

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA ENERGÉTICA
SOSTENIBLE

TRABAJO FIN DE MASTER

MODELIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE BATERÍAS DE FLUJO REDOX DE VANADIO MEDIANTE MÉTODOS NUMÉRICOS



Estudiante: Martínez López, Joseba

Director/Directora: Herranz Soler, Margarita Eugenia

Curso: 2022-2023

Fecha: Bilbao, 17, julio, 2023

Resumen

En los últimos años, las baterías han ganado protagonismo debido a una combinación de factores que han aumentado su importancia. Algunos de estos factores incluyen la creciente demanda de energía y la adopción de fuentes de energía renovable. Las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB, *Vanadium Redox Flow Batteries*) se presentan como una opción adecuada para aplicaciones estacionarias, ya que ofrecen una vida útil prolongada, alta eficiencia y seguridad. Sin embargo, su baja densidad de potencia y los altos costos se consideran desventajas importantes para su integración comercial.

Para hacer frente a estos problemas, se están probando nuevas geometrías de celda y configuraciones de electrodos. El objetivo de este trabajo es analizar el impacto de aplicar una compresión variable a los electrodos en el rendimiento electroquímico de las baterías de flujo redox de vanadio. Para la realización de la tarea se han empleado herramientas de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, *Computational Fluid Dynamics*). Se ha realizado el análisis fluidodinámico y electroquímico de la celda. Además, se ha llevado a cabo la comparación de los resultados obtenidos de aplicar una compresión variable con casos con compresión de electrodo, a fin de comprender el comportamiento de la celda bajo diferentes condiciones. La compresión variable ofrece valores de voltaje y densidad de potencia mayores cuando trabaja con caudales de electrolito mayores. Sin embargo, determinar el valor de área activa bajo una compresión variable es un factor importante a la hora de mejorar el rendimiento obtenido de la compresión variable.

Palabras clave

Vanadium Redox Flow Batteries; VRFB; Dinámica de Fluidos Computacional; CFD; batería; densidad de potencia; electrodo; área activa; porosidad; conductividad; electroquímica.

Laburpena

Azken urteotan, bateriek protagonismoa irabazi dute, garrantzia handitu duten faktoreen konbinazioaren ondorioz. Faktore horietako batzuk energia-eskaera gero eta handiagoa eta energia-iturri berriztagarriak hartzea dira. Banadiozko redox fluxu-bateriak (VRFB, Vanadium Redox Flow Batteries) aplikazio egonkorretarako aukera egoki gisa aurkezten dira, balio-bizitza luzea, efizientzia eta segurtasun handia eskaintzen baitute. Hala ere, bere potentzia dentsitate baxua eta kostu handiak desabantaila garrantzitsutzat jotzen dira bere integrazio komertzialerako.

Arazo horiei aurre egiteko, gelaxkaren geometria berriak eta elektrodoen konfigurazioak probatzen ari dira. Lan honen helburua da banadioko redox fluxu-baterien errendimendu elektrokimikoan elektrodoei konpresio aldakor bat aplikatzearen inpaktua aztertzea. Ataza egiteko Fluido Konputazionalen Dinamikako tresnak erabili dira (CFD, Computational Fluid Dynamics). Gelaxkaren analisi fluidodinamikoa eta elektrokimikoa egin du. Gainera, elektrodo-konpresioa duten kasuekin konpresio aldakor bat aplikatzean lortutako emaitzak alderatu dira, gelaxkaren portaera baldintza desberdinetan ulertzeko. Konpresio aldakorrak tentsio eta potentzia dentsitate balio handiagoak eskaintzen ditu elektrolitozko emari handiagoekin lan egiten duenean. Hala ere, konpresio aldakor baten pean eremu aktiboaren balioa zehaztea faktore garrantzitsua da konpresio aldakorretik lortutako errendimendua hobetzeko.

Hitz-gakoak

Vanadium Redox Flow Batteries; VRFB; Fluido Konputazionalen Dinamika; CFD; bateria; potentzia-dentsitatea; elektrodoa; eremu aktiboa; porositatea; eroankortasuna; elektrokimika.

Abstract

In recent years, batteries have gained prominence due to a combination of factors that have increased their importance. Some of these factors include the increasing demand for energy and the adoption of renewable energy sources. Vanadium Redox Flow Batteries (VRFB) are presented as a suitable option for stationary applications, as they offer long life, high efficiency and safety. However, their low power density and high costs are considered major disadvantages for their commercial integration.

To address these problems, new cell geometries and electrode configurations are being tested. The aim of this work is to analyse the impact of applying variable electrode compression on the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries. Computational Fluid Dynamics (CFD) tools have been used to carry out this task. The fluid dynamic and electrochemical analysis of the cell has been carried out. In addition, a comparison of the results obtained from applying variable compression with cases with electrode compression has been carried out in order to understand the behaviour of the cell under different conditions. Variable compression offers higher voltage and power density values when working with higher electrolyte flow rates. However, determining the active area value under variable compression is an important factor in improving the performance obtained from variable compression.

Keywords

Vanadium Redox Flow Batteries; VRFB; Computational Fluid Dynamics; CFD; battery; power density; electrode; active area; porosity; conductivity; electrochemistry.

Contenido

Resumen.....	iii
Laburpena.....	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras.....	xi
Índice de tablas	xiii
Abreviaturas.....	xiv
Nomenclatura	xv
1 MEMORIA.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Contexto.....	4
1.3 Objetivos y alcance del trabajo	5
1.4 Beneficios que aporta el trabajo.....	5
1.5 Análisis del estado del arte	6
1.5.1 Principio de funcionamiento.....	7
1.5.2 Componentes principales.....	8
1.5.2.1 Electrodo.....	8
1.5.2.2 Electrolito.....	10
1.5.2.3 Membrana	10
2 METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO.....	12
2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos.....	12
2.1.1 Análisis numérico.....	12
2.1.1.1 Ecuación de Nernst.....	13
2.1.1.2 Ecuación de Nernst-Planck.....	14
2.1.1.3 Sobrepotencial.....	15
2.1.1.4 Ecuación de Butler-Volmer.....	17
2.1.2 Desarrollo del modelo numérico.....	18
2.1.2.1 Geometría.....	18
2.1.2.2 Definición de las reacciones y especies	19
2.1.2.3 Condiciones de contorno	22
2.1.2.4 Mallado	26
2.1.3 Resultados.....	29
2.1.3.1 Validación experimental.....	29

2.1.3.2	Aplicación de compresión variable	31
2.1.3.3	Análisis fluidodinámico	34
2.1.3.4	Curvas carga-descarga	37
2.1.3.5	Curvas de polarización.....	40
2.1.3.6	Curvas de densidad de potencia	42
3	ASPECTOS ECONÓMICOS.....	48
3.1	Descripción del presupuesto y/o presupuesto ejecutado.....	48
3.1.1	Mano de obra.....	48
3.1.2	Amortizaciones.....	48
3.1.3	Coste total.....	48
4	CONCLUSIONES.....	49
4.1	Publicaciones.....	51
5	BIBLIOGRAFÍA.....	52

Índice de figuras

Figura 1. Mix de generación eléctrica de la Unión Europea en 2021. Fuente : Eurostat.....	1
Figura 2. Aumento anual de almacenamiento en baterías. Fuente : Elaboración propia.....	2
Figura 3. Vista esquemática de una VRFB y sus componentes principales. Fuente : [24].....	7
Figura 4. Sobrepotenciales reflejados en la curva de polarización de una batería. Fuente : [38]	
.....	17
Figura 5. Geometría del modelo de celda VRFB.....	18
Figura 6. Condición de contorno de toma a tierra en electrodo negativo.	22
Figura 7. Condición de contorno de no flujo en electrodo positivo y negativo.....	22
Figura 8. Condición de contorno de aislamiento en electrodo negativo, positivo y membrana.	
.....	23
Figura 9. Condición de contorno de flujo de entrada en ambos electrodos.	23
Figura 10. Condición de contorno de flujo de salida en ambos electrodos.	24
Figura 11. Condición de contorno de densidad de corriente de electrodo en la interfaz entre membrana y ambos electrodos.....	24
Figura 12. Condición de contorno de corriente de electrodo en el cátodo.....	25
Figura 13. Dominios de aplicación de valores iniciales.....	25
Figura 14. Dominios de aplicación de electrodo poroso.....	26
Figura 15. Mallado del modelo computacional.....	27
Figura 16. Estudio de dependencia de malla.	28
Figura 17. Validación del modelo de 5cm ² con los resultados de [41].....	31
Figura 18. Nuevos diseños propuestos con compresión variable. A la izquierda, flujos opuestos, a la derecha, flujos paralelos.....	32
Figura 19. Dirección del eje Y respecto al modelo.....	33
Figura 20. Curva de conductividad en función de la compresión local.....	34
Figura 21. Curva de porosidad en función de la compresión local.	34
Figura 22. Evolución de la caída de presión en función del caudal de electrolito.....	35
Figura 23. Evolución de la presión del electrolito en función del grado de avance en el electrodo.....	35
Figura 24. Distribución de presiones. (a) Flujos opuestos y (b) flujos paralelos. Escala en Pa...36	
Figura 25. Curvas de carga-descarga para la celda de 20 cm ² con compresión variable.....	38
Figura 26. Curvas de carga-descarga representadas en 3D con MATLAB.....	38
Figura 27. Eficiencia de voltaje para diferentes densidades de corriente.....	39
Figura 28. Voltaje promedio en ciclo carga-descarga.	39
Figura 29. Curva de polarización de la celda de compresión variable a un SOC=0.5 y caudal de 30 ml/min.....	40
Figura 30. Curvas de polarización para SOC=0.5 representadas en 3D con MATLAB.....	41
Figura 31. Curva de polarización para caso con compresión variable y caso con 25% de compresión constante. SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.....	41
Figura 32. Curva de potencia para el modelo con compresión variable a un SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.....	42
Figura 33. Curvas de potencia para SOC=0.5 representadas en 3D con MATLAB.	43
Figura 34. Máxima densidad de potencia alcanzada para los diferentes caudales. Modelo con compresión variable, SOC de 50%.....	43

Figura 35. Curva de densidad de potencia para caso con compresión variable y caso con 25% de compresión constante. SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.....	44
Figura 36. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50%.....	44
Figura 37. Influencia del área activa en el voltaje de la celda.....	45
Figura 38. Curvas de densidad de potencia para diferentes áreas activas. SOC del 50% y caudal de 30 ml/min.....	46
Figura 39. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50% y caudal de 30 ml/min.....	46
Figura 40. Curvas de densidad de potencia para diferentes áreas activas. SOC del 50% y caudal de 80 ml/min.....	47
Figura 41. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50% y caudal de 80 ml/min.....	47

Índice de tablas

Tabla 1. Resultados del estudio de dependencia de la malla.....	28
Tabla 2. Parámetros geométricos del modelo.....	29
Tabla 3. Parámetros del electrodo.....	29
Tabla 4. Parámetros del electrolito[13], [41].....	29
Tabla 5. Parámetros electroquímicos del modelo[13].	30
Tabla 6. Parámetros de operación de la celda.	30
Tabla 7. Características geométricas de la celda de 20 cm ² con compresión variable.....	32
Tabla 8. Resultados de porosidad y conductividad del Sigracell GFD 4.6 EA en función de la compresión.	33
Tabla 9. Velocidades promedio para caso sin compresión y con compresión variable en función del caudal.....	37
Tabla 10. Costes de mano de obra.	48
Tabla 11. Costes de amortización de hardware y software.....	48
Tabla 12. costes totales del proyecto.....	48

