) 317–327 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00009-1
144. Chalamala, B. R. *et al.* Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective. *Proceedings of the IEEE* **102**, 976–999 (2014).

145. Zhou, H., Zhang, H., Zhao, P. & Yi, B. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery. *Electrochimica Acta* **51**, 6304–6312 (2006).
146. Research gets closer to producing revolutionary battery to power renewable energy industry. Available at: <https://phys.org/news/2018-03-closer-revolutionary-battery-power-renewable.html>. (Accessed: 20th November 2018)
147. Hugo, Y. A., Kout, W., Sikkema, F., Borneman, Z. & Nijmeijer, K. Performance mapping of cation exchange membranes for hydrogen-bromine flow batteries for energy storage. *Journal of Membrane Science* **566**, 406–414 (2018).
148. Schuetz, G. H. Hydrogen producing cycles using electricity and heat-hydrogen halide cycles: Electrolysis of HBr. *International Journal of Hydrogen Energy* **1**, 379–388 (1977).
149. Schuetz, G. H. & Fiebelmann, P. J. Electrolysis of hydrobromic acid. *International Journal of Hydrogen Energy* **5**, 305–316 (1980).
150. Oh, K., Weber, A. Z. & Ju, H. Study of bromine species crossover in H₂/Br₂ redox flow batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 3753–3766 (2017).
151. Cho, K. T. *et al.* High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage. *Journal of The Electrochemical Society* **159**, A1806–A1815 (2012).
152. Xie, Z. *et al.* Chemically reduced graphene oxide paper as positive electrode for advanced Zn/Ce redox flow battery. *Materials Chemistry and Physics* **220**, 208–215 (2018).
153. Leung, P. K., Ponce-de-León, C., Low, C. T. J., Shah, A. A. & Walsh, F. C. Characterization of a zinc–cerium flow battery. *Journal of Power Sources* **196**, 5174–5185 (2011).
154. Nikiforidis, G., Berlouis, L., Hall, D. & Hodgson, D. Impact of electrolyte composition on the performance of the zinc–cerium redox flow battery system. *Journal of Power Sources* **243**, 691–698 (2013).
155. Power Storage Options with Batteries: Tried, True & New. *Green Energy Times* (2015). Available at: <http://www.greenenergytimes.org/2015/02/15/power-power-storage-options/>. (Accessed: 20th November 2018)
156. Leung, P. K., Ponce de Leon, C. & Walsh, F. C. The influence of operational parameters on the performance of an undivided zinc–cerium flow battery. *Electrochimica Acta* **80**, 7–14 (2012).
157. Li, X., Ponce de León, C., Walsh, F. C., Wills, R. G. A. & Pletcher, D. Chapter 8 - Zinc-based flow batteries for medium- and large-scale energy storage. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* (eds. Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M. & Lim, T. M.) 293–315 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00008-X
158. Zhang, C. P. *et al.* The performance of a soluble lead-acid flow battery and its comparison to a static lead-acid battery. *Energy Conversion and Management* **52**, 3391–3398 (2011).
159. Krishna, M., Wallis, L. P. J., Wills, R. G. A., Hall, D. & Shah, A. A. Measurement of key electrolyte properties for improved performance of the soluble lead flow battery. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 18491–18498 (2017).

160. Lin, Y.-T., Tan, H.-L., Lee, C.-Y. & Chen, H.-Y. Stabilizing the electrodeposit-electrolyte interphase in soluble lead flow batteries with ethanoate additive. *Electrochimica Acta* **263**, 60–67 (2018).
161. Collins, J. *et al.* A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part IX: Electrode and electrolyte conditioning with hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources* **195**, 2975–2978 (2010).
162. Pletcher, D. *et al.* A novel flow battery—A lead-acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). *Journal of Power Sources* **180**, 621–629 (2008).
163. Chen, H., Cong, G. & Lu, Y.-C. Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes. *Journal of Energy Chemistry* **27**, 1304–1325 (2018).
164. Stone, M. Harvard's Organic Flow Battery Under Development in Europe. (2015). Available at: <https://www.greentechmedia.com/articles/read/harvards-organic-flow-battery-under-development-in-europe>. (Accessed: 21st November 2018)
165. Leung, P. *et al.* Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources* **360**, 243–283 (2017).
166. Hagemann, T. *et al.* An aqueous all-organic redox-flow battery employing a (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl-containing polymer as catholyte and dimethyl viologen dichloride as anolyte. *Journal of Power Sources* **378**, 546–554 (2018).
167. Xing, X., Huo, Y., Wang, X., Zhao, Y. & Li, Y. A benzophenone-based anolyte for high energy density all-organic redox flow battery. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 17488–17494 (2017).
168. Arenas, L. F., Ponce de León, C. & Walsh, F. C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *Journal of Energy Storage* **11**, 119–153 (2017).
169. Energy storage systems. *Redflow* <https://redflow.com/products/>.
170. *Handbook of batteries*. (McGraw-Hill, 2002).
171. Vanýsek, P. & Novák, V. Redox flow batteries as the means for energy storage. *Journal of Energy Storage* **13**, 435–441 (2017).
172. Li, X., Ponce de León, C., Walsh, F. C., Wills, R. G. A. & Pletcher, D. Chapter 8 - Zinc-based flow batteries for medium- and large-scale energy storage. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* (eds. Menictas, C., Skyllas-Kazacos, M. & Lim, T. M.) 293–315 (Woodhead Publishing, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-013-2.00008-X.
173. Wu, M. C., Zhao, T. S., Wei, L., Jiang, H. R. & Zhang, R. H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries. *Journal of Power Sources* **384**, 232–239 (2018).
174. Rajarathnam, G. P. & Vassallo, A. M. *The Zinc/Bromine Flow Battery*. (Springer Singapore, 2016). doi:10.1007/978-981-287-646-1.
175. Research. *ENERGY STORAGE ICL* <http://energystorageicl.com/research/>.
176. Schneider, M. *et al.* The influence of novel bromine sequestration agents on zinc/bromine flow battery performance. *RSC Adv.* **6**, 110548–110556 (2016).

177. Zhang, L., Zhang, H., Lai, Q., Li, X. & Cheng, Y. Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density. *Journal of Power Sources* **227**, 41–47 (2013).
178. Jarnut, M., Wermiński, S. & Waśkowicz, B. Comparative analysis of selected energy storage technologies for prosumer-owned microgrids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **74**, 925–937 (2017).
179. Jiang, H. R., Wu, M. C., Ren, Y. X., Shyy, W. & Zhao, T. S. Towards a uniform distribution of zinc in the negative electrode for zinc bromine flow batteries. *Applied Energy* **213**, 366–374 (2018).
180. Yang, H. S., Park, J. H., Ra, H. W., Jin, C.-S. & Yang, J. H. Critical rate of electrolyte circulation for preventing zinc dendrite formation in a zinc–bromine redox flow battery. *Journal of Power Sources* **325**, 446–452 (2016).
181. Yang, J. H., Yang, H. S., Ra, H. W., Shim, J. & Jeon, J.-D. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability. *Journal of Power Sources* **275**, 294–297 (2015).
182. \$8 Million Capital Raising and Schneider Agreement for RedFlow. [https://www.ecoinvestor.com.au/Articles/\\$8-Million-Capital-Raising-and-Schneider-Agreement-for-RedFlow.htm](https://www.ecoinvestor.com.au/Articles/$8-Million-Capital-Raising-and-Schneider-Agreement-for-RedFlow.htm).
183. Suresh, S. & Ragupathy, P. Investigation of Graphite and SWCNT Composite Electrode for Zinc-Bromine Redox Flow Batteries. *Materials Today: Proceedings* **5**, 23362–23368 (2018).
184. Wu, M. C. *et al.* N-doped graphene nanoplatelets as a highly active catalyst for Br₂/Br⁻ redox reactions in zinc-bromine flow batteries. *Electrochimica Acta* **318**, 69–75 (2019).
185. Lai, Q., Zhang, H., Li, X., Zhang, L. & Cheng, Y. A novel single flow zinc–bromine battery with improved energy density. *Journal of Power Sources* **235**, 1–4 (2013).
186. Nafion™ Membranes. <https://www.fuelcellstore.com/membranes/nafion>.
187. Kim, R. *et al.* Ultrathin Nafion-filled porous membrane for zinc/bromine redox flow batteries. *Sci Rep* **7**, 1–8 (2017).
188. Mobilizing a Global Energy Storage Fleet of Zinc Bromide Flow Batteries - National Instruments. <http://www.ni.com/en-us/innovations/case-studies/19/mobilizing-a-global-energy-storage-fleet-of-zinc-bromide-flow-batteries.html>.
189. Akinyele, D., Belikov, J. & Levron, Y. Battery Storage Technologies for Electrical Applications: Impact in Stand-Alone Photovoltaic Systems. *Energies* **10**, 1760 (2017).
190. Rajarathnam, G. P., Montoya, A. & Vassallo, A. M. The influence of a chloride-based supporting electrolyte on electrodeposited zinc in zinc/bromine flow batteries. *Electrochimica Acta* **292**, 903–913 (2018).
191. Wu, M. C., Zhao, T. S., Jiang, H. R., Zeng, Y. K. & Ren, Y. X. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode. *Journal of Power Sources* **355**, 62–68 (2017).
192. Suresh, S., Ulaganathan, M., Venkatesan, N., Periasamy, P. & Ragupathy, P. High performance zinc-bromine redox flow batteries: Role of various carbon felts and cell configurations. *Journal of Energy Storage* **20**, 134–139 (2018).

193. Jeon, J.-D., Yang, H. S., Shim, J., Kim, H. S. & Yang, J. H. Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance. *Electrochimica Acta* **127**, 397–402 (2014).
194. Kim, M., Yun, D. & Jeon, J. Effect of a bromine complex agent on electrochemical performances of zinc electrodeposition and electrodisolution in Zinc–Bromide flow battery. *Journal of Power Sources* **438**, 227020 (2019).
195. Cathro, K. J., Cedzynska, K., Constable, D. C. & Hoobin, P. M. Selection of quaternary ammonium bromides for use in zinc/bromine cells. *J. Power Sources* **18**, 349–370 (1986).

Capítulo 4: Resultados y discusión

En este capítulo de la tesis doctoral se recogen los resultados obtenidos en los desarrollos de los diferentes agentes complejantes de bromo, así como en la caracterización de los mismos, la preparación del electrolito, su caracterización fisicoquímica y electroquímica y el análisis post-ciclado. Para facilitar la exposición, discusión y evaluación de los resultados, el capítulo se ha dividido en dos secciones.

La primera sección recoge el estudio de los BCA basados en bromuro de N-metil-N-propilmorfolinio (MPM-Br) y la comparación de resultados entre MPM-Br y su análogo, bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio (MEM-Br). Los resultados de este estudio han sido publicados en una revista internacional indexada de calidad contratada y con acceso abierto, *International Journal of Molecular Sciences* (editorial MDPI). El artículo está publicado en el volumen 22 del año 2021, con n° de página 9288 y código DOI [10.3390/ijms22179288](https://doi.org/10.3390/ijms22179288) (figura 129). Entre los indicios de calidad cabe destacar que esta revista está indexada en *Journal Citation Report* (JCR), contando con un índice de impacto de 6.208 para el año de publicación (2021). Ocupa en su categoría la posición 69 de 296, clasificándose por tanto en primer tercil y primer cuartil. Esta primera sección, aun estando publicada en inglés, se ha traducido a idioma castellano para facilitar su lectura e integración con el resto de capítulos de la memoria doctoral.

En la segunda sección se aborda un estudio innovador sobre agentes complejantes de bromo alternativos, basados en moléculas de naturaleza diferente a las estudiadas en la primera sección. Los resultados recogidos en esta sección se encuentran pendientes de publicación, en estado de revisión.

