

Diseño de celda redox de vanadio y sistema con flujo de electrolito

Márquez Keyla

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
keylaenator@gmail.com

Márquez Olga

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
keylaenator@gmail.com

Márquez Jairo

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes
keylaenator@gmail.com

Fecha de recepción: 08-02-2014 Fecha de aceptación: 16-03-2014

Resumen

Se han obtenido resultados interesantes y promisorios en la evaluación de una celda estática redox de vanadio. Se continúa con el diseño y construcción de un reactor electroquímico de platos paralelos con flu-

jo de electrolito, de diseño sencillo, simple geometría, bajo costo relativo y larga duración; también se monta el sistema de flujo que lo alimentaría. La reproducción en el sistema con flujo de los resultados obtenidos en celda estática, conduciría al montaje de baterías recargables con energías

alternas o baterías de funcionamiento continuo para la alimentación de sitios remotos donde sea difícil el suministro de energía eléctrica.

Palabras clave: Celdas redox; celda de vanadio; celda con flujo de electrolito; energía alternativa

Redox design of vanadium cell system with electrolyte flow

Abstract

Interesting and promising results have been obtained in the evaluation of a vanadium redox static cell. It continues with the design and construction of an electrochemical reactor of parallel plates with electrolyte

flow, simple design, simple geometry, low relative cost and long duration; the flow system that feeds it is also mounted. The reproduction in the system with flow of the results obtained in static cell, would lead to the assembly of rechargeable batteries with alternate energies or batte-

ries of continuous operation for the feeding of remote sites where it is difficult the supply of electrical energy.

Key words: redox cells; vanadium cell; cell with electrolyte flow; alternative energy

Introducción

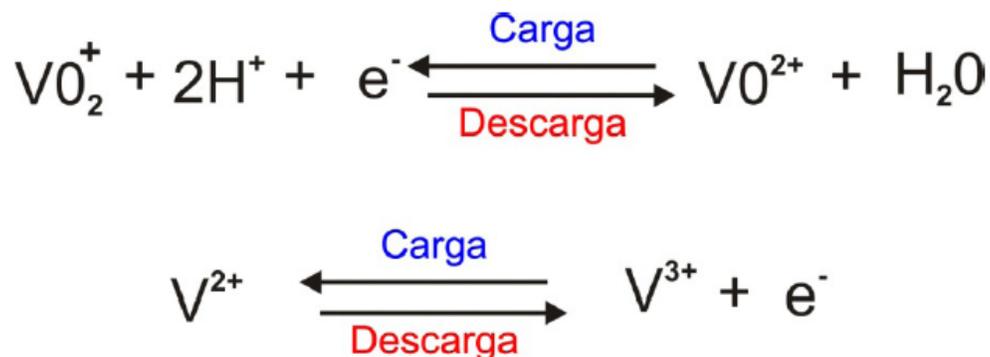
Existe en la actualidad una gran demanda por fuentes alternativas energéticas a los combustibles fósiles y es bien conocido, que las ba-

terías electroquímicas pueden almacenar energía química y suministrar energía eléctrica cuando ésta es requerida. Las comúnmente utilizadas baterías secundarias almacenan la energía en electrodos sólidos (Beck

y Ruetschi, 2000) mientras que las baterías redox, por ejemplo, de vanadio, almacenan la energía en una solución electrolítica que contiene especies de vanadio disueltas en ácido sulfúrico [Haddadi *et al.*, (1995)].

El esquema I ilustra las reacciones para una celda redox de vanadio

Esquema I. Par redox para una celda de vanadio



En las baterías redox con flujo, los combustibles de alimentación son convertidos en electricidad sobre los electrodos. La potencia y capacidad energética para estos sistemas pueden ser diseñadas por separado; la potencia (kW) del sistema es determinado por el tamaño de los electrodos y el número de celdas en el

arreglo, mientras que la capacidad de almacenamiento energético (kWh) es determinada por la concentración y volumen del electrolito. Ambos, la energía y la potencia pueden ser fácilmente ajustables, para el almacenamiento de horas, días, semanas y meses, dependiendo de la aplicación, esta es otra ventaja importante de

este tipo de sistema.