Abreviaturas

AORFB	Aqueous Organic Redox Flow Battery
CFD	Computational Fluid Dynamics
ESS	Energy Storage Systems
IEA	International Energy Agency
PEM	Proton Exchange Membrane
SOC	State of Charge
VRFB	Vanadium Redox Flow Batteries

Nomenclatura

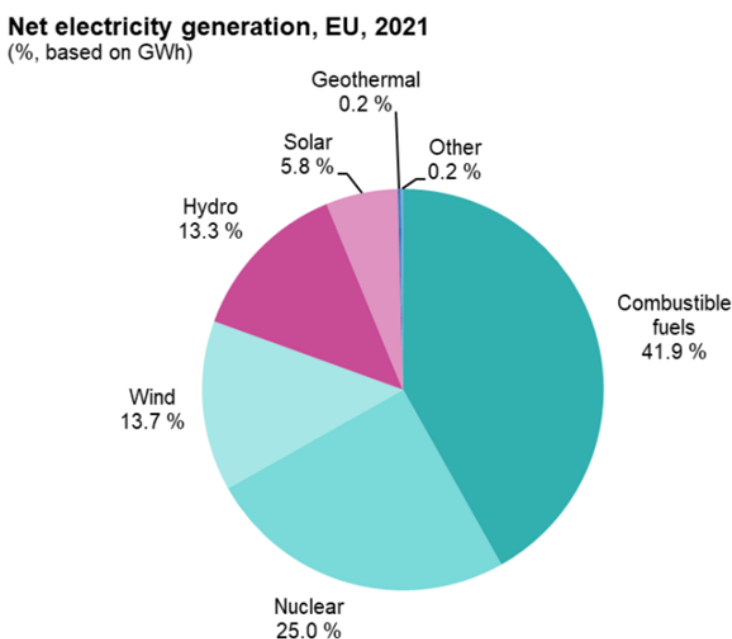
α_{pos}	Coeficiente de transferencia de carga positivo
α_{neg}	Coeficiente de transferencia de carga negativo
ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpía
ΔS	Variación de entropía
A	Área específica superficial
a	Actividad
β	Grado de disociación
c	Concentración
D	Coeficiente de difusión
D_i^{eff}	Difusividad
ε	Porosidad
E	Potencial eléctrico
$E^{\ominus'}$	Potencial eléctrico redox
$E_{0,pos}$	Potencial de referencia de la reacción del cátodo
$E_{0,neg}$	Potencial de referencia de la reacción del ánodo
$E_{eq,pos}$	Potencial de equilibrio del cátodo
$E_{eq,neg}$	Potencial de equilibrio del ánodo
F	Constante de Faraday
I	Intensidad
I_0	Corriente de intercambio
$i_{0,neg}$	Corriente de referencia del ánodo
$i_{0,pos}$	Corriente de referencia del cátodo
i_l	Densidad de corriente del electrolito
i_s	Densidad de corriente del electrodo
K	Constante de equilibrio

k_d	Velocidad de la reacción de disociación
k_{neg}	Constante de velocidad de reacción del ánodo
k_{pos}	Constante de velocidad de reacción del cátodo
L	Longitud
η	Sobrepotencial total
η_{ion}	Sobrepotencial iónico
η_{ohm}	Sobrepotencial óhmico
N_i	Flujo molar
N	Número de celdas
n	Nº de moles de electrones
ϕ_l	Potencial de fase líquida
ϕ_s	Potencial de fase sólida
σ_e	Conductividad del electrolito
R	Constante de los gases ideales
R_i	Término fuente de las reacciones en el electrodo
R_{ion}	Resistencia iónica
R_m	Resistencia de la membrana
R_{ohm}	Resistencia óhmica
r_d	Término fuente de disociación
S	Sección
T	Temperatura
U_{tot}	Voltaje de funcionamiento del stack
u	Movilidad
u	Campo de velocidades
γ	Coefficiente de actividad
z	Número de carga

1 MEMORIA

1.1 Introducción

En la actualidad, ciertos factores como el incremento en la demanda y la preocupación por el medio ambiente han provocado una transición desde los combustibles fósiles hacia la generación de energía renovable [1]–[4]. Esta transición se basa en la utilización de fuentes de energía más limpias y sostenibles, como la energía solar, eólica, hidroeléctrica y geotérmica. Como se puede observar en la Figura 1, aproximadamente el 20% de la electricidad generada es de origen renovable, sin tener en cuenta la hidroeléctrica[5]. Sin embargo, queda camino por recorrer. El Marco de Energía y Clima para 2030 [6] estableció los objetivos y políticas de la Unión Europea para facilitar la transición hacia fuentes de energía más limpias y alcanzar los compromisos del Acuerdo de París de la UE, donde se fijó como objetivo un 32% de participación de energías renovables.



eurostat 

Figura 1. Mix de generación eléctrica de la Unión Europea en 2021. Fuente : Eurostat.

A medida que la generación de energía renovable se ha expandido rápidamente, se han vuelto evidentes los desafíos asociados con la intermitencia y la variabilidad de estas fuentes de energía. Durante períodos de alta generación de energía renovable, como en días soleados o ventosos, puede producirse un exceso de energía que no puede ser absorbido por la red eléctrica en su totalidad. Por otro lado, en momentos de baja generación, como durante la noche o en días sin viento, puede haber una escasez de energía. Estos desequilibrios entre la oferta y la demanda pueden causar fluctuaciones en la red eléctrica, afectando la estabilidad del suministro y generando problemas como apagones o la necesidad de recurrir a fuentes de energía convencionales. En este contexto, los sistemas de almacenamiento de energía (ESS,

Energy Storage Systems) se presentan como una salvaguarda fundamental para el despliegue efectivo de fuentes de energía renovable [7], [8].

Para superar estos desafíos, los sistemas de almacenamiento de energía desempeñan un papel fundamental al permitir la captura y almacenamiento de la energía generada durante los períodos de alta producción, y liberarla cuando la demanda es alta o la generación es baja. Estos sistemas ayudan a equilibrar la oferta y la demanda, estabilizando la red eléctrica y permitiendo un suministro de energía constante y confiable.

En reconocimiento al papel fundamental de las baterías en la transición hacia un sistema energético más sostenible, la Unión Europea ha designado el sector de las baterías como estratégico, a través del Plan Estratégico de Tecnología de Energía (SET Plan, Strategic Energy Technology Plan)[9]. Este enfoque estratégico se basa en la comprensión de que las baterías son una tecnología clave para impulsar la adopción generalizada de energías renovables, electrificación del transporte y almacenamiento de energía a gran escala. La UE reconoce la necesidad de establecer una cadena de valor completa para las baterías, que abarque desde la investigación y el desarrollo hasta la producción, el reciclaje y la reutilización de los materiales.

Como se puede ver en la Figura 2, según datos proporcionados por la IEA, el sector del almacenamiento en baterías está en fase de crecimiento exponencial, siendo Estados Unidos y China los dos principales protagonistas[10].

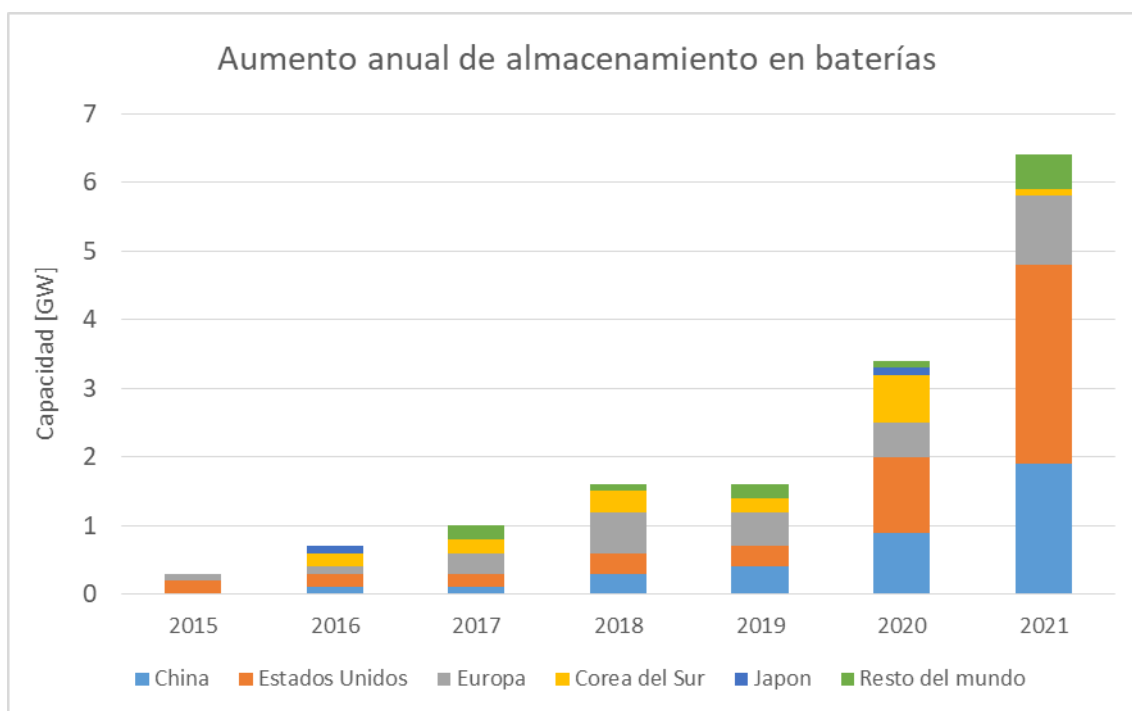


Figura 2. Aumento anual de almacenamiento en baterías. Fuente : Elaboración propia.

En este punto es donde las baterías de flujo redox toman protagonismo. Han emergido como candidatas relevantes en el sector. Una de las características clave es su capacidad para separar la potencia y la energía almacenada. Esto permite ajustar y dimensionar independientemente los componentes de la propia batería en función de las necesidades, es decir, son modulares y flexibles en términos de diseño. Ofrecen una alta escalabilidad,

pudiéndose ajustar a diferentes demandas de energía, y tienen una larga vida útil gracias a su ciclabilidad sin degradación significativa. Todo esto ayuda a que los costes de mantenimiento sean relativamente bajos en comparación con otro tipo de tecnologías, donde el desgaste de los componentes es mayor[11]. El enfoque está puesto principalmente la reducción de costes y mejora del rendimiento y densidades de potencia, ya que aún es una tecnología en fase de maduración[12].

La mejora del rendimiento de estos equipos es un reto más que desafiante, pues existen múltiples componentes y técnicas que emplear. Principalmente se han de comprender los fenómenos físicos que ocurren en el funcionamiento de este tipo de baterías, a fin de tener un punto de partida para su optimización. Es en este punto donde los modelos numéricos basados en CFD (Computational Fluid Dynamics) se muestran como una herramienta de gran valor a la hora de realizar esta tarea.

Uno de los primeros modelos que ya incorporaba los tres mecanismos de transporte de especies activas (difusión, migración y convección)[13], permitió reproducir con precisión los resultados obtenidos experimentalmente, y sentar la base del posterior desarrollo. A partir de ese punto, multitud de parámetros fueron estudiados, como el espesor de electrodo, el caudal, el diseño de los canales, la distribución de las especies activas y pérdidas de potencial, tanto en modelos 2D como 3D[14]–[18].

Actualmente, se está poniendo un mayor énfasis en la compresión del electrodo, debido a su gran potencial para impactar en múltiples variables. Diferentes autores apuntan a una mejora de la conductividad iónica y el transporte de especies [19], mayor eficiencia energética [16] y mayor capacidad y potencia [20] con valor de compresión entre el 20 y el 30%.

El diseño novedoso aplicado en este trabajo se basa fundamentalmente en el parámetro de compresión del electrodo. Sin embargo, este parámetro no se aplicará de manera constante y uniforme, sino que variará en función de la dirección del flujo de electrolito.