4.1 Mejora del rendimiento de la batería de flujo Zinc-Bromo utilizando bromuro de N-metil-N-propilmorfolinio como agente complejante de bromo.

4.1.1 Resumen

Las baterías de flujo redox (RFB) son una de las más interesantes tecnologías en el campo del almacenamiento energético, debido a que son capaces de desacoplar la energía y la capacidad. Las baterías de flujo Zinc-Bromo (ZBFB) son un tipo de baterías de flujo redox híbridas en las que la capacidad depende del área efectiva del electrodo (ánodo), donde se deposita Zinc metálico formado durante el proceso de carga. En el electrodo positivo (cátodo) se forma bromo gaseoso, por lo que el uso de agentes complejantes de bromo (BCA) es de vital importancia en este tipo de baterías. Los BCA son aminas cuaternarias capaces de complejarse con el bromo líquido y generar una fase orgánica, inmisible con el electrolito acuoso. Uno de los BCA más utilizados en las ZBFB es el bromuro de 4-metiletilmorfolinio (MEM-Br). En este trabajo, se ha estudiado y sintetizado el bromuro de 4-metilpropilmorfolinio (MPM-Br), como amina cuaternaria alternativa. Este nuevo compuesto se ha integrado en el electrolito como BCA y se ha probado su efectividad haciendo 200 ciclos de carga y descarga en una ZBFB. Los resultados obtenidos han sido comparados con los obtenidos utilizando MEM-Br como BCA. En el electrolito con MPM-Br como BCA, se ha observado una mayor resistencia en el voltaje y mayor eficiencia energética, siendo una prometedora alternativa al MEM-Br.

4.1.2 Introducción

Debido a la gran demanda en el campo de las energías renovables, se han desarrollado nuevos sistemas de almacenamiento de energía para ayudar a equilibrar la generación de estas fuentes intermitentes. La batería de Li-ion ha sido una de las tecnologías con mayor impulso y demanda en el mercado, despertando un enorme interés en el desarrollo de materiales funcionales avanzados¹⁻³. Dado el alto costo de los materiales a base de litio y su disponibilidad limitada, el estudio de otras tecnologías alternativas es necesario debido al perpetuo aumento de la demanda de baterías recargables más seguras, como las baterías de post-litio⁴ o las de flujo redox. La batería de flujo de zinc-bromo (ZBFB) es una tecnología prometedora, debido a su bajo costo y alta densidad de energía⁵. Una ZBFB (Figura 1) es una batería híbrida de flujo redox, en la que gran parte de la energía se almacena en forma de zinc metálico, depositado en el ánodo. Por lo tanto, la capacidad total de almacenamiento de energía de este sistema depende del tamaño de la batería (área efectiva del electrodo) y del tamaño de los tanques de almacenamiento de electrolitos. Por este motivo, capacidad y potencia no están totalmente

desacopladas en este tipo de baterías⁶. El concepto de estas baterías apareció por primera vez hace más de 100 años, aunque no fue hasta 1970 cuando Exxon y Gould realizaron las primeras propuestas prácticas. Los sistemas operativos híbridos de zinc-bromo pueden tener una capacidad de energía de 50 a 400 kWh y pueden suministrar energía de 2 a 10 horas con una eficiencia energética del 70 % o más, mientras que su densidad de energía es de 65 a 75 Wh/kg⁷⁻⁸.

El electrolito de estas baterías se basa en bromuro de zinc y, al bombear este electrolito a través de las celdas, se producen las reacciones de oxidación y reducción que permiten que la batería se cargue o descargue en la superficie de los electrodos en contacto con el líquido. Durante el proceso de carga, el electrolito se bombea a la celda, donde se forma gas bromo en la región catódica por oxidación del bromuro, mientras que en la región anódica, el Zn^{2+} se reduce a zinc metálico y se deposita en la superficie del electrodo, como se muestra en la figura 130⁹⁻¹¹.

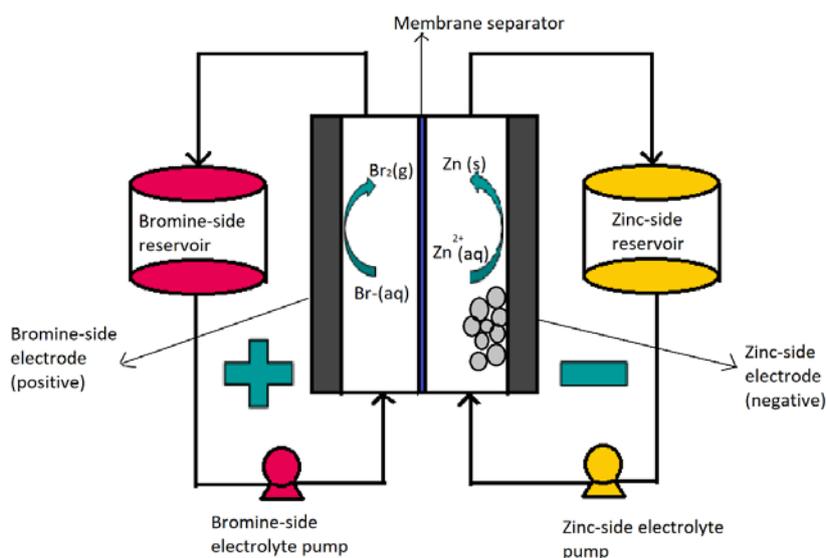


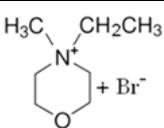
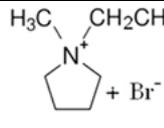
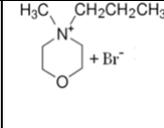
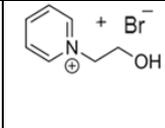
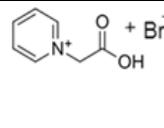
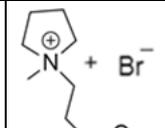
Figura 129. Esquema de una batería de flujo Zn/Br.

El bromo tiene una solubilidad limitada en el agua, por lo que se añade al electrolito un agente complejante de bromo (BCA) o una amina cuaternaria, para capturar el bromo formado durante el proceso de carga y evitar su vaporización (punto de ebullición del bromo = 58 °C). A medida que se forma el complejo Br-BCA, se genera un líquido inmiscible de alta densidad que se hunde hasta el fondo del tanque del electrolito positivo (catolito). Durante el proceso de descarga, el líquido inmiscible debe mezclarse con el resto del catolito para transportar y liberar las moléculas de bromo en la superficie del electrodo positivo. Además, el zinc metálico previamente formado en el ánodo se oxida a iones Zn^{2+} , y se disuelve en el anolito (electrolito negativo), liberando dos electrones que son transportados por el circuito externo. Los

electrones regresan al cátodo y reducen las moléculas de bromo a iones bromuro, que son solubles en el catolito. El proceso químico utilizado para generar la corriente eléctrica aumenta la concentración de iones de zinc y bromuro en ambos electrolitos¹².

En las baterías ZBFB, la corrosión y toxicidad que se produce por el bromo libre son los principales problemas a solucionar. Para mitigar estos problemas, es esencial utilizar un BCA capaz de crear una fase líquida orgánica en el electrolito acuoso atrapando el bromo libre formado durante la etapa de carga (tabla 23)¹³. Uno de los requisitos más importantes es optimizar la cinética del mecanismo de complejación entre el BCA y el bromo libre. Si esto ocurre con demasiada lentitud, el bromo libre que se forma en la superficie del electrodo puede escaparse de la celda o difundirse al otro electrodo de la celda, provocando una autodescarga completa. En consecuencia, no se produciría la reacción inversa, en la que el bromo se reduce a bromuro, evitando la descarga de la batería. La fase líquida orgánica, formada por el bromo libre y el BCA, permanece en el fondo del depósito de electrolito, inmisible en la fase líquida acuosa¹⁴.

Tabla 23. Condiciones de síntesis de los BCA más utilizados.

	Bromuro de <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilmorfolinio	Bromuro de 1-etil-1-metilpirrolidinio	Bromuro de <i>N</i> -propil- <i>N</i> -metilmorfolinio	Bromuro de 1-(hidroxietil)piridinio	Bromuro de 1-(2-carboximetil)-1-metilmorfolinio	Bromuro de 1-(2-carboximetil)-1-metilpirrolidina
Estructura						
Precusores	4-metilmorfolina, bromoetano, acetonitrilo	<i>N</i> -metilpirrolidina, bromoetano, acetonitrilo	4-metilmorfolina, bromopropano, acetonitrilo	Piridina, ácido 2-bromoacético, acetato de etilo	4-metilmorfolina, ácido 3-cloropropanóico	<i>N</i> -metilpirrolidina, ácido 3-cloropropanóico
Condiciones de Síntesis						
Tª (°C)	65	TA	65	TA	TA	TA
Tiempo	5 h	24 h	5 h	4 h	4 h	4 h
Reflujo	Si	No	Si	Si	No	No
Atmósf.	N ₂	No	N ₂	No	No	No
Secado en Vacío	Si	Si	Si	No	Si	Si
Concent. [C]	1-3 M	1-3 M	1-3 M	1-3 M	1-3 M	1-3 M
Referencia	15,16	5,17	15	5,18	5,18	5,18

Así, diferentes aminas cuaternarias han sido utilizadas como BCA en baterías comerciales, particularmente el bromuro de metiletilmorfolinio (MEM-Br), el bromuro de metiletilpirrolidinio (MEP-Br), o sus mezclas^{5,13,19-21}. También se han examinado compuestos de amonio cuaternario adicionales que capturan el bromo electrogenerado

pero lo retienen en la fase acuosa. Scheneider et al. investigó cinco candidatos a BCA alternativos (bromuro de 1-etil-1-metilpiperidinio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)-piridinio, bromuro de 1-etilpiridinio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio y bromuro de 1-(2-hidroxietil)-3- bromuro de metilimidazolio), demostrando una mejora en el rendimiento electroquímico en comparación con el BCA convencional (MEM-Br)¹². Bryan et al. analizaron tres compuestos (1-(carboximetil) piridinio, 1-(2-carboximetil)-1-metilmorfolinio y 1-(2-carboximetil)-1-metilpirrolidinio), y todos se utilizaron con éxito para reducir el volumen de la fase inmiscible formada tras la formación de complejos con el polibromuro¹⁸.

El uso de un agente complejante adecuado es de gran importancia en el diseño de este tipo de baterías, ya que es parte fundamental para su correcto funcionamiento. En este trabajo, investigamos las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de un nuevo BCA, a saber, el bromuro de N-metil-N-propilmorfolinio (MPM-Br). El agente complejante se preparó mediante una reacción de sustitución nucleófila de segundo orden, en la que la 4-metilmorfolina es la molécula base, el 1-bromopropano actúa como aducto y el disolvente es el acetonitrilo (en la figura 131 se muestra un esquema de reacción). Las propiedades fisicoquímicas se obtuvieron en función de la composición, estructura, peso molecular y respuesta térmica, y las propiedades electroquímicas se obtuvieron a partir de una ZBFB diseñada por Jofemar S.A. El complejante MPM-Br preparado aquí mediante un proceso simple y rápido, demuestra un mejor desempeño en la batería de flujo redox, en comparación con el agente complejante MEM-Br convencional.

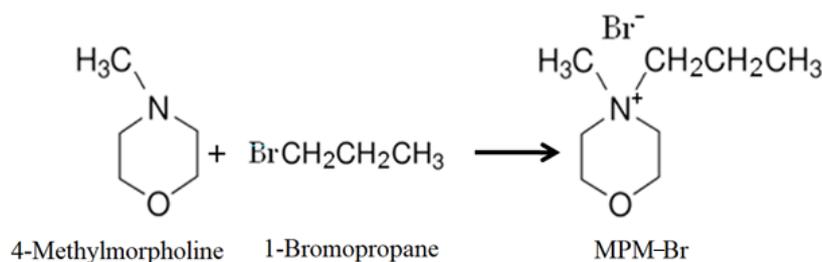


Figura 130. Reacción de sustitución nucleófila de Segundo orden (SN₂) utilizada para la formación de la sal MPM-Br.