Las baterías redox de vanadio son de bajo costo, de relativamente bajo impacto ambiental, alto ciclo de vida y pueden ser recargadas mecánicamente, en corto tiempo (Figura 1).

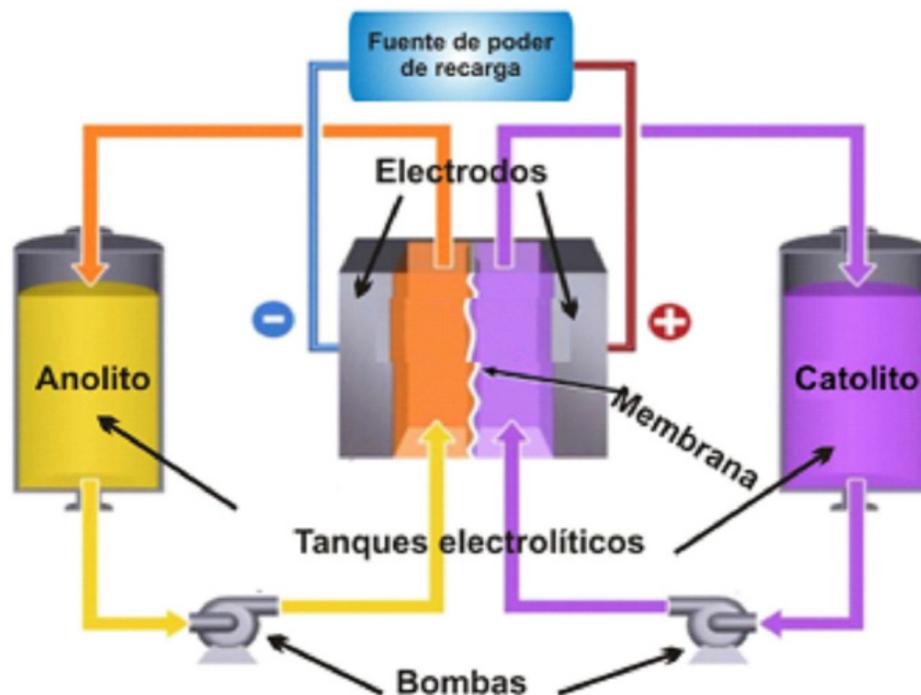


Figura 1: Batería de flujo redox de Vanadio con recarga

El sistema redox de vanadio ha estado bajo un intenso estudio estas últimas dos décadas [Pellegrini y Spaziante, (1978); Skyllas-Kazacos *et al.*, (1986)] y algunos sistemas están siendo comercializados [Zitto (1993); Tokuda *et al.*, (1998)]. El desarrollo de esta tecnología se considera con futuro en transporte y en estaciones de almacenamiento [Skylas-Kazacos *et al.*, (1999)]. Esta investigación tiene por objetivo diseñar y construir una celda con flujo, el montaje y prueba del 113 Observador del Conocimiento sistema con flujo correspondiente. Una evaluación favorable conduciría a la preparación de baterías redox de vanadio y el posterior acoplamiento

de un sistema recargable con fuentes alternas de energía. Estudios estructurales de especies de vanadio hidratadas y neutras son propuestos por [Vijayakumar *et al.*, (2010a) y Vijayakumar *et al.*, (2010b)].

Materiales y Métodos

Se construyó una celda con dos placas paralelas planas de grafito de alta pureza como electrodos (100 cm² de área superficial), separados 0,5 cm, en compartimientos separados por una membrana catiónica de Nafion® 107. El cuerpo de la celda es de plexiglass, material resistente a los ácidos y con un diseño especial de entrada y salida de flujo, para lograr

una distribución uniforme de flujo de electrolito sobre los electrodos.