1.2 Contexto

Este Trabajo Fin de máster se ha llevado a cabo en el marco de las prácticas realizadas en el Departamento de Ingeniería Energética de la Escuela de Ingeniería de Vitoria-Gasteiz. El Departamento de Ingeniería Energética colabora de forma activa en el proyecto CIC energigUNE 2022 (CICe2022), cuyo objetivo principal se centra en la investigación en tecnologías complementarias de almacenamiento de energía electroquímica para su aplicación estacionaria.

El proyecto CICe2022 se alinea con los objetivos y estrategias de Euskadi, España y Europa, representando una importante oportunidad para la transición energética y la descarbonización del sistema eléctrico. Este objetivo estatal se refleja a través del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC), que reconoce el almacenamiento de energía como una pieza clave en su materialización. En 2021, se publicó la Estrategia de Almacenamiento Energético con el objetivo de alcanzar los 20GW en 2030. En Euskadi, el proyecto CICe2022 se presenta como una oportunidad destacada en el marco del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI) 2030. El trabajo recogido en el presente documento trata sobre los avances realizados en la segunda línea de investigación del CICe2022, cuyo objetivo es desarrollar baterías de flujo redox (RFB) de alto rendimiento basadas en químicas alternativas. Esta línea está liderada por el CIC energigUNE, centro de investigación de referencia nacional y europeo en almacenamiento energético, y cuenta con socios distinguidos como Tekniker y Polymat, siendo también centros de gran reconocimiento en investigación.

Como se ha mencionado antes, este Trabajo de Fin de Master se desarrolla dentro de la segunda línea de investigación, en concreto, en baterías de flujo redox. La tarea asignada al Departamento de Ingeniería Energética consiste en desarrollar y validar un modelo multifísico (fluidodinámicos y electroquímicos) para RFBs, mediante técnicas CFD. Otro objetivo de la tarea consiste en buscar nuevos diseños que permitan aumentar el rendimiento de la batería, objetivo principal en el que se ha centrado este trabajo.

1.3 Objetivos y alcance del trabajo

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar un modelo multifísico de batería de flujo redox mediante el empleo de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD). El modelo agrupará de manera conjunta los fenómenos fluidodinámicos y electroquímicos, y se validarán los resultados computacionales con datos experimentales de la bibliografía. Se aplicará un nuevo diseño, aplicando una compresión variable al electrodo, a fin de mejorar el rendimiento de la batería y analizar el impacto en el comportamiento de esta.

Con el fin de lograr el objetivo principal mencionado, se han establecido los siguientes hitos:

- Crear un modelo tipo reuniendo la parte fluidodinámica y electroquímica de los procesos existentes en la celda.
- Con el fin de validar la malla empleada en las simulaciones, llevar a cabo un análisis de dependencia de la malla, y comparar los resultados obtenidos con los datos experimentales existentes en la literatura.
- Aplicar la compresión variable al electrodo del modelo ya validado experimentalmente.
- Analizar el comportamiento del flujo de electrolito (velocidad y caída de presión) comparando el caso base con el nuevo diseño con compresión variable.
- Obtener las curvas de carga-descarga y curvas de polarización.
- Evaluar las curvas de densidad de potencia.
- Comparar con casos con compresión constante.

1.4 Beneficios que aporta el trabajo

En la actualidad, los sistemas de almacenamiento de energía han adquirido un papel fundamental en la transición hacia una matriz energética más sostenible y eficiente. Sin embargo, el desarrollo de estos sistemas presenta desafíos significativos, especialmente en la modelización computacional de su comportamiento multifísico.

El objetivo principal de este trabajo es generar un modelo computacional que refleje la multifísica de una celda de almacenamiento de energía real y validar dicho modelo utilizando resultados disponibles en la bibliografía científica. Una vez validado el modelo, se explorará un enfoque de diseño novedoso basado en la compresión variable de la celda.

Se espera que los resultados obtenidos en este trabajo contribuyan al avance en la comprensión y optimización de las baterías. Además, el enfoque de diseño propuesto puede abrir nuevas posibilidades para mejorar el rendimiento y la eficiencia de estos sistemas, allanando el camino hacia una implementación más amplia y efectiva de tecnologías de almacenamiento de energía en diversos sectores.

1.5 Análisis del estado del arte

Las baterías de flujo redox, son una tecnología de almacenamiento de energía que emplea soluciones electrolíticas y parejas redox almacenadas en estado líquido. Estos pares redox se encuentran en diferentes estados de oxidación, en función de si la batería se encuentra almacenando energía o liberándola. Estas reacciones redox son reversibles, mediante estas se realizan los ciclos de carga-descarga.

Estas baterías se caracterizan por su capacidad de almacenamiento escalable y su larga vida útil, lo que las convierte en una opción potencial para aplicaciones de gran escala, ofreciendo la estabilidad necesaria al sistema al integrar energías renovables. La variante que cuenta con un mayor desarrollo y potencial es la batería de flujo redox de vanadio. Desde que esta tecnología se presentó por primera vez en 1985 por Skyllas-Kazacos [21], ha tomado protagonismo en la escena actual de transición energética, por la simpleza de su diseño.

A continuación se listan las principales ventajas [12], [22]:

- A diferencia de otras tecnologías como ion-litio, potencia y energía son independientes. La energía depende del volumen de los tanques donde se almacena el electrolito, mientras que la potencia depende del tamaño del stack de celdas.
- Los costes de mantenimiento son bajos gracias a su simplificado diseño.
- Los tiempos de respuesta son cortos gracias a la rápida cinética de la electroquímica.
- En caso no utilizar la batería en un largo período de tiempo, la pérdida de capacidad es mínima.
- Alta escalabilidad y extensa vida útil.
- La contaminación entre ambos electrolitos es inapreciable.

Sin embargo, esta tecnología se encuentra en los primeros pasos de su implantación comercial, y presenta ciertas desventajas[17], [23]:

- Alto coste del almacenamiento de energía.
- Baja densidad de potencia.
- Baja energía específica.
- Necesidad de implantar bombas para la circulación del electrolito.

1.5.1 Principio de funcionamiento

En las baterías de flujo redox de vanadio el principio de funcionamiento se basa en la conversión electroquímica de los reactivos presentes en el electrolito. Estos reactivos son pares redox. El electrolito con los reactivos está almacenado en tanques, uno para el lado positivo, y otro para el negativo.

Cada tanque contiene vanadio en dos estados de oxidación diferentes. En un tanque, se encuentra el electrolito de vanadio en estado de oxidación V^{2+} y V^{3+} , mientras que en el otro tanque se encuentra el electrolito de vanadio en estado de oxidación V^{4+} y V^{5+} .

Mediante el uso de bombas mecánicas, el electrolito es bombeado a través de los electrodos, donde ocurren las reacciones químicas. En esta configuración, el ánodo está en contacto con el electrolito que contiene vanadio en estado de oxidación V^{4+} y V^{5+} , mientras que el cátodo está en contacto con el electrolito que contiene vanadio en estado de oxidación V^{2+} y V^{3+} .

Para evitar la contaminación cruzada y garantizar el correcto funcionamiento de la batería, se utiliza una membrana selectiva de iones. Esta membrana separa los electrodos y es responsable de prevenir la mezcla de las especies de vanadio en cada lado. Además, la membrana permite el paso selectivo de protones de hidrógeno a través de ella, lo cual es necesario para mantener el equilibrio de carga durante las reacciones electroquímicas.

En el caso de cargar la batería, a causa de la energía eléctrica, en el electrodo negativo, ánodo, se genera una reducción, pasando de V^{3+} a V^{2+} . En el caso del electrodo positivo, el cátodo, ocurre una oxidación, pasando de V^{4+} a V^{5+} . De esta manera, la energía eléctrica se convierte en energía química almacenada en forma de pares redox. En caso de descargar la batería, ocurren las reacciones inversas a las antes mencionadas, liberando la energía química y generando energía eléctrica.

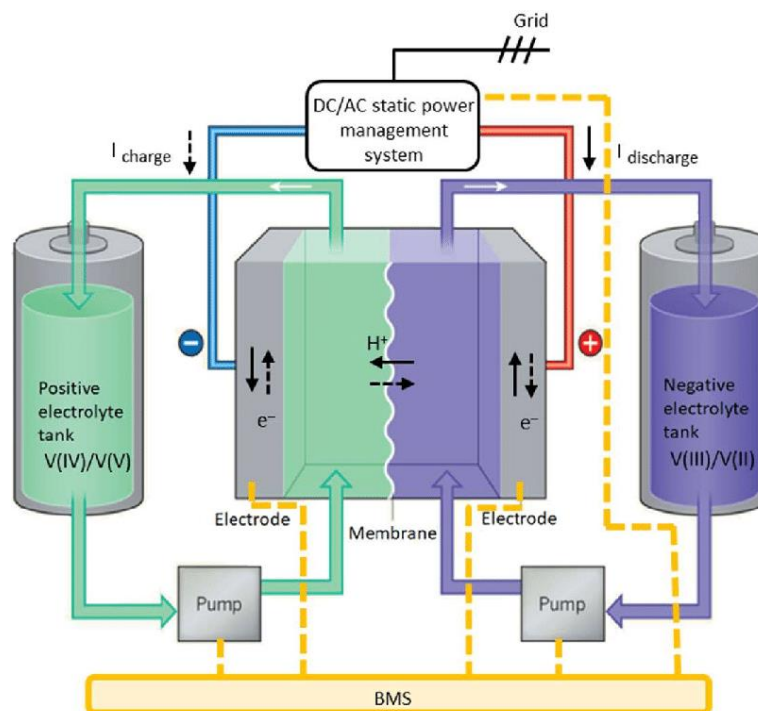
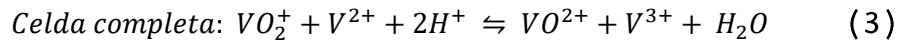
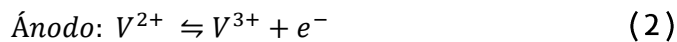
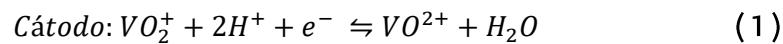


Figura 3. Vista esquemática de una VRFB y sus componentes principales. Fuente : [24]

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la VRFB se muestran a continuación:



Estas reacciones representan la transferencia de electrones entre los estados de oxidación del vanadio en los electrodos. A medida que se bombea el electrolito a través de la celda de flujo y se llevan a cabo estas reacciones electroquímicas, se almacena energía química en la forma de cambios en los estados de oxidación del vanadio.

1.5.2 Componentes principales

Como se ha comentado anteriormente, las VRFB controlan de manera independiente la potencia y la energía, mediante el tamaño del stack y el de los tanques respectivamente. En este punto se tratarán los componentes principales que forman la unidad básica del stack, es decir, la celda.

1.5.2.1 Electrodo

Ciertamente, el electrodo es uno de los componentes más destacados en la celda y está siendo objeto de intensa investigación [25], [26]. No se trata de un participante más en la reacción, sino que desempeña un papel fundamental al proporcionar los sitios activos necesarios para desencadenar las reacciones redox [27].

En una batería, el electrodo actúa como el lugar donde ocurren las reacciones electroquímicas. En el caso de una VRFB, tanto el electrodo positivo (cátodo) como el electrodo negativo (ánodo) desempeñan un papel esencial. Estos electrodos están hechos de materiales porosos con una alta área superficial para maximizar la interacción con las especies activas.