4.1.3 Materiales y métodos

4.1.3.1 Preparación del Electrolito

Para la síntesis del agente complejante, la temperatura de reacción se ajustó a 70 °C; como los puntos de ebullición del bromopropano y el acetonitrilo están próximos a esta temperatura, fue necesario utilizar un condensador para refluir los vapores. Como el bromopropano y el oxígeno pueden formar una mezcla explosiva, se introdujo un flujo de nitrógeno (50 ml/min) en el recipiente de reacción para desplazar la atmósfera de oxígeno.

Se dejó reaccionar la mezcla durante 5 h a la temperatura de reacción, luego de lo cual se dejó enfriar el sistema de forma natural a temperatura ambiente. Seguidamente fue necesaria una etapa de cristalización entre 2 y 120 h para obtener la sal. Para purificar el producto, se utilizó un sistema de rotavapor a 70 °C en vacío. Los componentes que no reaccionaron y el disolvente restante se extrajeron en este paso. El aducto se añadió en un exceso de 14 a 60%. El volumen de disolvente fue de 100 ml, excepto en dos casos en los que no se agregó disolvente o se agregó la mitad de esta cantidad. Posteriormente se introdujeron dos variaciones adicionales a la reacción. Primero, se utilizó acetona en lugar de acetonitrilo como disolvente, en cuyo caso la temperatura se fijó a 50 °C, teniendo en cuenta el punto de ebullición más bajo de la acetona. La segunda variación consistió en llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente en lugar de 70 °C; en este caso, no fue necesario utilizar el condensador ni el flujo de nitrógeno. Para esta síntesis se adquirió 4-metilmorfolina (98%), 1-bromopropano (99%) y acetonitrilo (99%) de Alpha Chemika (Mumbai, India), y acetona (99,5%) de Panreac (Castellar del Vallès, España). También se sintetizó y caracterizó el bromuro de N-metil-N-etilmorfolinio (MEM-Br), a modo de comparación.

Podría decirse que el electrolito es el componente más importante de las baterías de flujo. A diferencia de las baterías tradicionales, en estos sistemas el electrolito es un componente activo, es decir, el componente que sufre las reacciones redox. En este estudio, el electrolito se formuló con reactivos de grado comercial (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.), con la excepción del agente complejante que se sintetizó internamente. Los componentes del electrolito y sus concentraciones fueron ZnBr_2 (2 M, 98 %) como sal activa, ZnCl_2 (1 M, 98 %) como fuente adicional de Zn^{2+} , KCl (2 M, 99 %) como potenciador de la conductividad, KOH (0,05 M, 85%) como corrector de pH y MPM-Br (1 M) como BCA. Todos los componentes se añadieron paso a paso, ya que la mezcla es exotérmica, en agua destilada bajo agitación continua (*figura 132*).

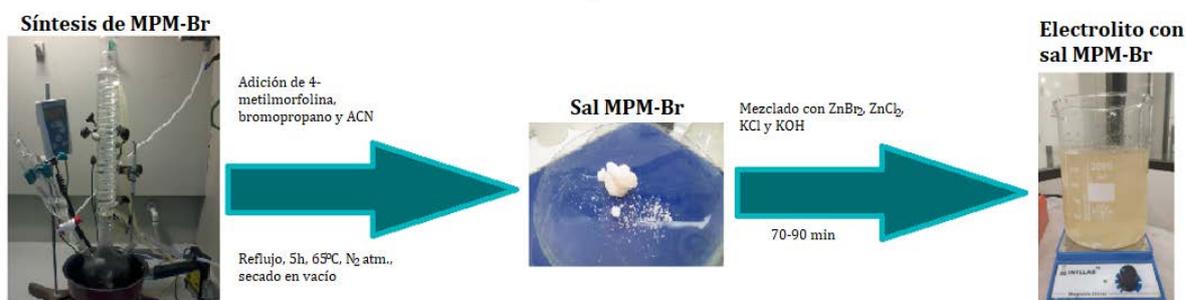


Figura 131. Esquema de preparación de electrolitos con MPM-Br como BCA.

4.1.3.2 Caracterización del Electrolito

Para la caracterización del agente complejante, se estudiaron la estructura, el peso molecular, las propiedades térmicas y la pureza utilizando diversas técnicas. Se utilizó espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para identificar grupos funcionales en la sal; las muestras se analizaron en el rango de 3800–800 cm^{-1} utilizando un instrumento Cary 360 (Agilent). Se utilizó resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-NMR}$) para identificar la estructura de MPM-Br, empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO) como disolvente en un espectrómetro Bruker Avance III WB operado a 600 MHz. Se utilizó cromatografía líquida de alta resolución acoplada con espectrometría de masas (HPLC-MS) para encontrar el peso molecular de la sal sintetizada. Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para dilucidar las características térmicas, incluido el punto de fusión y la temperatura de descomposición, y se realizaron utilizando un Mettler Toledo TGA/DSC-1, en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 0,3 °. C/min.

Una vez sintetizada la sal de MPM-Br, las sales más puras obtenidas se utilizaron para la formulación del electrolito, como se mencionó anteriormente. Se utilizaron varias técnicas de caracterización para calcular las propiedades fisicoquímicas de los electrolitos preparados y, también, para caracterizar completamente la sal de MPM-Br sintetizada. Las propiedades del electrolito medidas fueron pH y conductividad, utilizando un pH-metro (DAGATRON AG217); viscosidad, utilizando un viscosímetro Cannon-Fenske. La caracterización posterior al ciclo se realizó en electrolitos formulados con MPM-Br y MEM-Br, con el fin de arrojar luz sobre las diferencias en el rendimiento electroquímico. Se utilizaron $^1\text{H-NMR}$ y titulación yodométrica para caracterizar la integridad del agente complejante y la cantidad de bromo libre, respectivamente.

4.1.3.3 Caracterización Electroquímica

Para testar el comportamiento del agente complejante MPM-Br en un entorno realista, se realizaron ciclos de carga y descarga en un ZBFB.

- Diseño y Montaje de la Celda Prototipo

Para testar el agente complejante en un entorno real se diseñó una ZBFB. Se llevaron a cabo varios estudios para obtener el diseño óptimo de la celda, utilizando el software de simulación y diseño *Ansys*²². Idealmente, había un flujo homogéneo, es decir, sin áreas donde el electrolito permanece estancado, sin formación de remolinos y con una velocidad de flujo constante.

Para el montaje de la celda, una vez decidido el diseño, se utilizaron los siguientes componentes: electrodos compuestos (mezcla de grafito y polímero aglomerante),

membrana separadora (separador monocapa microporoso de polipropileno, 25 μm , Celgard 3401), juntas, colectores de corriente y placas terminales (*figura 133*)²³.

El conjunto del circuito hidráulico consta de bombas (que permiten el flujo del electrolito), depósitos para el electrolito, tuberías y conectores. En el lado catódico, se colocó una varilla de agitación magnética dentro del depósito de electrolito y se colocó un agitador debajo del depósito. Debido a esta agitación, cuando se carga el electrolito, las dos fases inmiscibles presentes en el estado de carga de la batería pueden mezclarse.

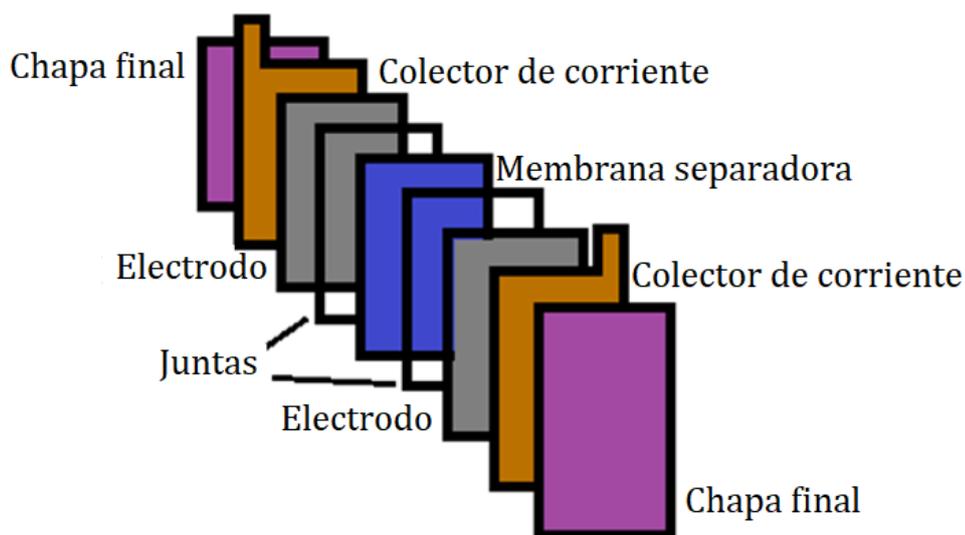


Figura 132. Diagrama del ensamblaje de la celda prototipo.

- Funcionamiento de la Celda Electroquímica

Para el funcionamiento de la celda, fue necesario introducir electrolito (600 ml) en cada depósito de electrolito. Los ciclos de carga-descarga se realizaron a corriente constante, deteniendo la carga por tiempo y la descarga por tensión (0,8 V). Estos tipos de baterías normalmente se cargan y descargan utilizando densidades de corriente que oscilan entre 15 y 30 mA/cm^2 . La capacidad de la batería está relacionada con la cantidad de zinc que se puede depositar en el electrodo negativo, en el rango de 60 a 150 mAh/cm^2 . La cantidad de electrolito que puede reaccionar en los electrodos depende de la aplicación de la batería. Cuando la eficiencia de la batería es lo más importante, aproximadamente entre el 50 y el 70 % del electrolito reacciona para maximizar la eficiencia²⁶. En este trabajo, la capacidad total de la batería fue de 125 mAh/cm^2 , la fracción de electrolito reaccionado fue del 60% y la densidad de corriente se fijó en 20 mA/cm^2 .

La temperatura es de gran importancia para el rendimiento de las ZBFB y se recomiendan temperaturas de funcionamiento entre 20 y 40 $^{\circ}\text{C}$ ⁷. A temperaturas inferiores a 20 $^{\circ}\text{C}$, la fase orgánica puede solidificarse; si la temperatura es superior a 40 $^{\circ}\text{C}$, es posible que el bromo

no forme complejos con el agente complejante. Si ocurre esto, se reduce la eficiencia de la celda. En este estudio, la temperatura de los tanques de la batería se controló dentro del rango operativo recomendado.

4.1.4 Resultados y Discusión

4.1.4.1 Síntesis de la sal MPM-Br

La tabla 4.2 resume los resultados obtenidos con variaciones en el procedimiento sintético para la obtención de la sal MPM-Br. De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la acetona no es una opción adecuada para reemplazar al acetonitrilo como disolvente en esta reacción, y la reacción sin ningún disolvente también es inviable, debido a los muy bajos rendimientos obtenidos. Sin embargo, disminuir la cantidad de acetonitrilo a la mitad es una opción potencial, dado que se obtiene el máximo rendimiento de producto logrado en este trabajo (90%), aumentando ligeramente respecto con el rendimiento obtenido (85%) respecto de la síntesis usando la cantidad total de disolvente. El aducto, 1-bromopropano, debe agregarse en exceso para equilibrar las pérdidas debidas a su evaporación. Además, es necesario reducir su vapor en el recipiente de reacción, ya que forma mezclas explosivas con el aire. A pesar de esto, no se recomienda utilizar menos de un exceso de aducto, ya que existe una relación directa entre el exceso de aducto y el rendimiento del producto (*tabla 24*). Por esta razón, es inevitable el uso de reflujo y burbujeo de nitrógeno dentro del recipiente.