La celda fue diseñada con flujos separados y reciclado, de anolito y catolito para máxima eficiencia. El sistema con flujo incorpora dos bombas y dos flujímetros, para el mantenimiento y control del flujo del electrolito en cada uno de los compartimientos de la celda por separado. Se evitó sobrepresión en el sistema, por la incorporación de brazos laterales de retorno y trampas de desahogo. El sistema también incorpora dos reservorios (10 L) para anolito y catolito. La experimentación se realiza bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar, N₂).

Resultados y Discusión

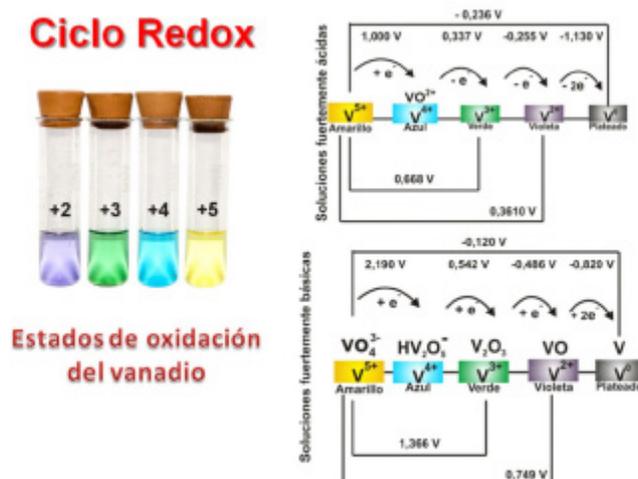
Estudios preliminares en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de los Andes propuestos por Colt *et al.*, (2010) en celda con cuerpo de plexiglass, tres electrodos, membrana de intercambio protónico, electrolito de vanadio y vías de

desgasificación, permitieron definir los parámetros óptimos de funcionamiento en celda estática, según se especifica a continuación: Electrodo de Trabajo de placa de Grafito poroso, separador de membrana de Nafion 107 y medio electrolítico, catolito (V^{5+}) y analito (V^{2+}), preparados por electrólisis potenciostática de so-

luciones de vanadilo en medio ácido.

La Figura 2 muestra los distintos estados de oxidación del vanadio, en función del potencial aplicado y del medio electrolítico utilizado. También muestra los colores característicos de estas especies.

Figura 2.- Especies coloreadas de Vanadio a distintos potenciales y diferente medio



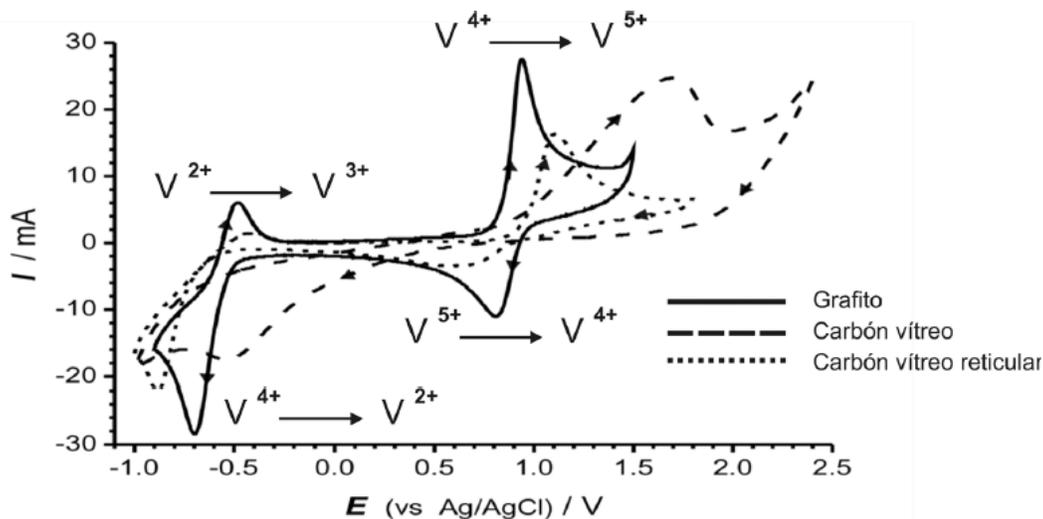
Se midió un voltaje de celda de 1,47 V a circuito abierto y la celda pudo ser recargada in situ o por suministro de nuevo electrolito. Se obtuvieron además valores de rendimiento en carga (92,37%), voltaje