Principalmente se buscan las siguientes características para escoger un electrodo [27], [28]:

- **Alta conductividad eléctrica.** El electrodo debe tener una alta conductividad eléctrica para facilitar el flujo de electrones y evitar frenar las reacciones electroquímicas. Esto garantiza una transferencia eficiente de carga durante la carga y descarga de la batería.
- **Estabilidad electroquímica en su ventana de operación.** El electrodo debe ser electroquímicamente estable dentro de la ventana de operación de la batería. Esto significa que debe mantener su integridad estructural y no sufrir degradación significativa debido a las reacciones redox repetidas. Una buena estabilidad electroquímica asegura una vida útil más larga y un rendimiento confiable de la batería.

- **Alta área activa.** Es deseable que el electrodo tenga una alta área superficial activa. Esto se logra mediante el uso de materiales porosos y estructuras adecuadas en el electrodo. Una alta área activa aumenta la disponibilidad de sitios de reacción, lo que permite un mayor número de reacciones electroquímicas.
- **Porosidad óptima.** El electrodo debe tener una porosidad óptima que equilibre la actividad electroquímica y las pérdidas hidráulicas. La porosidad proporciona espacios para el flujo de electrolitos a través del electrodo, lo que permite una interacción eficiente entre los iones vanadio y los sitios activos del electrodo. Es importante mantener una porosidad adecuada sin causar grandes pérdidas de presión hidráulica que podrían afectar el rendimiento general de la batería.
- **Bajo coste.** El electrodo debe estar compuesto de materiales abundantes, lo que hace que sus costes se reduzcan, mejorando así su competitividad frente a otro tipo de tecnologías.

Estos electrodos normalmente son compuestos basados en carbono, y los más comunes son fieltros de grafito o carbono y papeles de carbono [29]. Los de fieltro de carbono son los que parecen estar más adelantados por los últimos avances conseguidos en su investigación. Por otro lado, los electrodos sin ningún tipo de tratamiento presentan resultados insuficientes en términos de rendimiento y eficiencia en las VRFB. Sin embargo, mediante diferentes técnicas de mejora, como tratamientos superficiales, dopaje, adición de nanopartículas o variación estructural de los microporos, es posible potenciar significativamente la cinética de las reacciones electroquímicas y, por lo tanto, mejorar el desempeño de los electrodos [30].

Los tratamientos superficiales se utilizan para modificar la composición química y la estructura superficial del electrodo. Por ejemplo, mediante el recubrimiento de la superficie del electrodo con una capa delgada de materiales activos o catalizadores, se puede aumentar la actividad electroquímica y facilitar las reacciones redox. Estos tratamientos también pueden mejorar la estabilidad del electrodo al reducir la corrosión y la degradación.

El dopaje es otra técnica que se aplica para mejorar las propiedades de los electrodos. Consiste en introducir impurezas o elementos adicionales en la matriz del electrodo para alterar sus características conductivas y catalíticas. El dopaje selectivo puede mejorar la conductividad eléctrica y promover reacciones electroquímicas más rápidas, lo que resulta en una mayor eficiencia de la batería.

La adición de nanopartículas es una estrategia común para potenciar la actividad electroquímica de los electrodos. Las nanopartículas, debido a su alta área superficial y su tamaño reducido, proporcionan más sitios activos para las reacciones electroquímicas y mejoran la transferencia de carga. Estas nanopartículas pueden ser de diversos materiales, como metales, óxidos o carbones, y se dispersan en la estructura del electrodo para maximizar su efecto catalítico.

La variación estructural de los microporos del electrodo también tiene un impacto significativo en la cinética de las reacciones. Al ajustar el tamaño y la distribución de los microporos, se puede mejorar la accesibilidad de los iones al electrodo y optimizar la difusión

de las especies reactivas. Esto facilita la transferencia de carga y acelera las reacciones redox, mejorando así la eficiencia y el rendimiento general de la batería.

1.5.2.2 Electrolito

Como se ha mencionado anteriormente, el electrolito es un componente fundamental en este tipo de baterías, pues el volumen de éste determina la capacidad de la batería. Este compuesto líquido está formado por dos actores principales. Por un lado, las especies activas, es decir nuestros pares redox, que son los agentes reactivos. Por otro lado, el electrolito soporte, cuya función es reducir al máximo la resistencia de la solución. El objetivo principal del electrolito es tener una alta densidad energética, alto voltaje nominal y alta estabilidad. En las VRFB, los pares redox son iones de vanadio en diferentes estados de oxidación, mientras que el electrolito soporte más empleado el ácido sulfúrico. Sin embargo, esta combinación tiene una baja densidad energética (15-25 Wh/kg), a causa de su baja solubilidad y estabilidad[31], [32]. Este es uno de los puntos importantes para impulsar la implantación comercial de este tipo de baterías[33].

Gran parte de la investigación se está focalizando en el desarrollo de electrolitos de base orgánica acuosa (AORFB, Aqueous Organic Redox Flow Battery)[34]. En este caso, se emplean especies activas orgánicas disueltas en agua. Estos compuestos suelen ser quinonas, las cuales exhiben una alta solubilidad en el agua. El uso de este tipo de electrolito contribuye a una reducción de costes, al tratarse de compuestos abundantes, además de ser benignos con el medio ambiente [35].

1.5.2.3 Membrana

Las membranas en las baterías de flujo redox vanadio desempeñan un papel crucial al separar los compartimentos de ánodo y cátodo, permitiendo el flujo de iones y evitando la contaminación cruzada. Estas membranas deben cumplir ciertos requisitos para garantizar un rendimiento óptimo de la batería [32], [36].

En primer lugar, las membranas de VRFB deben tener una alta permeabilidad iónica, lo que significa que deben permitir un flujo eficiente de protones de hidrógeno a través de ellas. Esto asegura una respuesta electroquímica rápida y una baja resistencia eléctrica en la celda de la batería. Una baja resistencia iónica es esencial para lograr una alta eficiencia energética y una alta potencia de salida.

Además, las membranas de VRFB deben ser selectivas en cuanto a la permeabilidad de los iones. Deben permitir el paso de los iones necesarios para las reacciones redox, mientras que deben impedir o minimizar la de otras especies químicas como los iones de vanadio o impurezas que podrían afectar negativamente al rendimiento de la batería.

Otro requisito importante para las membranas de VRFB es su estabilidad química. Las membranas deben ser capaces de resistir la degradación causada por las reacciones redox. La estabilidad química garantiza una vida útil prolongada.

Actualmente, las membranas más comúnmente utilizadas en las VRFB son las membranas de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) basadas en polímeros fluorados, como

el Nafion[37]. Estas membranas son conocidas por su alta conductividad iónica y su buena estabilidad química. Sin embargo, también presentan limitaciones, una baja eficiencia y altos costes.

2 METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

2.1 Descripción de tareas, fases, equipos o procedimientos

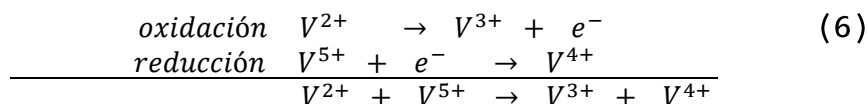
2.1.1 Análisis numérico

Como se ha mencionado en el apartado 1.5.1, las VRFB basan su funcionamiento en las reacciones redox de los pares de vanadio contenidos en el electrolito:

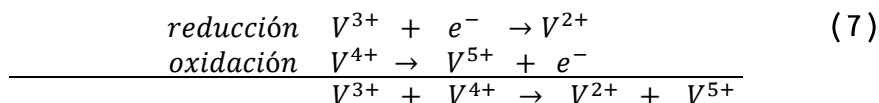


El sentido de las flechas en las reacciones sirve para representar el modo de operación de la batería. En este caso, si la reacción va hacia la derecha, estará operando en descarga, mientras que si va a hacia la izquierda, operará en carga.

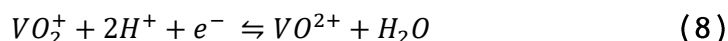
Entrando en detalle, lo que ocurre durante la descarga es un flujo de electrones procedentes del anolito (electrolito del lado negativo de la celda) hacia el catolito (electrolito del lado positivo de la celda) a través de la carga externa. Estos electrones vienen de la oxidación del V^{2+} y son absorbidos por el V^{5+} para su reducción a V^{4+} . Para el proceso de carga, el sentido de las reacciones sería el inverso. Las reacciones se pueden escribir de la siguiente manera en descarga:



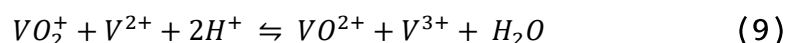
Y en carga:



Sin embargo, esta no es la reacción al completo en una celda de este tipo de baterías. Tanto V^{5+} como V^{4+} existen como óxidos, en forma de VO_2^+ y VO^{2+} . Por tanto, la disociación del H_2O ha de tenerse en cuenta para mantener el balance de cargas, y la reacción (5) pasa a ser:



Y reuniendo esta última con la reacción (4) queda de la siguiente manera:



2.1.1.1 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst es una ecuación fundamental en la electroquímica que relaciona el potencial de electrodo de una reacción redox con la concentración de los reactivos y productos involucrados en dicha reacción. En otras palabras, permite determinar el potencial de una celda electroquímica en condiciones no estándar.

El punto de partida es la ecuación de Gibbs de energía libre. Esta ecuación nos dice la máxima energía que se puede extraer de una reacción, y se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Siendo ΔH y ΔS la variación de entalpía y entropía respectivamente, y T la temperatura absoluta. Sin embargo, esta expresión se puede reescribir dividiéndola en dos componentes, un término constante y otro variable:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K \quad (11)$$

Donde ΔG^\ominus representa el cambio de energía libre estándar, y por tanto constante, y $RT \ln K$, el término variable. R se refiere a la constante de los gases ideales, T a la temperatura absoluta y K hace referencia a la constante de equilibrio.

Esta constante de equilibrio se puede expresar para una reacción genérica:



Del siguiente modo:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (13)$$

Donde a indica la actividad, la cual se puede expresar como el producto del coeficiente de actividad γ y la concentración c , resultando la constante de equilibrio así:

$$K = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \quad (14)$$

Si sustituimos en la ecuación 11 la expresión obtenida en la 14, entonces la energía libre de Gibbs resulta:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \left[\frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] \quad (15)$$

Por otro lado, la energía libre de Gibbs se puede expresar en función del número de moles de electrones n que se están transfiriendo, la constante de Faraday F y el potencial eléctrico E :

$$\Delta G = -nFE \quad (16)$$

De manera que podemos expresar el potencial de equilibrio de la siguiente manera:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \cdot \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] \quad (17)$$

Como la actividad y los coeficientes de actividad son parámetros imposibles de medir directamente, la expresión queda de la siguiente manera:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right] \quad (18)$$

Donde se introduce E^\ominus , parámetro indicador del potencial redox estándar, el cual sí se puede medir en una celda. Mediante la ecuación (18) es posible calcular la desviación del potencial estándar de la celda cuando las condiciones de operación varían.

Para una VRFB, los potenciales estándar se muestran a continuación:

$$E_{\text{celda completa}}^\ominus = 1.255 \text{ V} \quad (19)$$

$$E_{\text{cátodo}}^\ominus = 1.000 \text{ V} \quad (20)$$

$$E_{\text{ánodo}}^\ominus = -0.255 \text{ V} \quad (21)$$

2.1.1.2 Ecuación de Nernst-Planck

La ecuación de Nernst-Planck describe el flujo molar debido a tres efectos:

- **Difusión:** La difusión es un proceso físico que ocurre cuando las partículas se mueven desde una región de mayor concentración hacia una región de menor concentración, lo que se conoce como gradiente de concentración.
- **Migración:** La migración se refiere al movimiento direccional de partículas cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico o electromagnético. En presencia de un campo eléctrico, las partículas cargadas experimentan una fuerza eléctrica que las impulsa a moverse en una dirección particular.
- **Convección:** El transporte de especies por convección se refiere al movimiento de sustancias, como partículas, en un fluido debido al flujo del mismo. En este proceso, las especies se transportan junto con el fluido en movimiento.