Tabla 24. Resumen de diferentes síntesis realizadas para la obtención de MPM-Br.

Temp. (°C)	Disolvente (mL/g Reactivo)	Exceso de Aducto (%)	Reflujo		Cristaliz. (h)	Rend. (%)
			N ₂	Reflujo		
70	1.41	14	Si	Si	12	68
70	1.11	60	Si	Si	12	85
70	0	60	Si	Si	12	19
50	1.11 *	60	Si	Si	12	10
70	0.55	60	Si	Si	2	90
25	0.59	50	No	No	120	89

* Fue utilizada acetona en lugar de acetonitrilo.

La temperatura se puede utilizar como herramienta para mejorar la cinética de reacción, pero también es responsable de la volatilización del aducto; sin embargo, una disminución de la temperatura de 70 °C a la temperatura ambiente (25 °C) aumentó el tiempo de cristalización (*tabla 24*). La figura 134 muestra un estudio cinético para la reacción de 1-metilmorfolina y un exceso del 50% de 1-bromopropano a temperatura ambiente. Después de 5 h de agitación, se permitió que los reactivos sedimentaran y cristalizaran durante diferentes períodos de

tiempo. Durante el mismo tiempo de cristalización que para las reacciones realizadas a temperaturas más altas, el rendimiento del producto apenas alcanzó el 20%. Para lograr rendimientos similares a los de las reacciones a temperaturas más altas, fue necesario aumentar el tiempo de cristalización a 120 h, 10 veces el tiempo requerido para las reacciones a temperaturas más altas.

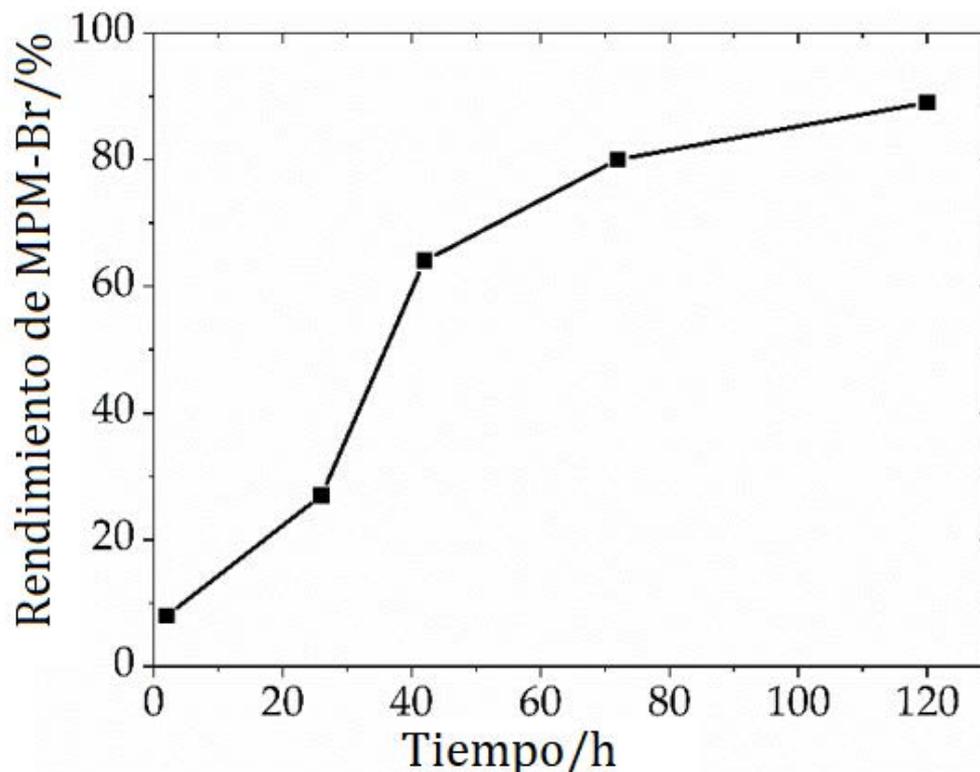


Figura 133. Cinética de la reacción a temperatura ambiente para la síntesis de MPM-Br.

Hasta donde sabemos, la síntesis de MPM-Br no se ha descrito en detalle. El único informe es de Zawadski et al.²⁴, que describe la obtención de un rendimiento del 94 % utilizando un exceso del 10 % de 1-bromopropano. Sin embargo, no se describieron otras condiciones de reacción, como la temperatura de reacción, qué disolvente se usó o si se desplazó o no el oxígeno; por esta razón, es difícil establecer una comparación entre protocolos sintéticos. Se puede suponer un procedimiento similar a los utilizados para la síntesis de MEM-Br observados en varios artículos^{15,20,25,26}, como el que se utilizó inicialmente en este trabajo; estos procedimientos se resumen en la tabla 25, usando 1-metilmorfolina y bromoetano como reactivos en acetonitrilo como disolvente, a menos que se indique lo contrario. Los rendimientos de los productos de los cuatro artículos citados son idénticos (90 %), a pesar de algunas diferencias en las condiciones de reacción. La principal diferencia entre este trabajo y la bibliografía es en términos de rendimiento; el rendimiento es menor en este trabajo, probablemente debido a la disminución de la cantidad de disolvente, lo que puede conducir a

un impedimento estérico. A pesar de esto, se decidió realizar la reacción de formación de MPM-Br utilizando una menor cantidad de acetonitrilo, pero utilizando un mayor exceso de 1-bromopropano, con un paso adicional de cristalización. La síntesis descrita aquí para MPM-Br bajo condiciones de temperatura ambiente, muestra una optimización considerable en comparación con las descritas previamente (*tabla 25*).

Tabla 25. Resumen de diferentes síntesis para la obtención de MEM-Br y su comparación con bibliografía.

Temp. (°C)	Disolvente (mL/g Reactivos)	Exceso de Aducto (%)	N ₂	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	Referencia
N.R.	N.I.*	300	N.S.	N.S.	90	17
60	2.74	35	Si	5	90	27
N.R.	3.22	0	Si	5	90	28
70	3.22	0	Si	5	90	29
70	1.61	0	Si	5	78	Este trabajo

N.I.: no indicado. *Se utilizó acetona en vez de acetonitrilo.

4.1.4.2 Propiedades Fisicoquímicas de MPM-Br

Los espectros FTIR de MPM-Br y MEM-Br se muestran en la figura 135, mostrando varios picos que destacan las diferencias entre estos dos compuestos. Según Kautek et al.²⁷, la región de 1300 a 1080 cm⁻¹, con el pico dominante en 1130 cm⁻¹, contiene señales características de MEM-Br. En los espectros de este trabajo, hay algunos picos intensos en esta región y el pico dominante está centrado cerca de 1110 cm⁻¹. Sin embargo, esta región no se considera característica de MEM-Br, ya que MPM-Br también presenta algunos picos importantes en este rango. La diferencia clave es que MEM-Br presenta tres picos (en 1134, 1110 y 1094 cm⁻¹) mientras que MPM-Br presenta solo dos picos (en 1140 y 1113 cm⁻¹), probablemente correspondientes a los atribuidos a C–N y C–O en el grupo morfolinio²⁸. No se han encontrado informes en bibliografía sobre los espectros infrarrojos de MPM-Br. Según los gráficos de correlación²⁸, los picos más intensos se asignan como en la tabla 26.

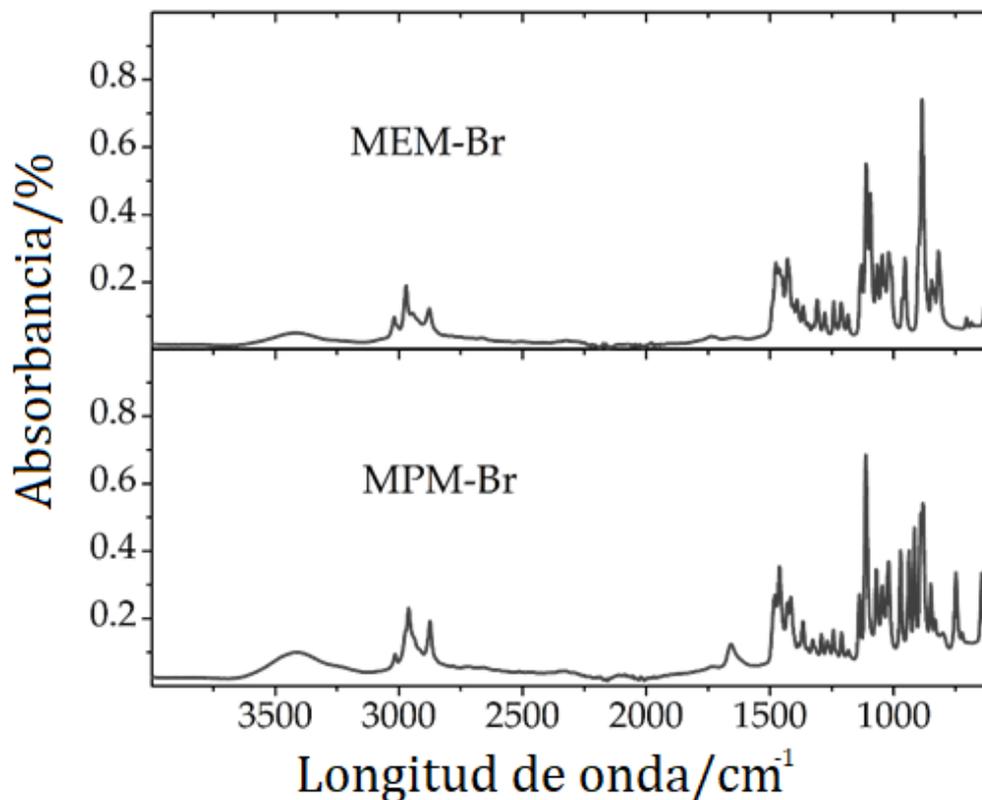


Figura 134. Espectros FTIR de MPM-Br y MEM-Br.

Tabla 26. Grupos funcionales según tablas de correlación.

Grupo Funcional	Rango de Frecuencia (cm ⁻¹)	Frecuencia en el Espectro de MPM-Br * (cm ⁻¹)
C-H	3010–3100 (aromático)	3016
	2850–2970 (alcano)	2960, 2874
	1340–1470 (alqueno)	1462
	690–900 (aromático)	<u>974</u> , <u>937</u> , <u>914</u> , 881, 851, <u>748</u>
C-N	1180–1360	1140, 1113
C-O	1050–1300	1140, 1113

* Para las señales más intensas, las frecuencias subrayadas son aquellos picos que no aparecen en los espectros de MEM-Br.

La figura 136 muestra el espectro de ¹H-NMR para la sal sintetizada; el recuadro de esta figura, así como la tabla 27, muestran la asignación de picos a cada grupo funcional. La señal a 2,5 ppm corresponde al disolvente DMSO deuterado.

Los resultados de la espectroscopia de ¹H-NMR presentados, concuerdan parcialmente con los obtenidos por Zawadski et al.²⁹; aunque, como se muestra en la tabla 27, existen ligeras diferencias en el desplazamiento químico para todos los picos. Estas diferencias pueden

atribuirse al solvente utilizado en el análisis; aquí se utilizó DMSO, en lugar de D₂O como en el trabajo citado.

Se utilizó HPLC-MS para determinar el peso molecular de la sal sintetizada. El análisis de fracción de masa muestra un peso molecular de 144 g mol⁻¹, correspondiente al catión orgánico C₈H₁₈NO⁺, parte de la sal bromuro de *N*-propil-*N*-metilmorfolinio.