(87,13%) y energía de (80,48%).

La voltametría cíclica (Figura 3) muestra los pares redox V^{2+}/V^{3+} a alrededor de los -0,6V y V^{4+}/V^{5+} a alrededor de los 0,9V. La voltametría

cíclica sobre grafito muestra menos complejidad, mayor reversibilidad, pares redox definidos reversibles y ocurrencia de procesos más selectivos.

Figura 3. Voltametría Cíclica de electrodos de carbón en VOSO₄ / H₂SO₄



La Figura 4 muestra la celda de flujo utilizada, el diseño que se aprecia permite una distribución uniforme de flujo de electrolito sobre los electrodos de trabajo, los cuales son separados por una membrana intercambiadora de protones, que mantiene la conductividad iónica y evita la mezcla de catolito y anolito. En esta etapa, se realizó el diseño y construcción de un reactor de platos paralelos con flujo de electrolito, de diseño sencillo, simple geometría, bajo costo relativo y larga duración (figura 4). Incorpora dos placas pla-

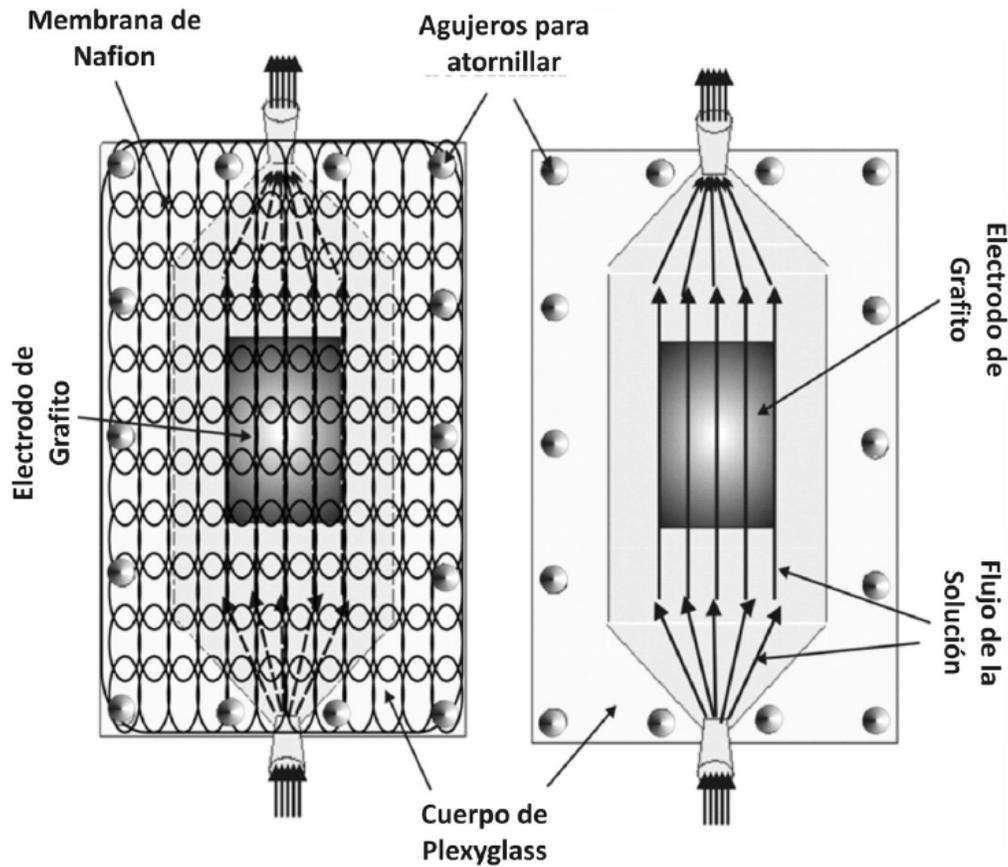
nas de grafito de alta pureza como electrodos (100 cm² de área superficial), fijados paralelos uno al otro y con 0,5 cm de distancia, en compartimientos separados por una membrana catiónica de Nafion 107. El cuerpo transparente de la celda es de plexyglass, material resistente a ácidos moderados y con un diseño especial de entrada y salida de flujo, para lograr una distribución uniforme de flujo de electrolito sobre los electrodos. La celda fue diseñada con flujos separados y con reciclado, de anolito y catolito para máxima eficiencia. En