Estos tres términos forman la siguiente expresión:

$$N_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i u_i c_i F \nabla \phi_l + u c_i \quad (22)$$

El primer término hace referencia a la difusión, donde la difusividad D_i^{eff} se define así:

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i \quad (23)$$

Donde ε indica la porosidad y D_i es el coeficiente de difusión de una especie en particular.

El segundo término, referente a la migración, depende del número de cargas z_i , de la concentración c_i , de la constante de Faraday F , del potencial de la fase líquida ϕ_l y de la movilidad u_i , que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$u_i = \frac{D_i^{eff}}{RT} \quad (24)$$

Y el tercer término es referente a la convección, dependiente del campo de velocidades u y de las concentraciones.

2.1.1.3 Sobrepotencial

El sobrepotencial en un electrodo se refiere a la diferencia de potencial entre el valor teórico de equilibrio, calculado mediante la ecuación de Nernst, y el potencial real observado experimentalmente durante una reacción redox cuando fluye corriente hacia el electrodo. Para que la reacción redox ocurra, se requiere aplicar un potencial adicional, representado por el sobrepotencial.

Existen tres tipos de sobrepotenciales:

- **Sobrepotencial de activación:** Es un tipo de sobrepotencial que se produce durante el inicio de una reacción electroquímica en un electrodo. Este sobrepotencial adicional es necesario para superar las barreras cinéticas y permitir que la reacción redox comience a ocurrir. Al aplicar este sobrepotencial, las condiciones de equilibrio varían y empieza a haber un flujo de corriente. En función de la velocidad de la reacción el sobrepotencial requerido será diferente, mayor para reacciones lentas, y menor para las rápidas.
- **Sobrepotencial de concentración:** El sobrepotencial de concentración es un tipo de sobrepotencial que se produce debido a la acumulación o escasez de especies en la interfaz electrodo-electrolito durante una reacción electroquímica. Cuando una reacción redox ocurre en un electrodo, se generan cambios en la concentración de especies entre la solución que no está en contacto directo con la superficie del electrodo (llamado *bulk*) y la parte que sí se halla cerca de la superficie del electrodo. Estos cambios pueden dar lugar a un desequilibrio de concentraciones en comparación con el estado de equilibrio en la solución. Como resultado, se produce un

sobrepotencial adicional. Cuanto más rápida sea la reacción, más complicado es llevar reactivos frescos a la superficie del electrodo para mantener la reacción y una corriente de manera continua. El transporte de estas especies es llevado a cabo por los tres mecanismos mencionados anteriormente, difusión, migración y convección.

- **Sobrepotencial óhmico:** El sobrepotencial ohmico se refiere a la pérdida de potencial eléctrico debido a la resistencia interna de un sistema electroquímico. Esta resistencia interna es causada por la resistencia de las placas bipolares, electrodos y colectores presentes en la celda. Se puede expresar de la siguiente manera:

$$\eta_{ohm} = R_{ohm}I \quad (25)$$

Donde R_{ohm} indica la suma de las resistencias de los componentes antes mencionados.

Por otro lado, el electrolito y la membrana también presentan cierta resistencia al paso de los iones, y a esto se le llama sobrepotencial iónico. Para calcularlo se ha de tener en cuenta la conductividad del electrolito, definida a continuación:

$$\sigma_e = F \sum |z_i| c_i u_i \quad (26)$$

Donde z_i indica la carga del ion y u_i la movilidad, que depende el tamaño del ion y de sus interacciones con otros componentes. Sabiendo que la resistencia es inversamente proporcional a la conductividad por longitud entre sección, podemos expresarlo así:

$$\eta_{ion} = R_{ion}I = \left(\frac{1}{\sigma_e} \frac{L}{S} + R_m \right) I \quad (27)$$

Donde L indica la longitud, S la sección y R_m la resistencia de la membrana.

Finalmente, el voltaje de funcionamiento del stack se puede determinar conociendo los sobrepotenciales y el voltaje de equilibrio:

$$U_{tot} = N \left(E - \sum \eta_i \right) \quad (28)$$

Donde N es el número de celdas que compone el stack, E es el voltaje de equilibrio y η_i es la suma de los sobrepotenciales explicados anteriormente.

Estos tres tipos de sobrepotenciales pueden verse reflejados en la curva de polarización de la batería, en forma de pérdidas, como en la siguiente figura.

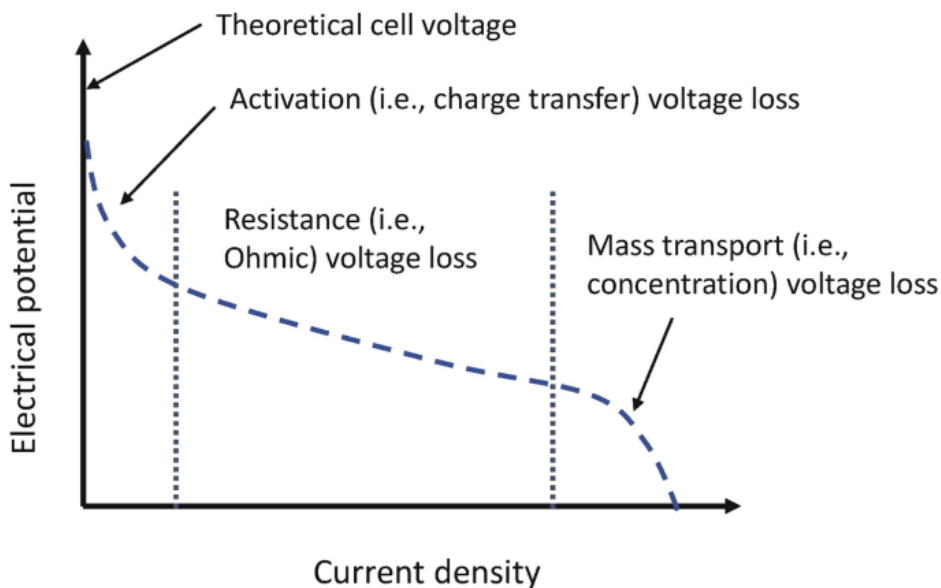


Figura 4. Sobrepotenciales reflejados en la curva de polarización de una batería. Fuente : [38]

2.1.1.4 Ecuación de Butler-Volmer

La ecuación de Butler-Volmer es una ecuación utilizada para describir la cinética de las reacciones electroquímicas y evaluar la corriente de la celda electroquímica. Esta ecuación relaciona la densidad de corriente con el sobrepotencial y los coeficientes de transferencia de cargas anódicas y catódicas

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\alpha_{pos} n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(\alpha_{neg}) n F \eta}{RT}} \right) \quad (29)$$

Donde α_{pos} y α_{neg} son los coeficientes de transferencia de carga, los cuales indican la fracción de potencial interfacial que se emplea sobre un ion en la interfase electrodo-electrolito para activarlo hasta la barrera de energía libre, e I_0 la corriente de intercambio en la superficie del electrodo.

2.1.2 Desarrollo del modelo numérico

2.1.2.1 Geometría

El modelo desarrollado en este trabajo parte de la base realizada por uno de los primeros desarrollos computacionales en el ámbito [13]. Se trata de un modelo en 2D, que consta de dos electrodos, positivo y negativo, separados por una membrana de intercambio iónico. La celda tiene una configuración *flow-through*, es decir, el electrolito entra directamente por el electrodo. Este electrolito, el cual alimenta los electrodos desde la parte baja, contiene las especies activas que desencadenarán las reacciones redox. El caudal de electrolito es un parámetro controlado por el usuario, y entrará con una velocidad que depende de la sección de entrada al electrodo. El modelo es galvanostático, es decir, el parámetro de control es la densidad de corriente que fijamos en electrodo positivo. Por otro lado, el electrodo negativo estará fijado a tierra.

El modelo ha sido desarrollado en COMSOL® [39], software empleado en este sector por sus múltiples módulos especializados en medios porosos y electroquímica. El modelo es estacionario, y el estado de carga es otro parámetro controlable por el usuario mediante las concentraciones iniciales. En la Figura 4 se puede observar la geometría de la celda. A la izquierda se sitúa el ánodo, y a la derecha el cátodo. Ambos están separados por una delgada membrana. Como se ha mencionado anteriormente, la entrada de electrolito se sitúa en la parte baja de ambos electrodos, y sale por el extremo arriba situado.

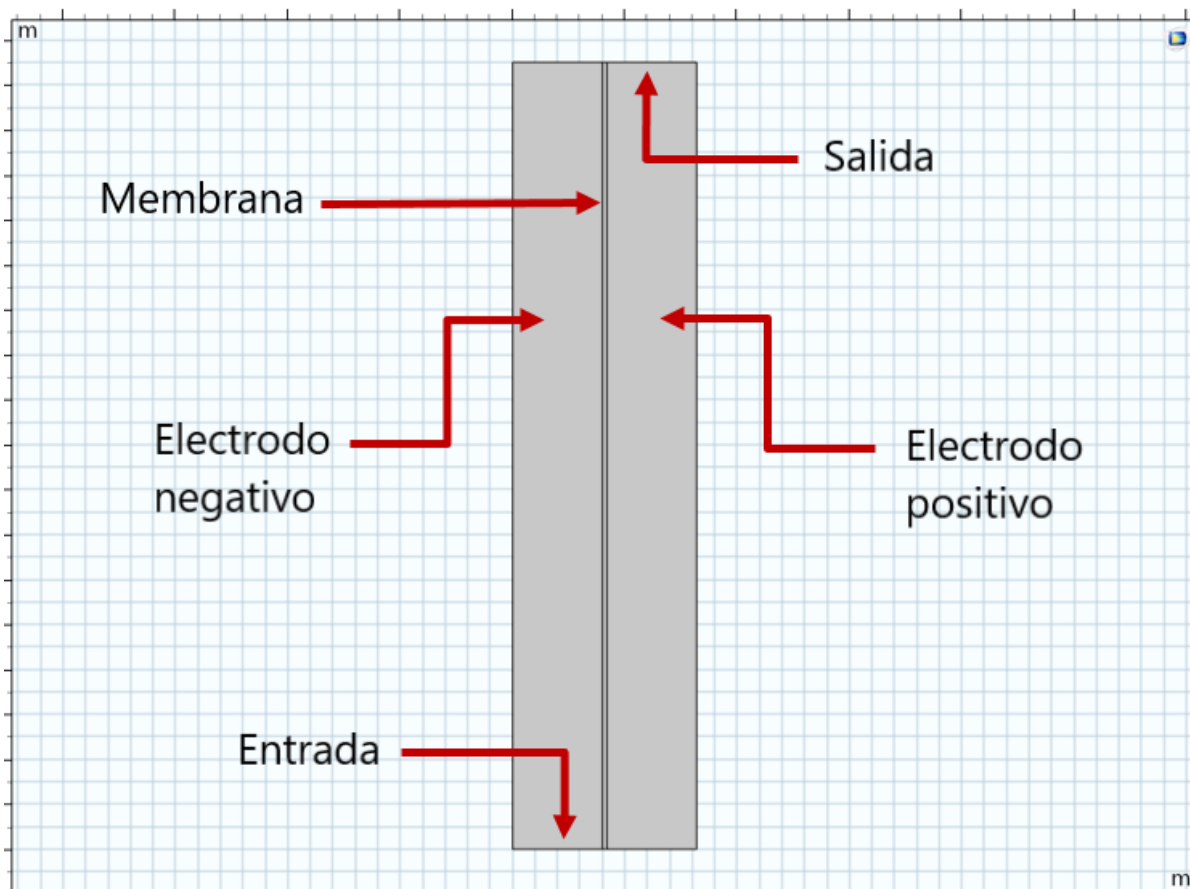


Figura 5. Geometría del modelo de celda VRFB.