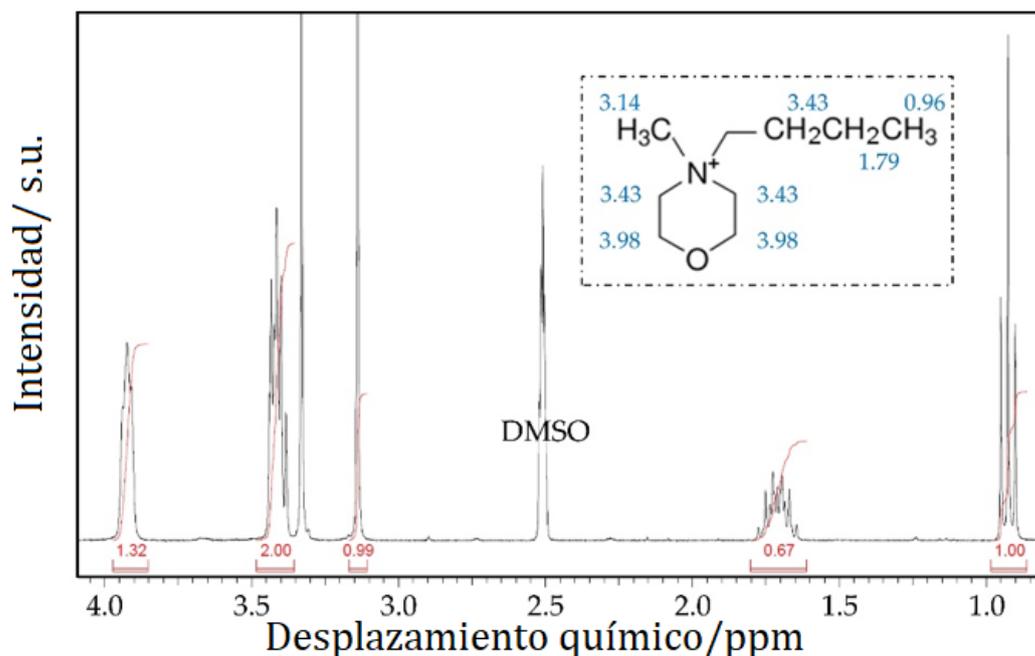


Figura 135. Espectro de ¹H-NMR de MPM-Br. En el recuadro, la molécula de MPM-Br y la asignación de los picos de ¹H-NMR.

Tabla 27. Desplazamiento químico de protones con los grupos funcionales asignados.

Desplazamiento (ppm)	Grupo Funcional	Desplazamiento (ppm) Ref. ²⁰
0.96	-CH ₃ Grupo metilo exterior de la rama propilo	1.03
1.79	-CH ₂ - Grupo metilo interno de la rama propilo	1.85
3.14	-CH ₃ Rama de metilo unida a N	3.22
3.43	-CH ₂ - Tres grupos metilo unidos a N: uno de la rama propilo y dos del interior del anillo aromático	3.51
3.98	-CH ₂ - Dos grupos metilo dentro del anillo aromático unidos a O	4.08

La figura 137 muestra las propiedades térmicas de la sal. El punto de fusión de la sal, como indica el agudo pico exotérmico, es de aproximadamente 185 °C. Zawadski et al.²² informaron un punto de fusión más bajo, cerca de 181 °C, y también una temperatura de transición de fase cercana a los 68 °C; sin embargo, no se explica la naturaleza de esta transición. Los datos de DSC en el informe de Zawadski et al. muestran un pico endotérmico agudo a 68 °C, mientras que el nuestro, muestra un pico amplio a aproximadamente 90 °C, que está asociado con la

liberación de agua. Para la temperatura de descomposición, como se muestra a partir de los datos de TGA, los resultados están de acuerdo con Zawadski et al., mostrando una descomposición a partir de 200 °C en ambos casos. El punto de fusión no sigue una tendencia con la longitud de la rama de sustitución en los bromuros de *N*-alquil-*N*-metilmorfolinio, según lo informado por Zawadski et al.²⁴ y Cha et al.¹⁵ (metilo: 189 °C, butilo: 210 °C, pentilo: 194 °C, octilo: 155 °C, dodecilo: 141 °C), lo que dificulta la predicción del punto de fusión del compuesto sustituido con propilo.

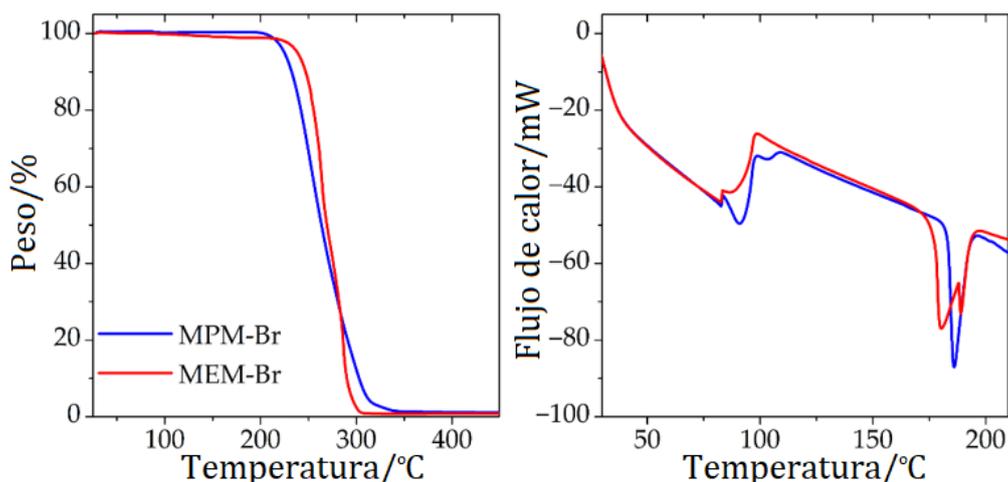


Figura 136. Análisis termogravimétrico (izquierda) y análisis calorimétrico diferencial de barrido (derecha) de las sales complejantes sintetizadas MPM-Br y MEM-Br.

4.1.4.3 Propiedades Físicoquímicas de los Electrolitos

La tabla 28 muestra una comparación entre las propiedades fisicoquímicas de electrolitos formulados con MPM-Br y MEM-Br como agentes complejantes de bromo. No se observaron diferencias notables entre los electrolitos en términos de conductividad, pH y densidad. No obstante, se observó una gran diferencia en la viscosidad, propiedad que afecta directamente a la mecánica de fluidos, la cual es primordial en el estudio de este tipo de baterías. Los resultados de conductividad están en buen acuerdo con Lancry et al.³⁰, quienes no encontraron diferencias significativas entre las conductividades de los electrolitos formulados con bromuros de *N*-alquil-*N*-metilmorfolinio sustituidos con ramificaciones etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo e *iso*-butilo. Las propiedades fisicoquímicas del electrolito (especialmente la conductividad y el pH) apenas cambian cuando el electrolito se exponía al aire durante mucho tiempo.

Tabla 28. Propiedades fisicoquímicas de electrolitos con diferentes agentes complejantes.

Agente Complejante	Conductividad (mS/cm)	pH	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
MPM-Br	94.6	4.4	1.67	3.58
MEM-Br	96.4	4.6	1.53	2.73

4.1.4.4 Caracterización Electroquímica

- Diseño y Montaje de la Celda Prototipo

Gracias al software de simulación y diseño de *Ansys*, el diseño de la celda se optimizó para un flujo de electrolito homogéneo. En la figura 138 se observa que la velocidad del flujo del electrolito no cambia cuando pasa por el electrodo. La mayor velocidad de flujo se observó en los puntos de entrada y salida del electrolito en la celda. En la figura 139, se muestran otros diseños de celdas, donde el caudal es más alto que en el diseño de la figura 138. El caudal es de gran importancia, ya que, si no es lo suficientemente alto, la fase inmisible puede depositarse y obstruir el sistema. Al hacer una comparación entre los diseños de las figuras 138 y 139, se puede decir que el diseño de celda optimizado es el que se observa en la figura 139.

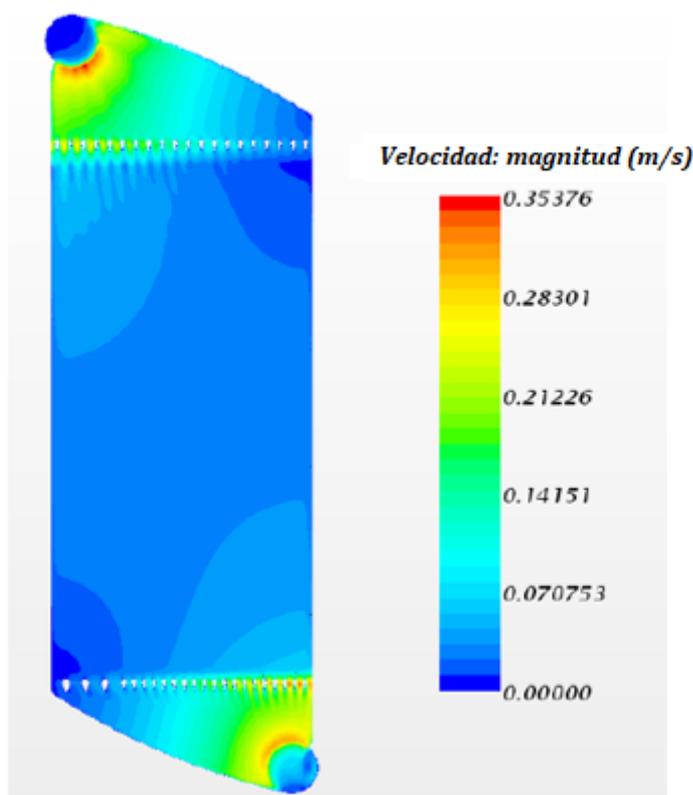


Figura 137. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 1, del software de diseño y simulación Ansys.

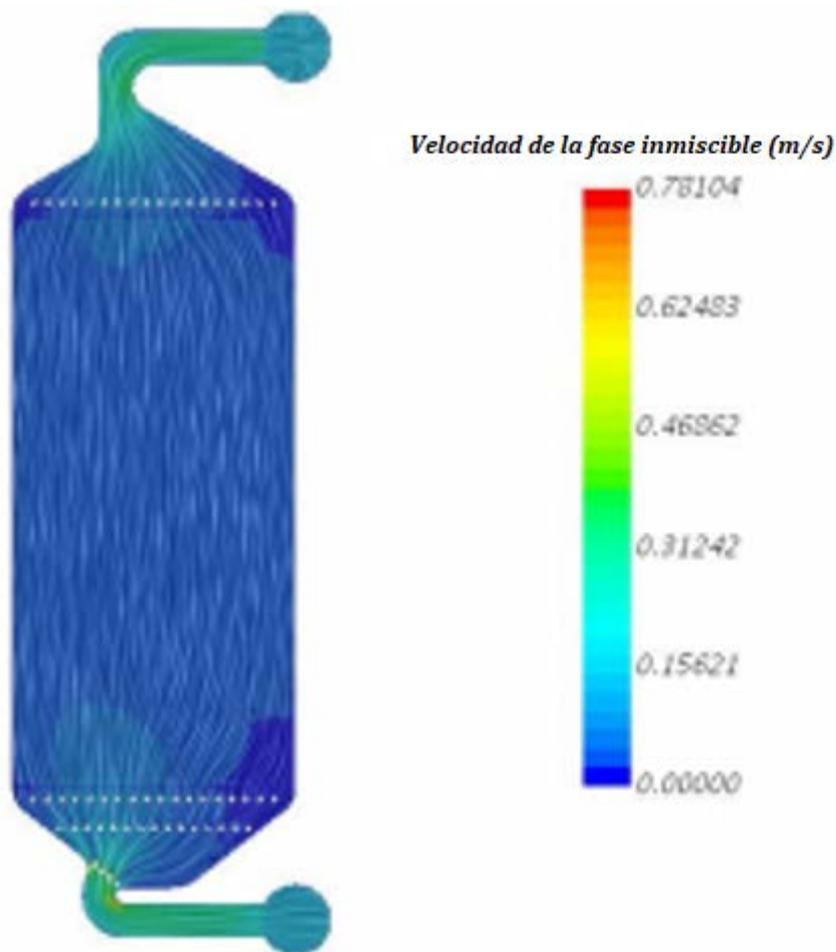


Figura 138. Simulación de la velocidad de flujo en el modelo de celda 2, del software de diseño y simulación Ansys.