los experimentos se ha utilizado una velocidad de flujo bajo condiciones de flujo laminar, según definido por el número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho \bar{U}d}{\mu}$$

donde ρ es densidad del fluido, μ la viscosidad absoluta, \bar{U} velocidad de flujo y d longitud de camino del flujo.

Figura 4. Celda de dos compartimientos y dos electrodos para electrogeneración en un sistema de flujo

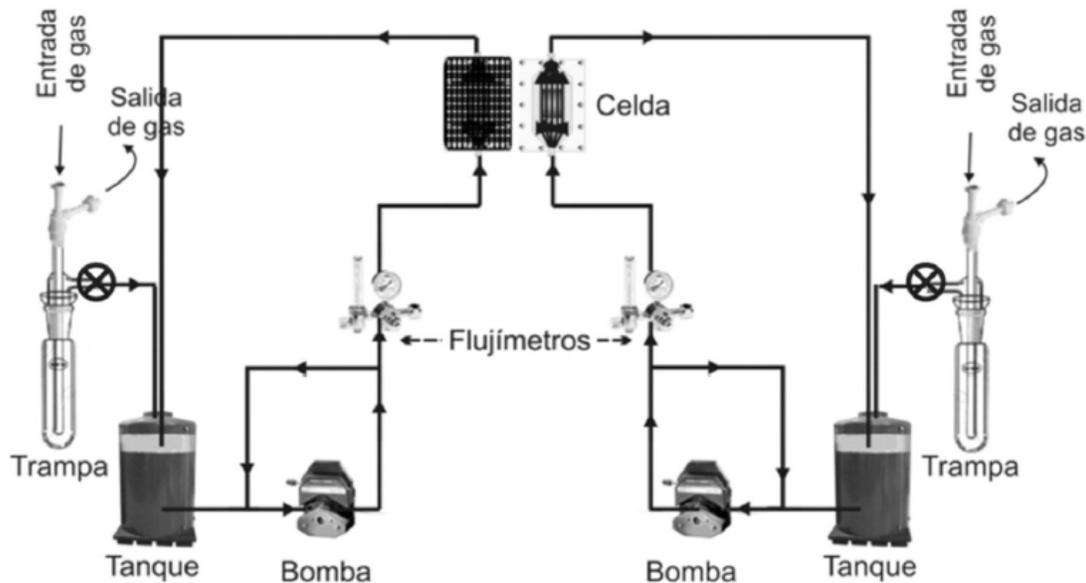


El sistema completo con flujo se presenta en la Figura 5, la experimentación se pudo realizar bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar, N₂). El montaje ya hecho, fue probado en medio acuoso y correcciones por fugas realizadas (Figura 5) incorporando dos bombas y dos flujíme-

tros, para el mantenimiento y control del flujo del electrolito, en cada uno de los compartimientos de la celda por separado. Se evitó sobrepresión en el sistema, por la incorporación de brazos laterales de retorno y trampas de desahogo. El sistema también incorpora dos reservorios (10 Lts) para

anolito y catolito. La experimentación se pudo realizar bajo condiciones de atmósfera inerte (Ar, N₂). Los experimentos preliminares nos permitieron determinar condiciones de funcionamiento y parámetros de celda.