Esta geometría consta de tres dominios como se observa en la Figura 4, un electrodo negativo, uno positivo y una membrana. Los electrodos (modelados en base al electrodo comercial Sigracell GFD 4.6 EA[40]) tienen un grosor nominal de 4.6 mm, mientras que la membrana tiene un grosor de 203 μm . La altura de la celda se ha fijado en 5 cm, y una profundidad en el plano perpendicular al modelo de 4 cm, lo que conforma una celda de 20 cm^2 de área activa, como se conoce en la literatura.

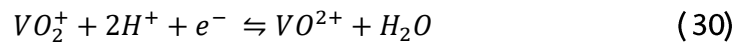
2.1.2.2 Definición de las reacciones y especies

2.1.2.2.1 Electrolito positivo

El electrolito positivo contiene las siguientes especies:

- VO_2^+
- VO^{2+}
- SO_4^{2-}
- HSO_4^-
- H^+

Y como se ha visto en la ecuación (8), la reacción en el electrodo positivo es:



El potencial de equilibrio se calcula de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E_{eq,pos} = E_{0,pos} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{\text{VO}_2^+} (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{VO}^{2+}}} \right] \quad (31)$$

Donde $E_{0,pos}$ es el potencial de referencia de la reacción en el cátodo, a_i es la actividad de la especie i . La ecuación de Butler-Volmer se adaptaría de la siguiente forma:

$$I = A i_{0,pos} \left(e^{\frac{(1-\alpha_{pos})nF\eta}{RT}} - e^{-\frac{(\alpha_{pos})nF\eta}{RT}} \right) \quad (32)$$

Donde A hace referencia al área específica superficial del electrodo y α_{pos} el coeficiente de transferencia. $i_{0,pos}$, la corriente de referencia, se calcula se la siguiente manera:

$$i_{0,pos} = F k_{pos} (a_{\text{VO}^{2+}})^{1-\alpha_{pos}} (a_{\text{VO}_2^+})^{\alpha_{pos}} \quad (33)$$

Donde k_{pos} es la constante de velocidad de la reacción.

2.1.2.2.2 Electrolito negativo

El electrolito negativo contiene las siguientes especies:

- V^{3+}
- V^{2+}
- SO_4^{2-}
- HSO_4^-
- H^+

Y como se ha visto en la ecuación (4), la reacción en el electrodo negativo es:



El potencial de equilibrio se calcula de acuerdo a la ecuación de Nernst:

$$E_{eq,neg} = E_{0,neg} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{V^{3+}}}{a_{V^{2+}}} \right] \quad (35)$$

La ecuación de Butler-Volmer se adaptaría de la siguiente forma:

$$I = Ai_{0,neg} \left(e^{\frac{(1-\alpha_{neg})nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_{neg}nF\eta}{RT}} \right) \quad (36)$$

Donde $i_{0,pos}$, la corriente de referencia, se calcula se la siguiente manera:

$$i_{0,pos} = Fk_{neg}(a_{V^{2+}})^{1-\alpha_{neg}}(a_{V^{3+}})^{\alpha_{neg}} \quad (37)$$

Y el sobrepotencial se calcula así:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (38)$$

Donde ϕ_s es el potencial de la fase sólida y ϕ_l del electrolito.

2.1.2.2.3 **Disociación de ácido sulfúrico**

En primer lugar, la disociación del ácido sulfúrico es completa en su primera etapa:



Sin embargo, el segundo paso de esta disociación no es completo:



Por tanto se emplea la siguiente expresión para medir el grado de disociación:

$$r_d = k_d \left(\frac{a_{H^+} - a_{HSO_4^-}}{a_{H^+} + a_{HSO_4^-}} - \beta \right) \quad (41)$$

Donde r_d es el término fuente para expresar la disociación, k_d es un parámetro para definir la velocidad de esta reacción y β es el grado de disociación.

2.1.2.2.4 Transporte de especies

El transporte de las especies se define mediante la ecuación de Nernst-Planck, donde se tiene en cuenta la difusión, migración y convección:

$$N_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i u_i c_i F \nabla \phi_l + u c_i \quad (42)$$

Teniendo en cuenta el flujo molar gracias a la difusión y migración, y multiplicando por las cargas de las especies, se obtiene la densidad de corriente de electrolito, mediante la ley de Faraday:

$$i_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i^{eff} \nabla c_i - z_i u_i c_i F \nabla \phi_l) \quad (43)$$

Y a partir de la conservación de la carga se puede calcular el potencial del electrolito:

$$\nabla \cdot i_l = F \sum_{i=1}^n z_i R_i \quad (44)$$

Donde R_i es el término para expresar las fuentes de reacciones por las producidas en el electrodo.

2.1.2.3 Condiciones de contorno

2.1.2.3.1 Toma a tierra

En el extremo libre del electrodo negativo, es decir, a su izquierda, se fija una condición de contorno de toma a tierra, donde el potencial se hace cero:

$$\phi_s = 0 \quad (45)$$

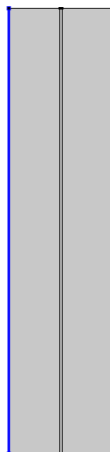


Figura 6. Condición de contorno de toma a tierra en electrodo negativo.

2.1.2.3.2 Sin flujo

Esta condición de contorno impone un flujo nulo de especies en la dirección perpendicular al contorno seleccionado. Se sitúa en los extremos libres de ambos electrodos:

$$-n \cdot N_i = 0 \quad (46)$$

Donde N_i es el transporte de especies.

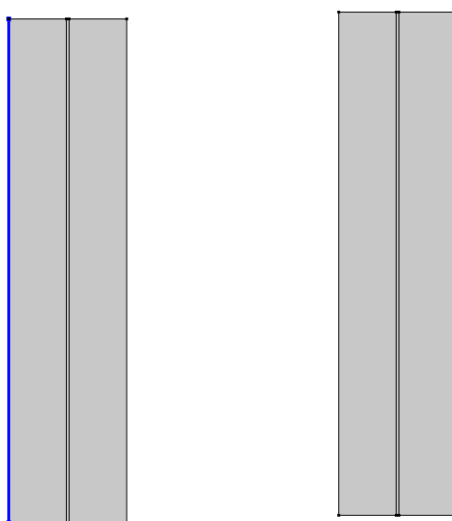


Figura 7. Condición de contorno de no flujo en electrodo positivo y negativo.

2.1.2.3.3 Aislamiento

Esta condición de contorno se emplea para las interfaces donde no hay contacto con conductores, es decir, entrada y salida del electrodo y extremos superior e inferior de la membrana, por donde no queremos que se escape la corriente:

$$-n \cdot i_l = 0 \quad n \cdot i_s = 0 \quad (47)$$

Donde i_l se refiere a la corriente en el electrolito, i_s la del electrodo y n la dirección perpendicular a los contornos seleccionados.

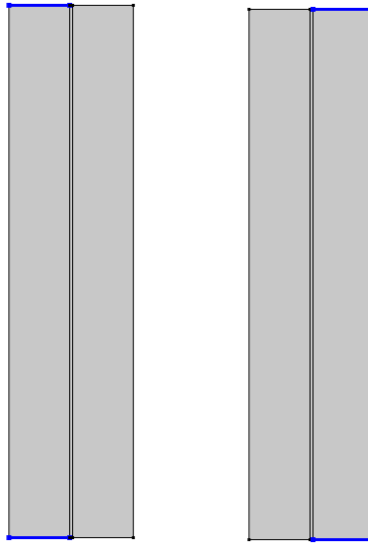


Figura 8. Condición de contorno de aislamiento en electrodo negativo, positivo y membrana.

2.1.2.3.4 Flujo de entrada

Mediante esta condición de contorno se impone el flujo de entrada del electrolito en el electrodo. Se ha de elegir la concentración de las especies a introducir.

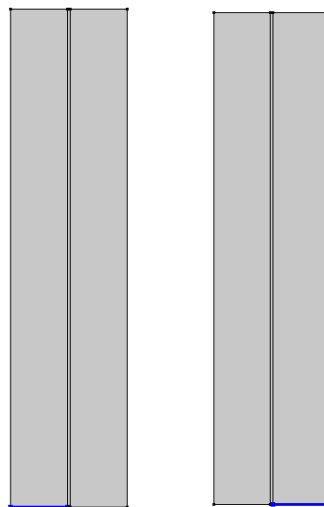


Figura 9. Condición de contorno de flujo de entrada en ambos electrodos.

2.1.2.3.5 Flujo de salida

Esta condición de contorno se emplea para poner una salida a las especies transportadas principalmente por convección, es decir, por el movimiento del fluido. De forma que podemos ignorar el término difusivo:

$$\mathbf{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0 \quad (48)$$

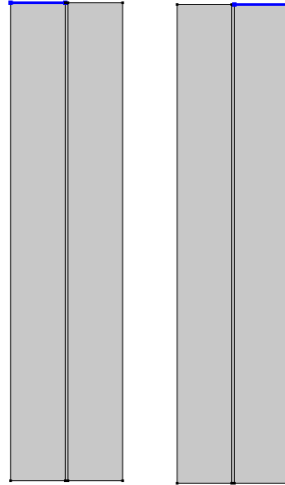


Figura 10. Condición de contorno de flujo de salida en ambos electrodos.

2.1.2.3.6 Densidad de corriente de electrodo

Esta condición de contorno impone una continuidad de la densidad de corriente entre las interfaces de la membrana y ambos electrodos:

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}_s = i_{n,s} \quad (49)$$

Donde i_s es la densidad de corriente del electrodo y \mathbf{n} la dirección perpendicular a los contornos seleccionados.

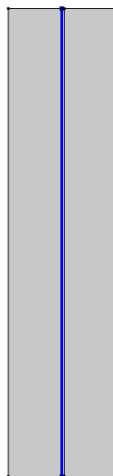


Figura 11. Condición de contorno de densidad de corriente de electrodo en la interfaz entre membrana y ambos electrodos.

2.1.2.3.7 Corriente de electrodo

Esta condición se emplea para fijar una densidad de corriente promedio en lo que sería la interfaz entre electrodo y colector de corriente.

$$\int_{\partial\Omega} i_s \cdot n dl = i_{s,avg} \int_{\partial\Omega} dl \quad (50)$$

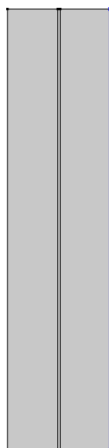


Figura 12. Condición de contorno de corriente de electrodo en el cátodo.

2.1.2.3.8 Valores iniciales

Con esta condición aplicada a las regiones completas de ambos electrodos y membrana se fija las concentraciones iniciales de las especies y los potenciales eléctrico y del electrolito. Es un punto de gran importancia pues los valores iniciales introducidos harán que el modelo converja a una solución de manera más rápida o lenta.

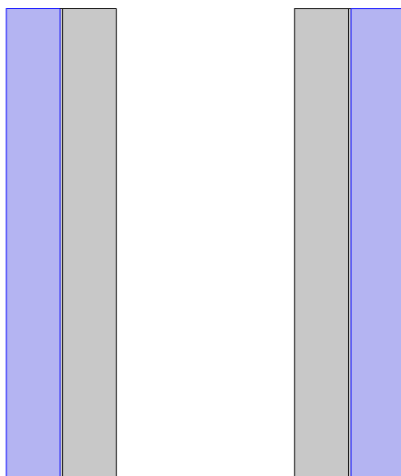


Figura 13. Dominios de aplicación de valores iniciales.