Además de obtener un mejor resultado para el caudal, el diseño que se muestra en la figura 139 también soluciona el problema creado por las corrientes residuales o *shunt currents*, debido a que el líquido tiene un mayor recorrido con este modelo.

4.1.4.5 Funcionamiento de la Celda Electroquímica

Se lograron ciclos galvanostáticos de carga-descarga con control del voltaje y la temperatura de la celda. La figura 140 muestra un perfil de carga-descarga en el que se observan los voltajes de las celdas durante cuatro ciclos. Como se refleja en el gráfico, el voltaje de carga fue de 2,05 V y la descarga comenzó a 1,6 V para la celda con MPM-Br como agente complejante. El voltaje de carga se mantuvo relativamente constante, aunque era evidente una pequeña pendiente ascendente, ya que el voltaje de la celda al final de la carga es más alto que al comienzo de la carga. Durante la descarga, el perfil es prácticamente plano, enfocando la tensión de descarga entre 1,4 y 1,5 V. La caída de tensión a 0,8 V se produce en un intervalo de tiempo muy corto.

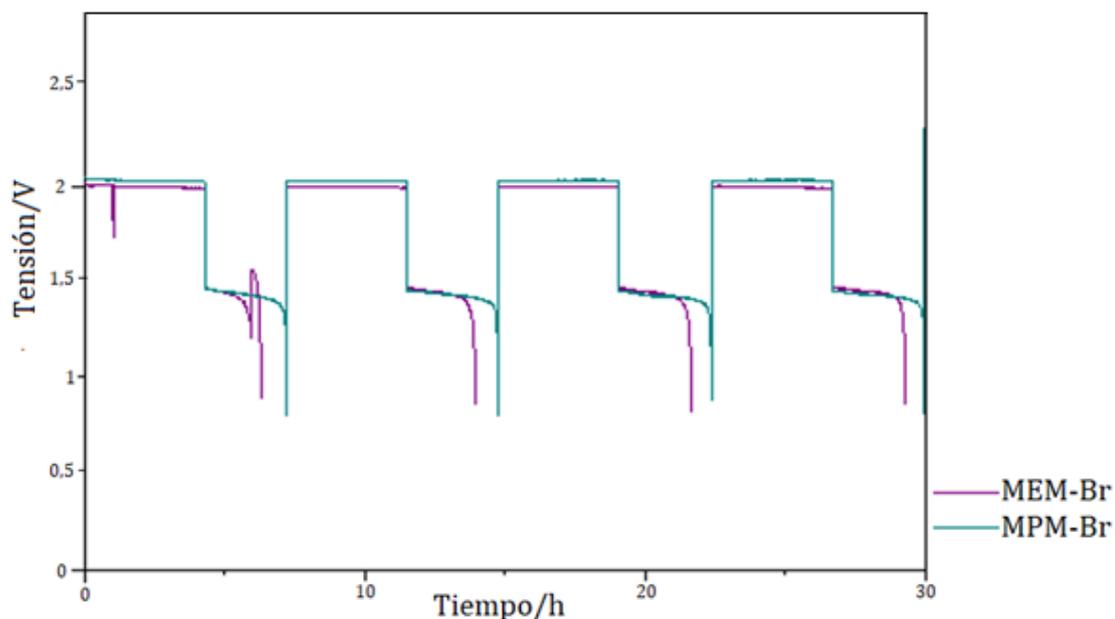


Figura 139. Perfil de ciclos de carga y descarga para ZBFB basados en MPM-Br y MEM-Br con 1 M de BCA en cada electrolito donde la concentración de $ZnBr_2$ es de 2 M y 20 mA/cm^2 de densidad de corriente.

La batería que contiene el agente complejante MEM-Br muestra un voltaje de celda más alto durante la carga y un voltaje de celda más bajo durante la descarga. Esto ocurre debido a la mayor resistencia de la batería que contiene MEM-Br frente a MPM-Br.

Las eficiencias energética y coulombica de las dos baterías se comparan en la Figura 141. En el gráfico se puede observar que la eficiencia energética de la batería que contiene MEM-Br parte del 65 % y va decreciendo durante el ciclado, hasta llegar al 60 % después de 200 ciclos. En el caso de la batería que contiene MPM-Br, la eficiencia energética inicial es del 70 % y la eficiencia se mantiene en este valor durante todo el ciclo. Por lo tanto, el porcentaje de mejora en el rendimiento de MPM-Br en comparación con el grupo de control es de alrededor del 10 % después de 200 ciclos. Respecto a la eficiencia coulombica, la celda a base de electrolito con MPM-Br presenta valores más altos y más estables (alrededor del 90% de eficiencia) que la batería que contiene MEM-Br, a lo largo del ciclado prolongado.

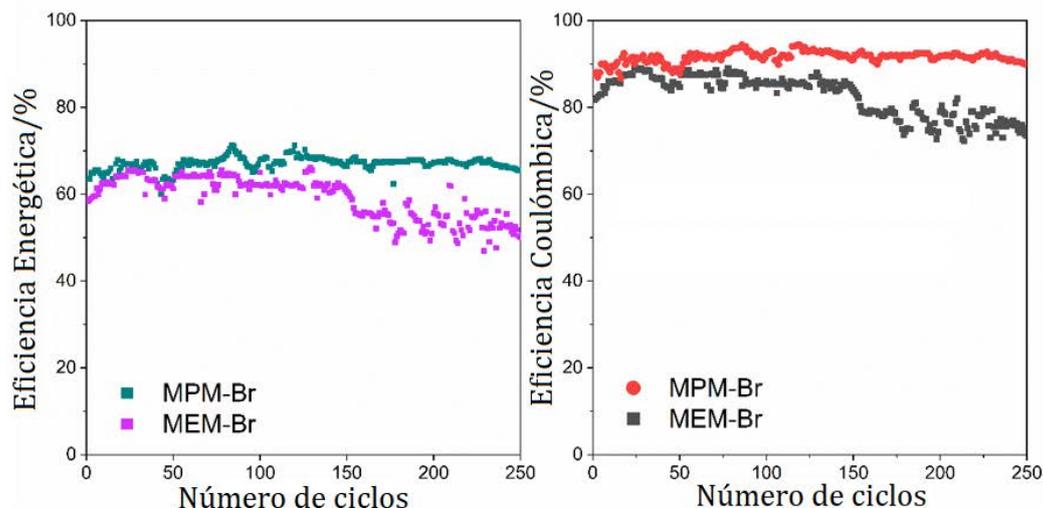


Figura 140. Eficiencias energéticas (**izquierda**) y coulómbicas (**derecha**) de baterías ZBFB con MPM-Br y MEM-Br a 1 M en cada electrolito, donde la concentración de $ZnBr_2$ es de 2 M y una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 .

Los resultados son, por lo tanto, prometedores para el agente complejante MPM-Br, en comparación con el estándar MEM-Br, tanto en términos de rendimiento energético como de estabilidad.

Para obtener un mejor conocimiento sobre las razones de la diferencia en el rendimiento electroquímico, se realizaron dos tipos de análisis. El primero, análisis de espectroscopía $^1\text{H-NMR}$, obteniendo dichos espectros de los electrolitos testados, comparando las estructuras de las sales complejantes antes y después de la actividad electroquímica. Durante la carga, se forma bromo a partir de bromuro y, teóricamente, es capturado por el agente complejante; el complejo es una sustancia aceitosa y pesada que precipita, formando un sistema de dos fases en el electrolito cargado. La figura 142 muestra los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de ambas fases; para ambos electrolitos, los espectros de las fases acuosas contienen todo el perfil de sal correspondiente, lo que indica que la sal permanece sin cambios en la forma diluida. Sin embargo, los espectros de las fases oleosas presentan diferencias notables en comparación con las fases acuosas. Para la fase oleosa del electrolito MPM-Br, el perfil de pico es idéntico al de la sal original, lo que indica que la estructura de la sal complejante se mantiene incluso después de la actividad electroquímica. Por el contrario, el espectro de la fase oleosa de MEM-Br presenta un grupo de nuevos picos que no están presentes en la sal original. Aunque no está confirmado, planteamos la hipótesis de que esto puede deberse a una degradación de Hoffman promovida por el exceso de bromo y reacciones electroquímicas secundarias, en las que se abre el heterociclo de la molécula y los dobles enlaces formados desplazan el cambio químico a valores de ppm más altos.

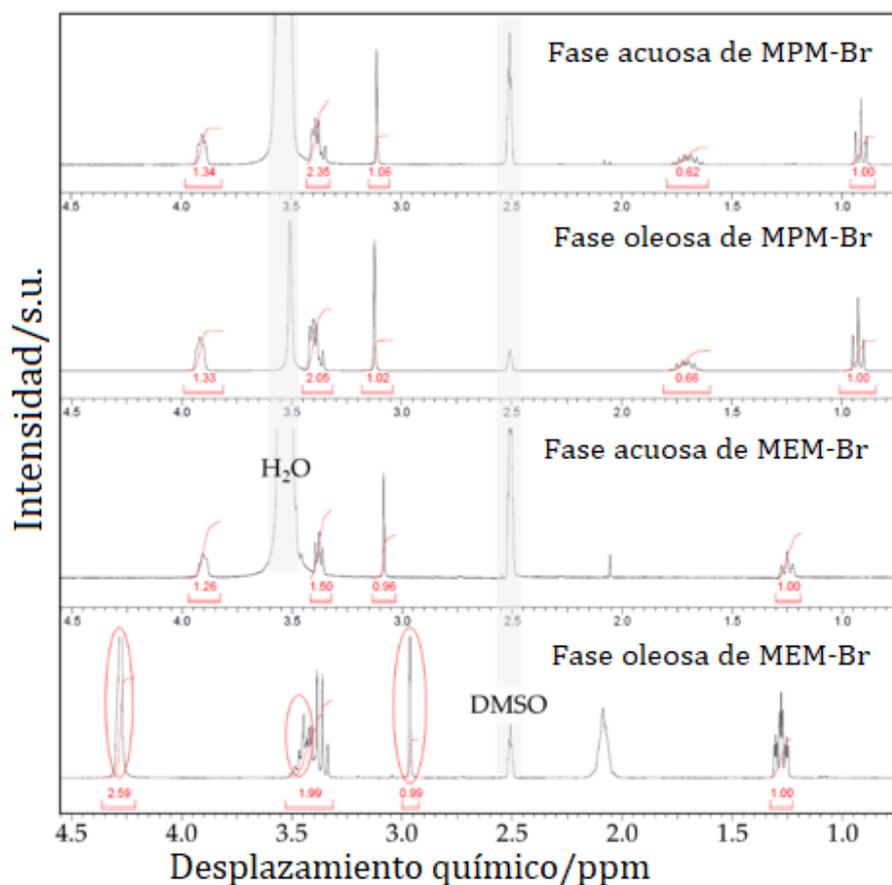


Figura 141. Espectros de ^1H -NMR de electrolitos después de 250 ciclos de carga/descarga.