Figura 5. Diagrama del Sistema con Flujo



Conclusiones

El rendimiento energético en estas celdas supera el 80% y a ello se suma, además de características ya citadas, un suministro ininterrumpido de electricidad, disponibilidad en casos de emergencia, acoplamiento con fuentes de suministro de energía, en particular con energías alternativas, larga vida de funcionamiento, problemas mínimos de autodescarga, funcionamiento inmediato cuando requerido, mantenimiento sencillo, baja contaminación y larga reciclabilidad. Con los resultados en celda estática y el diseño y construcción de celda y sistema de flujo, se estudiará el efecto de parámetros electroquímicos y condiciones óptimas de operación de la celda. El proyecto está en desarrollo, se ha hecho el diseño y montaje de celda y sistema con flujo,

actualmente se prepara y recarga ex-situ el medio electrolítico. Paralelamente y con el laboratorio de Física aplicada, se completó y adaptó al estudio un simulador solar. Se determinan figuras de mérito y se diseña el sistema de recarga. Se inicia la etapa de cuantificación.

Agradecimiento

Al ONCTI; proyecto PEII 2011001392 y a la Universidad de Los Andes (ULA), por el apoyo y financiamiento.

Referencias Bibliográficas

Beck, F.; Ruetschi, P. (2000). Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. *Electrochim. Acta.* 45: 2467.

Colt, G.; Márquez, J.; Martínez, Y.; Márquez, O. (2010). Evaluación de una Celda Redox de Vanadio. *Univ. Cienc. Tecnol.* 56.

Haddadi, V.; Kazacos, M.; Skyllas, M. (1995). Electrochemical Behavior of Vanadium (V) Compounds in H₂SO₄ Solution. *J. Appl. Electrochem.* 25: 29.

Pellegrini, A.; Spaziante, P. (1978). Patent GB2030349A10.

Skyllas-Kazacos, M.; Peng, C.; Cheng, M. (1999). Evaluation of precipitation inhibitors for supersaturated vanadyl electrolytes for the vanadium redox battery. *Electrochem. and Solid State Lett.* 2(3): 121-122.

Skyllas-Kazakos, M.; Rychcik, M.; Robins, G.R.; Fane, G.A.; Green, M.J. (1986). New All-Vanadium Redox Flow Cell. *Electrochem. Soc.* 133(5):1057.

Tokuda, N.; Kumamoto, T.; Shigematsu, T.; Deguchi, H.; Ito, T.; Yoshikawa, N.; Hara, T. (1998). Development of a redox flow battery system. *SEI Technical Review N°45. Understanding the Poor Thermal Stability of V⁵⁺ Electrolyte Solution in Vanadium Redox Flow Batteries.* *J. Power Sources*, 196(7):3669.

Vijayakumar, M.; Burton, S. D.; Huang, C.; Li, L.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J.; Skyllas-Kazacos, M. (2010a). Nuclear Magnetic Resonance Studies on Vanadium(IV) Electrolyte Solutions for Vanadium Redox Flow Battery. *J. Power Sources*. 195. 7709.

Vijayakumar, M.; Li, L.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Zhang, H.; Hu, J. (2010b). Towards understanding the poor thermal stability of V⁵⁺ electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries. *Journal of Power Sources*. 196(7):3669.

Zitto, R. (1993). Patent PCT/GB93/02110.