2.1.2.3.9 Electrodo poroso

Esta condición aplica a la región completa de ambos electrodos. Establece un balance de cargas entre electrodo y el electrolito que ha llegado a los poros. Por otro lado, impone un balance de masas, el cual tiene en cuenta las especies generadas en las reacciones y la contribución de las concentraciones ya fijadas en valores iniciales.

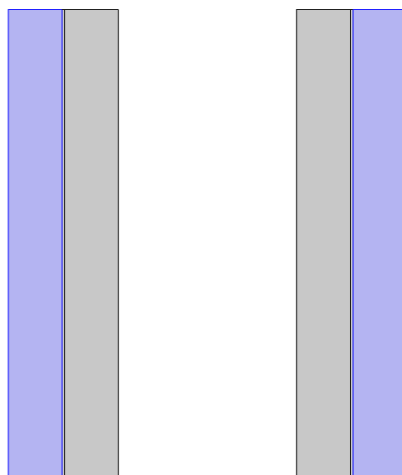


Figura 14. Dominios de aplicación de electrodo poroso.

2.1.2.3.10 Reacción de electrodo poroso

Este nodo, dentro del electrodo poroso mencionado en el punto anterior, define la cinética del electrodo para las reacciones de transferencia de cargas entre electrodo y electrolito que ha llegado al poro.

En primer lugar calcula el sobrepotencial de la siguiente manera:

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (51)$$

Y la cinética la define mediante la ecuación de Butler-Volmer:

$$i_{loc} = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_{pos} F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(\alpha_{neg}) F \eta}{RT}} \right) \quad (52)$$

2.1.2.4 Mallado

El mallado en un modelo computacional se refiere a la subdivisión de un dominio o región en elementos más pequeños o celdas finitas. Estos elementos o celdas son utilizados para discretizar y representar la geometría del problema en el modelo numérico. En el contexto de la simulación computacional, el mallado es un paso crucial para resolver ecuaciones diferenciales o realizar análisis numéricos. Su objetivo es capturar adecuadamente las características y propiedades del problema en estudio.

Para este caso se ha decidido emplear una malla estructurada, es decir, rectángulos (al ser un modelo de dos dimensiones). Este tipo de elementos son ampliamente usados ya que por norma general ofrecen resultados más fidedignos y una más rápida convergencia de la solución. En la Figura 15 se puede observar en detalle los elementos rectangulares que forman la malla del modelo. Por otro lado, se ha hecho una vista en detalle de los refinamientos realizados en las interfaces entre electrodo-membrana, donde se necesitan cálculos precisos por los altos gradientes que se forman.

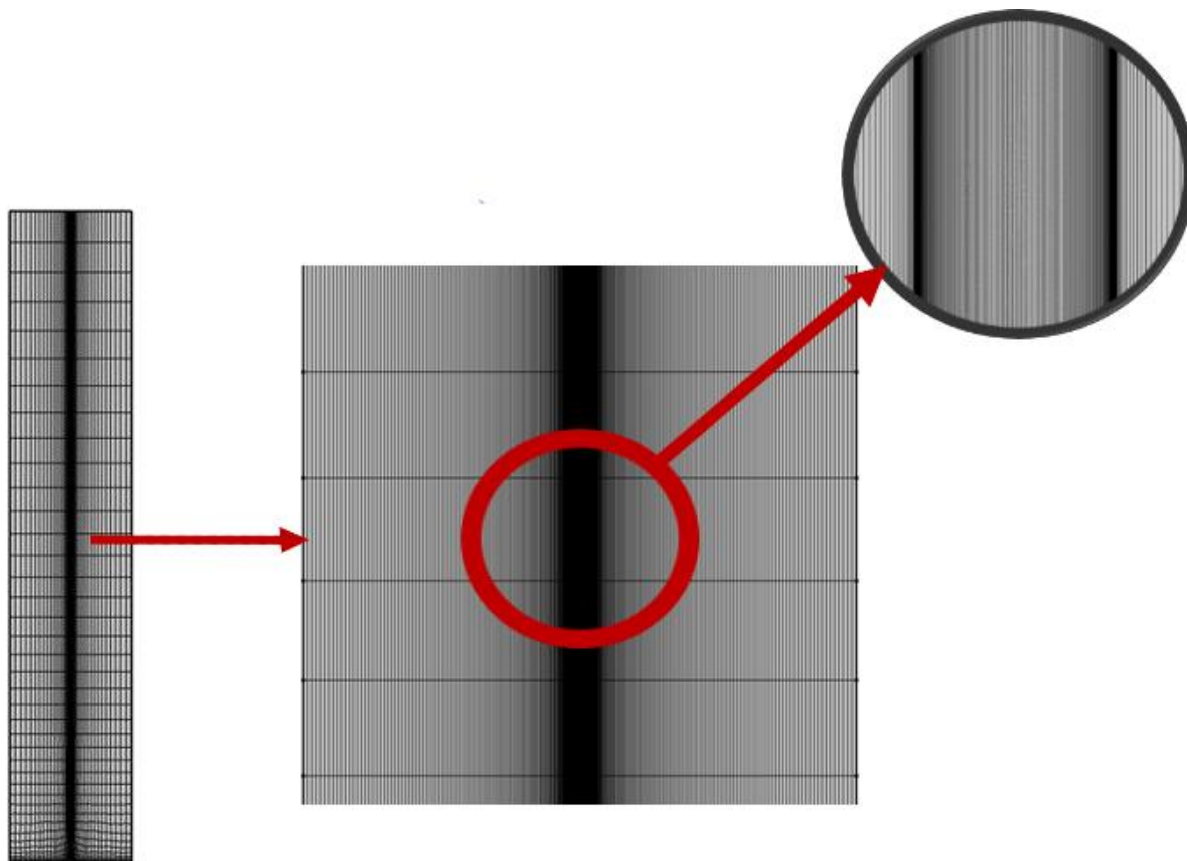


Figura 15. Mallado del modelo computacional.

Otro aspecto a estudiar en problemas resueltos mediante CFD es la dependencia de la solución en la cantidad de elementos que forman la malla. En otras palabras, un estudio de dependencia de malla. Para realizarlo, se ha de analizar el resultado obtenido de una variable, y analizar la variación de ésta en función del número de celdas. De esta forma, se ahorran recursos computacionales y tiempo ya que llegados a cierto punto, aumentar el número de elementos no influye en el resultado. En la Figura 16 se puede observar la caída de presión en el electrodo en función del número de elementos, y los resultados exactos están recogidos en la Tabla 1. A partir de 10376 elementos, la variación observada es muy reducida y a partir de 14216 es prácticamente inapreciable. Por tanto la malla elegida para la realización de las simulaciones es la que consta de 10376 elementos.

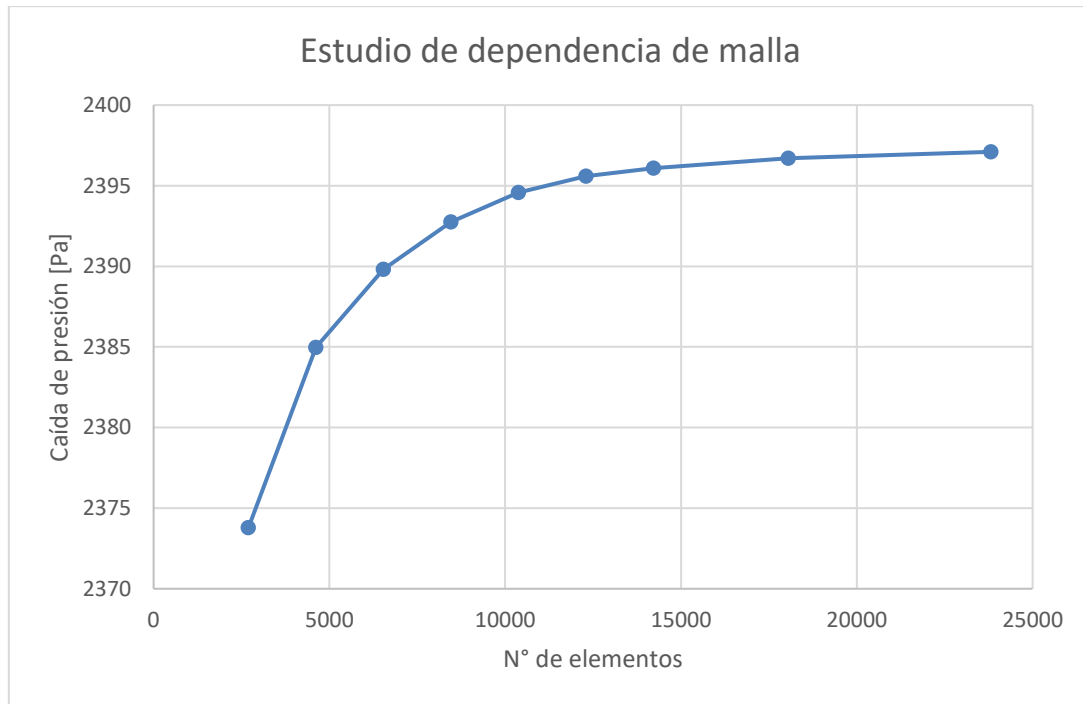


Figura 16. Estudio de dependencia de malla.

Tabla 1. Resultados del estudio de dependencia de la malla.

N elementos	Caída de presión (Pa)
2696	2373.8
4616	2385.0
6536	2389.8
8456	2392.8
10376	2394.6
12296	2395.6
14216	2396.1
18056	2396.7
23816	2397.1

2.1.3 Resultados

2.1.3.1 Validación experimental

Uno de los pasos de mayor importancia en el desarrollo de un modelo numérico es su validación con resultados experimentales. En el caso de las celdas electroquímicas, donde diferentes físicas son acopladas, este punto es vital para asegurar un comportamiento fiel a la realidad. En este caso, se ha realizado la validación del modelo computacional con los resultados obtenidos por You y otros[41], cuyos resultados han sido empleados como referencia en este tipo de modelos. La celda tiene un área de 5 cm², y la comparación se ha realizado con la curva de carga de la celda, desde un 10 % de estado de carga (SOC, State of Charge) hasta un 90%. La Tabla 2 muestra las medidas geométricas del modelo, la Tabla 3 las propiedades del electrodo, la Tabla 4 los parámetros del electrolito, la Tabla 5 los principales parámetros electroquímicos y la Tabla 6 las condiciones de funcionamiento de la celda.

Tabla 2. Parámetros geométricos del modelo.

Parámetro	Valor	Unidad
Grosor electrodo	0.003	<i>m</i>
Longitud electrodo	0.02	<i>m</i>
Profundidad electrodo	0.025	<i>m</i>
Grosor membrana	$125 \cdot 10^{-6}$	<i>m</i>

Tabla 3. Parámetros del electrodo.

Parámetro	Valor	Unidad
Conductividad	1000	<i>S · m⁻¹</i>
Porosidad	0.93	<i>m</i>

Tabla 4. Parámetros del electrolito[13], [41].

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Coefficiente difusión V(II)	D_{V2}	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficiente difusión V(III)	D_{V3}	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficiente difusión V(IV)	D_{V5}	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficiente difusión V(V)	D_{V5}	$3.9 \cdot 10^{-10}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Coefficiente difusión HSO ₄ ⁻	$D_{HSO_4^-}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \cdot s^{-1}$

Coeficiente difusión SO_4^{2-}	$D_{SO_4^{2-}}$	$1.065 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Coeficiente difusión H^+	D_{H^+}	$9.312 \cdot 10^{-9}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
Viscosidad dinámica electrolito positivo	μ_{pos}	0.005	$Pa \cdot s$
Viscosidad dinámica electrolito negativo	μ_{neg}	0.0025	$Pa \cdot s$
Densidad electrolito positivo	ρ_{pos}	1350	$kg \cdot m^{-3}$
Densidad electrolito negativo	ρ_{neg}	1300	$kg \cdot m^{-3}$

Tabla 5. Parámetros electroquímicos del modelo[13].