El segundo de los análisis consistió en una valoración yodométrica para medir la cantidad de bromo libre en el electrolito acuoso, es decir, bromo que el agente complejante no pudo complejar, proporcionando información sobre la capacidad de la sal para capturar bromo. Cuanto mayor sea el contenido de bromo libre en el electrolito, peor será la capacidad de la sal para capturar bromo y menor será la eficiencia de la celda. Lancry et al.³⁰ informaron una cantidad cinco veces menor de bromo libre en electrolitos con bromuro de *N*-alquil-*N*-metilmorfolinio sustituido con *n*-propilo e isopropilo que en electrolitos con la sal sustituida con etilo; la cantidad de bromo libre disminuyó a medida que aumentaba la longitud de la rama. En este trabajo, el electrolito basado en MEM-Br tenía un contenido de bromo libre de 2,92 mmol/g, mientras que el electrolito basado en MPM-Br tenía un contenido de bromo 3,6 veces menor (0,82 mmol/g).

Los diferentes grupos *N*-alquilados en bromuro de *N*-metilmorfolinio producen un comportamiento interesante en términos de rendimiento como agente complejante de bromo. E. Lancy et al.³⁰ abordó este tema estudiando el efecto de la longitud del grupo sustituto *N*-alquilado. Informaron dos parámetros clave que determinan el rendimiento de BCA en el electrolito de la batería de flujo redox. Por un lado, determinaron que la

conductividad específica del electrolito disminuye al aumentar la longitud de la cadena, de etilo a propilo para N-metilpirrolidinio N-alquilado. Por otro lado, también se estudió la concentración de bromo libre en la fase acuosa del electrolito, es decir, la cantidad de bromo que no es complejado por el BCA, ya que es uno de los parámetros más importantes para la selección de BCA. Al igual que los datos obtenidos en nuestro trabajo, informaron que la concentración de bromo acuoso libre medida para los derivados de MEP-Br disminuyó con el alargamiento por sustitución. La reducción de la concentración de bromo en la fase acuosa del electrolito se reflejará en una eficiencia coulombica mejorada de la celda. Este dato puede explicar el mejor resultado del MPM-Br con respecto al MEM-Br como BCA, dado que la concentración óptima de bromo libre es la más baja posible, siempre que la disponibilidad de bromo para el proceso electroquímico no se esté convirtiendo en una limitante. Los resultados con respecto a la integridad de la sal complejante y el bromo libre indican que el agente complejante MPM-Br es más eficiente en la captura de bromo, por lo tanto, su rendimiento es superior durante los experimentos de ciclos largos. Por otro lado, se requiere más trabajo para corroborar este mejor desempeño bajo densidades de corriente más altas.

4.1.5 Conclusiones parciales

Se llevaron a cabo la síntesis y caracterización del agente complejante MPM-Br. A partir del uso de diferentes técnicas, se pudo confirmar que, con la síntesis propuesta, se obtuvo como producto la sal deseada. El electrolito se preparó utilizando MPM-Br como agente complejante y se caracterizó mediante una variedad de técnicas para verificar si su uso en ZBFB era viable. Las propiedades fisicoquímicas del electrolito que contenía MPM-Br fueron similares a las del electrolito con el agente complejante estándar MEM-Br, lo que motivó el uso posterior del electrolito en una batería de flujo. Los resultados obtenidos después del ciclaje de la batería se compararon con los de una batería que contenía MEM-Br como agente complejante. La batería que contenía MEM-Br en el electrolito mostró mayor resistencia y menor eficiencia en comparación con la batería que contenía MPM-Br. La razón de esta diferencia en el rendimiento puede ser la menor capacidad de captura de bromo de MEM-Br y la degradación de la misma sal durante largos períodos de ciclo.

4.3 Referencias

1. Reddy, M.V.; Mauger, A.; Julien, C.M.; Paoella, A.; Zaghbi, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* **2020**, *13*, 1884.
2. Reddy, M.V.; Julien, C.M.; Mauger, A.; Zaghbi, K. Sulfide and Oxide Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1606.
3. Reddy, M.V.; Subba Rao, G.V.; Chowdari, B.V.R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5364–5457.
4. Thakur, A.K.; Majumder, M.; Patole, S.P.; Zaghbi, K.; Reddy, M.V. Metal-organic framework-based materials: Advances, exploits, and challenges in promoting post Li-ion battery technologies. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 2457–2482.
5. Rajarathnam, G.P.; Vassallo, A.M. *The Zinc/Bromine Flow Battery*; Springer: Singapore, 2016.
6. Arenas, L.F.; Ponce de León, C.; Walsh, F.C. Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage. *J. Energy Storage* **2017**, *11*, 119–153.
7. Linden, D.; Reddy, T.B. *Handbook of Batteries*, 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2002.
8. Vanýsek, P.; Novák, V. Redox flow batteries as the means for energy storage. *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 435–441.
9. Menictas, C.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T.M. *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2014.
10. Wu, M.C.; Zhao, T.S.; Wei, L.; Jiang, H.R.; Zhang, R.H. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries. *J. Power Sources* **2018**, *384*, 232–239.
11. Kim, M.; Yun, D.; Jeon, J. Effect of a bromine complex agent on electrochemical performances of zinc electrodeposition and electrodisolution in Zinc-Bromide flow battery. *J. Power Sources* **2019**, *438*, 227020.
12. Schneider, M.; Rajarathnam, G.P.; Easton, M.E.; Masters, A.F.; Maschmeyer, T.; Vassallo, A.M. The influence of novel bromine sequestration agents on zinc/bromine flow battery performance. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 110548–110556.
13. Jeon, J.-D.; Yang, H.S.; Shim, J.; Kim, H.S.; Yang, J.H. Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance. *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 397–402.
14. Yang, J.H.; Yang, H.S.; Ra, H.W.; Shim, J.; Jeon, J.-D. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability. *J. Power Sources* **2015**, *275*, 294–297.
15. Cha, J.-H.; Kim, K.-S.; Choi, S.; Yeon, S.-H.; Lee, H.; Kim, H.S.; Kim, H. Thermal and Electrochemical Properties of Morpholinium Salts with Bromide Anion. *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22*, 945–948.
16. Marcinkowski, L.; Olszewska, T.; Kloskowski, A.; Warmińska, D. Apparent Molar Volumes and Expansivities of Ionic Liquids Based on N-Alkyl-N-methylmorpholinium Cations in Acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 718–724.

17. Domańska, U.; Karpińska, M.; Zawadzki, M. Activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium lactate. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *89*, 127–133.
18. Bryans, D.; McMillan, B.G.; Spicer, M.; Wark, A.; Berlouis, L. Complexing Additives to Reduce the Immiscible Phase Formed in the Hybrid ZnBr₂ Flow Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3342–A3348.
19. Poon, G.; Parasuraman, A.; Lim, T.M.; Skyllas-Kazacos, M. Evaluation of N-ethyl-N-methylmorpholinium bromide and N-ethyl-N-methyl-pyrrolidinium bromide as bromine complexing agents in vanadium bromide redox flow batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 388–396.
20. Cathro, K.J.; Cedzynska, K.; Constable, D.C.; Hoobin, P.M. Selection of quaternary ammonium bromides for use in zinc/bromine cells. *J. Power Sources* **1986**, *18*, 349–370.
21. Küttinger, M.; Brunetaud, R.; Włodarczyk, J.K.; Fischer, P.; Tübke, J. Cycle behaviour of hydrogen bromine redox flow battery cells with bromine complexing agents. *J. Power Sources* **2021**, *495*, 229820.
22. Engineering Simulation & 3D Design Software|Ansys. Available online: <https://www.ansys.com/> (accessed on July 23th 2021).
23. Suresh, S.; Kesavan, T.; Munaiah, Y.; Arulraj, I.; Dheenadayalan, S.; Ragupathy, P. Zinc–bromine hybrid flow battery: Effect of zinc utilization and performance characteristics. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37947–37953.
24. Zawadzki, M.; Królikowska, M.; Antonowicz, J.; Lipiński, P.; Karpińska, M. Physicochemical and thermodynamic properties of the {1-alkyl-1-methylmorpholinium bromide, [C1C_n=3,4,5MOR]Br, or 1-methyl-1-pentylpiperidinium bromide, [C1C5PIP]Br + water} binary systems. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *98*, 324–337.
25. Kim, K.S.; Choi, S.; Demberelnyamba, D.; Lee, H.; Oh, J.; Lee, B.-B.; Mun, S.-J. Ionic liquids based on N-alkyl-N-methylmorpholinium salts as potential electrolytes. *Chem. Commun.* **2004**, *0*, 828–829.
26. Choi, S.; Kim, K.-S.; Lee, H.; Oh, J.S.; Lee, B.-B. Synthesis and ionic conductivities of lithium-doped morpholinium salts. *Korean J. Chem. Eng.* **2005**, *22*, 281–284.
27. Kautek, W.; Conradi, A.; Sahre, M.; Fabjan, C.; Drobits, J.; Bauer, G.; Schuster, P. In Situ Investigations of Bromine-Storing Complex Formation in a Zinc-Flow Battery at Gold Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3211.
28. Skoog, D.A.; Skoog, A.; Crouch, S.R.; Holler, F.J.; Crouch, S.H. *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed.; Cengage Learning: Boston, MA, USA, 2017.
29. Zawadzki, M.; Królikowska, M.; Lipiński, P. Physicochemical and thermodynamic characterization of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bromides and its aqueous solutions. *Thermochim. Acta* **2014**, *589*, 148–157.
30. Lancry, E.; Magnes, B.-Z.; Ben-David, I.; Freiberg, M. New Bromine Complexing Agents for Bromide Based Batteries. *ECS Trans.* **2013**, *53*, 107.

31. Lupa, L., Voda, R. & Popa, A. Adsorption behavior of cesium and strontium onto chitosan impregnated with ionic liquid. *Sep. Sci. Technol.* **53**, 1107–1115 (2018).
32. 1-(carboxymethyl)pyridinium chloride - FTIR - Spectrum - SpectraBase. <https://spectrabase.com/spectrum/8feF8J4w85w>.
33. 1-Ethylquinolinium iodide - FTIR - Spectrum - SpectraBase. <https://spectrabase.com/spectrum/FB7BIIU1pdZ>.
34. Khakhlary, P. Selective interactions of 5-(hydroxyimino)quinolin-8-one with tetrabutylammonium fluoride and zinc(II) ions. *RSC Adv.* **4**, 64643–64648 (2014).
35. The enthalpies of vaporisation of ionic liquids: New measurements and predictions. https://www.researchgate.net/publication/221785880_The_enthalpies_of_vaporisation_of_ionic_liquids_New_measurements_and_predictions.

Capítulo 5: Conclusiones Generales

La Tesis Doctoral recogida en la presente memoria tiene como objetivo central desarrollar agentes químicos capaces de capturar reversiblemente el bromo libre formado durante el funcionamiento de las ZBFB. En este capítulo se recogen un resumen de las conclusiones más relevantes de la tesis, así como una evaluación del grado de consecución del objetivo central y los objetivos específicos planteados en el capítulo 1.

Se han sintetizado nuevas sales complejantes de bromo basadas en morfolinio e imidazolio mediante procesos sencillos, económicos, escalables a nivel industrial y con poco impacto ambiental. La caracterización estructural de estas sales de BCA ha demostrado el éxito del método de síntesis, consiguiendo obtener los productos deseados con alta calidad. Estos BCA se pueden usar en la preparación de electrolitos para celdas ZBFB, a partir de soluciones con concentraciones similares a las que se usan en los electrolitos estándar de baterías comerciales. Los parámetros fisicoquímicos de estos nuevos electrolitos están en el orden de los comerciales, presentando además una notable eficiencia energética cuando son analizados en las celdas de flujo ZBFB mediante pruebas electroquímicas de carga y descarga. Destacan especialmente los estudios completos para los innovadores BCA basados en el imidazol, demostrando por primera vez la posibilidad de usar los líquidos iónicos de EMI-Br y PMI-Br en electrolitos de baterías de flujo Zn-Br con rendimiento altamente prometedor.

En esta misma línea, se han sintetizado y caracterizado compuestos adicionales basados en líquidos iónicos para los cuales el uso como BCA en las baterías de flujo Zinc-Bromo se ve mermado, debido a varios factores: imposibilidad de preparar un electrolito acuoso (como es el caso los BCA basados en quinolina), y la dificultad de realizar ciclos de carga y descarga en las ZBFB con los electrolitos preparados por formación de sólido altamente insoluble en el electrolito (como es el caso de los BCA basados en morfolinio y pirrolidinio con ácido carboxílico como sustituyente).

El análisis global de los resultados recogidos en esta memoria demuestra el cumplimiento del objetivo central de la Tesis, ya que se han logrado sintetizar agentes químicos capaces de capturar reversiblemente el bromo formado durante el funcionamiento de las ZBFB con resultados notables y con margen de mejora si se amplía el estudio de optimización de los mismos.

De manera detallada, a continuación, se valora el grado de consecución de los objetivos específicos planteados en el primer capítulo:

- Desarrollar métodos de síntesis de BCA basados en procesos simples, altamente sostenibles, de bajo consumo energético, utilizando materias primas abundantes y de bajo coste. Este objetivo ha sido alcanzado plenamente, como así demuestra el hecho de haber sintetizado diferentes BCA, como EMI-Br, PMI-Br, CMMM-Br, CMMP-Br, EQ-Br y PQ-Br. Gracias a técnicas de caracterización como FTIR, ^1H -RMN y HPLC-MS se ha podido corroborar la obtención de los compuestos deseados.
- Diseñar nuevos BCA con alta capacidad de captura de bromo en base a las sales comerciales existentes en el mercado. Este objetivo ha sido logrado solo parcialmente, ya que de los 6 líquidos iónicos sintetizados para ser utilizados como BCA, únicamente con dos de ellos (EMI-Br y PMI-Br) se han podido realizar ciclos de carga y descarga en baterías de flujo Zn/Br reales. Estos dos compuestos han resultado ser prometedores para el futuro de este tipo de baterías, gracias a los interesantes resultados obtenidos.
- Plantear métodos de síntesis y caracterización fisicoquímica viables para la transferencia a empresa de los nuevos BCA diseñados. El grado de consecución de este objetivo es pleno, ya que las síntesis planteadas han seguido el formato todo en uno, lo que hace muy fácil su escalado y, gracias a su simplicidad, ideal para su realización en empresa. Además de esto, se hace viable la transferencia a empresa de la caracterización fisicoquímica, ya que las técnicas utilizadas (medida de pH, conductividad, densidad y viscosidad) son asequibles, simples y no requieren una gran inversión.
- Formular y elaborar electrolitos para ZBFB conteniendo BCA optimizadas y materias primas electroactivas comerciales, empleando métodos simples, económicos y de bajo impacto ambiental. Este objetivo se ha alcanzado solo parcialmente, ya que con los líquidos iónicos EQ-Br y PQ-Br ha sido imposible la elaboración de electrolitos. En consecuencia, es necesario estudiar otro posible método de elaboración, ya que estos dos compuestos podrían ser buenos candidatos para ser utilizados como BCA en las ZBFB. Para el resto de electrolitos elaborados, sí que se han utilizado materias primas electroactivas comerciales, empleando métodos simples, económicos y de bajo impacto ambiental.
- Diseñar y ensamblar ZBFB en tamaño de prototipo industrial con alto rendimiento energético en base a los electrolitos fabricados con BCA optimizados, logrando aumentar tanto la densidad energética como la potencia de esta tecnología. En este caso, el objetivo planteado ha sido parcialmente logrado, ya que, aunque se ha conseguido diseñar y ensamblar una ZBFB en tamaño de prototipo industrial, no se ha podido aumentar la densidad energética ni la potencia utilizando los nuevos BCA

diseñados. Aún así, hay que decir que los resultados obtenidos con los BCA comerciales (MEP-Br y MEM-Br), son más que satisfactorios y comparables a los obtenidos por ZBFB comerciales, por lo que en cuanto al diseño y ensamblaje se refiere, podría decirse que el objetivo se ha cumplido plenamente.

Capítulo 6: Retos y perspectivas

Las baterías de flujo Zn/Br, son consideradas una de las tecnologías más prometedoras para el almacenamiento energético de manera estacionaria. Aunque se han realizado grandes avances en los últimos años, todavía quedan por superar algunos obstáculos para acelerar el proceso de comercialización de la misma. Es necesario realizar mejoras en la estabilidad de ciclaje, en la retención de capacidad y mejoras en la densidad energética y de potencia (figura 173).



Figura 172. Retos futuros para la obtención de una ZBFB avanzada.

6.1 Fabricación de un diseño de celda optimizado

Hasta ahora, podría decirse que existen cuatro tipos de diseño en las ZBFB: ZBFB estática, ZBFB con circuitos de doble flujo, ZBFB con circuito de flujo único y ZBFB sin membrana. Cada estructura posee sus ventajas propias, pero también sus desventajas.

Desde un punto de vista práctico, es difícil cumplir con todos los requisitos requeridos por el mercado, por lo que cada diseño es utilizado en situaciones concretas. Una ZBFB competitiva debe cumplir con los siguientes requisitos: bajo coste, alta seguridad, ciclo de vida largo, alta densidad energética, simplicidad, fácil mantenimiento y excelente adecuación medioambiental. Además de esto, es necesario buscar diseños de celda innovadores para poder competir con el resto de tecnologías de almacenamiento energético.

Alguno de los problemas que hay que solucionar en un futuro cercano son: el crecimiento dendrítico del zinc, la limitación en la capacidad de la batería dada por el área del ánodo o

la baja densidad energética. Según los avances recientes, todos ellos pueden solucionarse con un adecuado diseño de celda.

6.2 Propuesta de aditivos para el aumento de rendimiento

Existen aditivos que pueden añadirse al electrolito, capaces de aumentar el rendimiento de la ZBFB como son los agentes complejantes de bromo (BCA) entre otros. Estos aditivos funcionan de tres maneras dentro de las ZBFB. Por un lado, el uso de diferentes BCA capaces de complejarse con el polibromuro de diferentes maneras, hace que se obtengas diferentes resultados en cuanto a rendimiento. Por otro lado, pueden utilizarse compuestos capaces de alterar o “controlar” el crecimiento del zinc durante la carga, lo que afecta también en el rendimiento, ya que un crecimiento dendrítico provoca que las eficiencias obtenidas sean menores. Por último, se pueden adicionar al electrolito compuestos que alteren sus propiedades, como el aumento de conductividad.

Los aditivos también podrían controlar la temperatura del electrolito, lo que facilitaría el uso de las ZBFB, ya que podrían trabajar en un rango de temperatura superior.

Tal y como han reportado estudios recientes, el uso de aditivos para la mejora del rendimiento en las ZBFB abre una vía interesante para resolver los problemas comentados anteriormente, como es el uso de sales cuaternarias de amonio, en la línea de trabajo de la presente tesis doctoral.

El estudio y uso de nuevas sales cuaternarias de amonio podría favorecer el alcance del doble de rendimiento en las ZBFB. También el estudio y uso de otro tipo de aditivos, que podrían desempeñar un papel auxiliar, podría mejorar o compensar la funcionalidad del BCA.

6.3 Mejora del ánodo con el aumento del área efectiva del electrodo y deposición homogénea (no dendrítica) del zinc.

Los ánodos conductores desempeñan el papel principal en las ZBFB en cuanto a la deposición de zinc durante la carga. Sin embargo, la deposición dendrítica (no uniforme) afecta gravemente en la estabilidad cíclica y eficiencia coulombica de la batería, además de aumentar el impacto cuanto mayor sea el área efectiva del ánodo. Por esta razón, el área efectiva de los ánodos no es lo suficientemente grande para poder garantizar una excelente vida útil y una alta eficiencia.

Para mejorar la densidad energética y disminuir el coste del sistema de las ZBFB es necesaria una mayor capacidad de área basada en la deposición de zinc sin dendritas. Deben considerarse las siguientes estrategias: la superficie funcionalizada del ánodo debe optimizarse aún más para inducir una deposición uniforme de zinc; vale la pena diseñar una estructura avanzada del ánodo para proporcionar una zona de unión suficiente y espacio

para almacenar zinc; y complementariamente, los materiales de ánodo innovadores sin carbono podrían ser una buena alternativa para aliviar los problemas de la deposición de zinc.

6.4 Preparación de un cátodo altamente activo con una estructura a medida.

Para aumentar la densidad de corriente de las ZBFB, es necesario mejorar la velocidad de reacción electroquímica de Br_2/Br mediante la optimización del cátodo. Por un lado, el material de un cátodo activado óptimo debería poseer alta selectividad para catalizar la reacción Br_2/Br , alta eficiencia, alta conductividad y alta durabilidad (resistencia química). Hay que tener en cuenta que se tienen que evitar tanto la posible reacción parásita por la formación de oxígeno como la descomposición del BCA. Por otro lado, el cátodo debería tener una estructura avanzada con alta área de superficie específica y un gran canal para la transferencia de masas. Las ZBFB se caracterizan por la formación de una fase oleosa formada por el polibromuro y el BCA durante la fase de carga, que es inmisible con el electrolito acuoso. Por lo tanto, para el buen diseño del cátodo se deberían tener en cuenta las propiedades superficiales y texturales del mismo y la capacidad de dispersión de la fase oleosa generada.

Sin embargo, el mecanismo de reacción catalítica de Br_2/Br debería ser investigado más a fondo combinando la parte experimental con cálculos teóricos, lo que promovería la investigación y desarrollo de materiales catódicos de alto rendimiento.

6.5 Diseño y síntesis de membranas con materiales avanzados.

Las membranas en las ZBFB deben cumplir las siguientes funciones: actuar como separador entre el circuito anódico y el catódico, proporcionar conducción iónica, restringir el cruce de los polibromuros del catolito al anolito y prevenir la penetración de dendritas (cortocircuito). Una excelente estabilidad mecánica y química es un requisito previo necesario para resistir el crecimiento dendrítico del zinc y la corrosión del bromo. Además de esto, la membrana debe poseer tanto una alta conductividad iónica como una buena resistencia al cruce de polibromuro, como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, cómo equilibrar ambos aspectos sigue siendo actualmente una cuestión por abordar. Por lo tanto, deben desarrollarse nuevos materiales de membrana para satisfacer la mayoría de estas necesidades. Se debería focalizar el estudio en membranas *composite*, que podrían aportar una combinación de las ventajas de algunos materiales de membrana.

Combinando todos los puntos anteriores, queda claro que el éxito de las ZBFB requiere enfoques sistemáticos de Ciencia e Ingeniería y depende del progreso conjunto en todos los aspectos. El análisis sistemático, la optimización y la contabilidad de los costes son

necesarios para identificar las principales contradicciones, fijar la dirección de la investigación y evaluar el efecto beneficioso. Aunque la perspectiva de la aplicación a gran escala de ZBFB es prometedora, todavía se requieren más esfuerzos para resolver algunos problemas clave y mejorar aún más su rendimiento.

Esta perspectiva resume el desarrollo de las ZBFB desde los aspectos estructurales hasta el electrolito, el ánodo, el cátodo y la membrana, y brinda nuestras perspectivas sobre su mayor avance. La presente tesis doctoral es solamente el resultado de un esfuerzo más por avanzar en este sistema de almacenamiento energético. Unido al conjunto de los esfuerzos incansables de científicos de todo el mundo y el progreso de la tecnología y los materiales avanzados, se espera que las ZBFB se utilicen masivamente en instalaciones de almacenamiento de energía a gran escala.