Parámetro	Symbol	Value	Unit
Coeficiente transferencia positiva	α_{pos}	0.55	–
Coeficiente transferencia negativa	α_{neg}	0.45	–
Velocidad de reacción positiva	k_{pos}	$6.8 \cdot 10^{-7}$	$m \cdot s^{-1}$
Velocidad de reacción negativa	k_{neg}	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$m \cdot s^{-1}$

Tabla 6. Parámetros de operación de la celda.

Parámetro	Símbolo	Valor	Unidad
Temperatura	T	293	K
Caudal	Q	30	$ml \cdot min^{-1}$
Presión de salida	P_{out}	0	Pa
Densidad de corriente	i	40	$mA \cdot cm^2$

Como se puede observar en la Figura 17, el modelo computacional utilizado ha demostrado resultados altamente precisos y cercanos a los obtenidos en [41]. Al evaluar el rendimiento del modelo, se encontró que el error mínimo alcanza un valor de 0.35%, mientras que el error máximo se sitúa en 2.73% y el error promedio en 2.15%. Estos resultados son significativos, ya que demuestran la robustez del modelo y su capacidad para replicar de manera fiel los resultados reales. Esto brinda confianza en la capacidad del modelo para generalizar y proporcionar información precisa en situaciones similares.

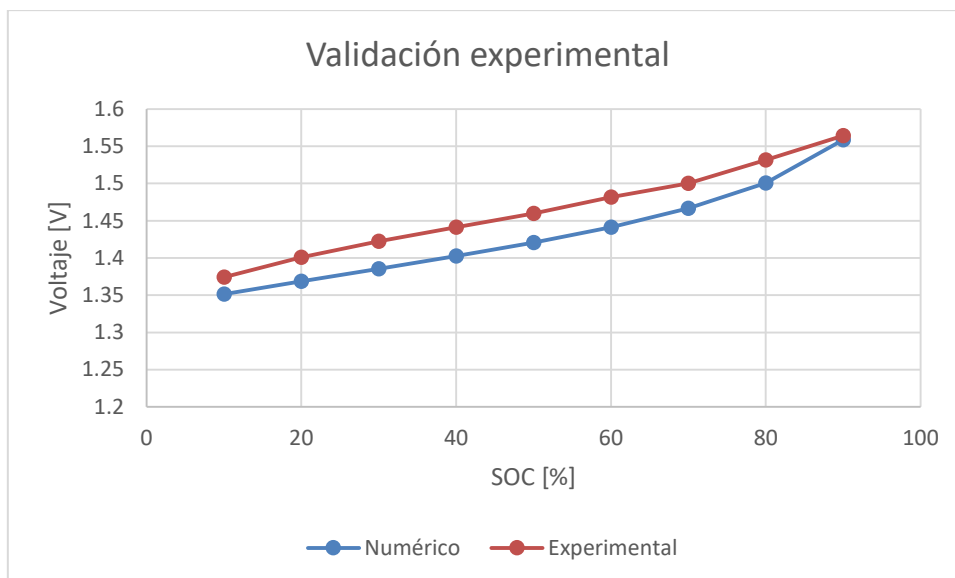


Figura 17. Validación del modelo de 5cm2 con los resultados de [41].

2.1.3.2 Aplicación de compresión variable

Uno de los parámetros donde el foco de la investigación se ha centrado principalmente durante los últimos años es en la compresión del electrodo. La compresión del electrodo se refiere a la presión aplicada al material activo del electrodo dentro de la batería. Esta presión puede afectar varios aspectos del rendimiento de la VRFB, como la resistencia interna, la eficiencia de carga y descarga y la vida útil de la batería.

Numerosos estudios han probado la influencia de la compresión en el comportamiento de la celda. Oh y otros [16] apuntan a una mejora de la eficiencia y de la distribución de especies al aplicar una compresión entre el 20 y 30%. Por otro lado, también se ha observado una mejora en la conductividad de los iones, capacidad y potencia con compresiones cercanas al 30% [19], [20]. Sin embargo, el aumento de la compresión del electrodo trae ciertas desventajas. Es preciso destacar que al comprimir este material poroso, su porosidad se reduce, y por ende, la permeabilidad también. Esto se traduce en una mayor resistencia hidráulica, es decir, la caída de presión que se produce en el electrodo aumenta considerablemente. Por ello se ha de buscar el balance entre ganancias a nivel electroquímico y las pérdidas a nivel hidráulico.

Una vez validado el modelo, es posible comenzar a realizar cambios y observar la influencia de éstos en el comportamiento de la celda. Con el objetivo de mejorar las propiedades electroquímicas de la celda, se ha decidido introducir un concepto novedoso, que consiste en aplicar una compresión variable al electrodo en la dirección del flujo. Este diseño, como se puede ver en la Figura 18, parte de una compresión a la entrada del electrolito por la parte inferior del electrodo, y va incrementándose progresivamente en la dirección del flujo hasta la salida. Se ha escogido una compresión del 10% para la entrada, a fin de no tener grandes pérdidas hidráulicas según entra el electrolito en la celda, y un 30% a la salida, para aumentar el rendimiento electroquímico.

Por otro lado, se puede observar en la Figura 18 que han propuesto dos diseños con este concepto. A la izquierda se encuentra el modelo cuyos flujos de electrolito positivo y negativo siguen sentidos opuestos, mientras que a su derecha, ambos líquidos siguen el mismo sentido.

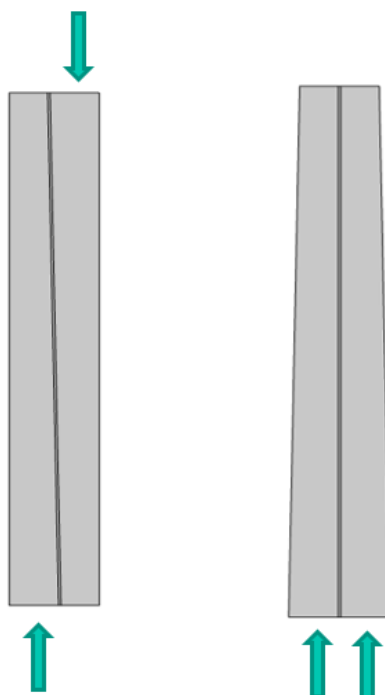


Figura 18. Nuevos diseños propuestos con compresión variable. A la izquierda, flujos opuestos, a la derecha, flujos paralelos.

Tras ser validado el modelo, los cambios aplicados son los mencionados en el apartado 2.1.2.1. Es decir, el electrodo modelado es ahora el Sigracell GFD 4.6 EA, y el área activa de la celda pasa de 5 cm^2 a 20 cm^2 . En la Tabla 6 se resumen las características geométricas del modelo:

Tabla 7. Características geométricas de la celda de 20 cm^2 con compresión variable.

Parámetro	Valor	Unidad
Grosor nominal electrodo	0.0046	<i>m</i>
Grosor entrada electrodo (10% compresión)	0.00414	<i>m</i>
Grosor salida electrodo (30% compresión)	0.00322	<i>m</i>
Longitud electrodo	0.05	<i>m</i>
Profundidad electrodo	0.04	<i>m</i>
Grosor membrana	$203 \cdot 10^{-6}$	<i>m</i>

En el caso del electrodo, tanto porosidad como conductividad cambian en función de su compresión. Los datos de porosidad en función de la compresión para el Sigracell GFD 4.6 EA han sido obtenidos de [42]. En cuanto a la conductividad, los resultados fueron proporcionados por Tekniker, que realizó las pruebas experimentales necesarias para obtenerlos. En las tablas 8 se resumen los resultados:

Tabla 8. Resultados de porosidad y conductividad del Sigracell GFD 4.6 EA en función de la compresión.

Compresión del electrodo (%)	Porosidad (-)	Conductividad (S/m)
0	0.95	1810
10	0.94	6880
20	0.935	9150
30	0.93	12800

Estos datos se han introducido en el modelo como una función de la compresión, es decir, se asigna un valor de conductividad y porosidad a una coordenada geométrica, la cual tiene una compresión en concreto. En otras palabras, observando la Figura 19, en la coordenada $Y=0$, la compresión es del 10% como se ha mencionado antes, y por tanto le corresponde el valor de porosidad y conductividad asignado en la Tabla 8. A medida que se avanza en el eje Y , la compresión aumenta, y el valor de porosidad y conductividad se asigna en concordancia.

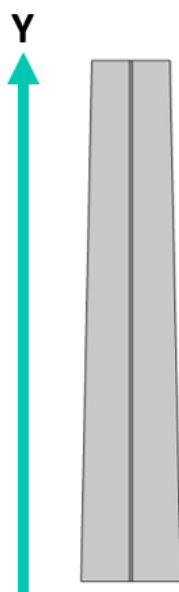


Figura 19. Dirección del eje Y respecto al modelo.

De esta manera se obtienen una serie de puntos, los cuales se unen mediante una interpolación en el propio software COMSOL *Multiphysics*. Las curvas de conductividad y porosidad se pueden observar en las Figuras 20 y 21. Cabe destacar el comportamiento de estas variables, por un lado, la porosidad sufre una disminución, debido al aplastamiento de las fibras y su agrupación, lo que reduce el número de huecos. Por otro lado, la conductividad aumenta con la compresión, ya que la resistencia eléctrica se disminuye al reducir los espacios que existen entre los poros.

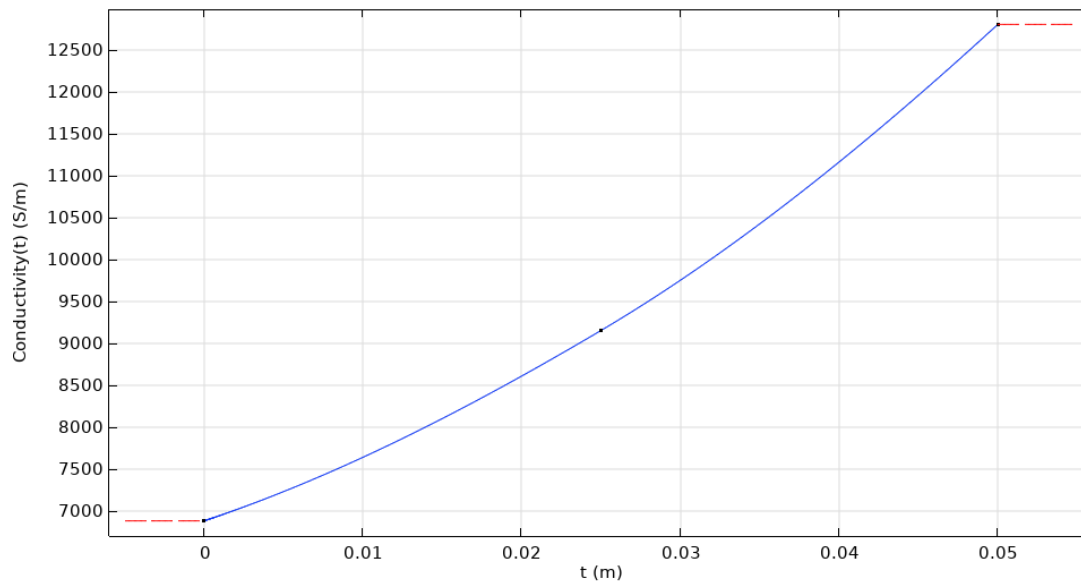


Figura 20. Curva de conductividad en función de la compresión local.

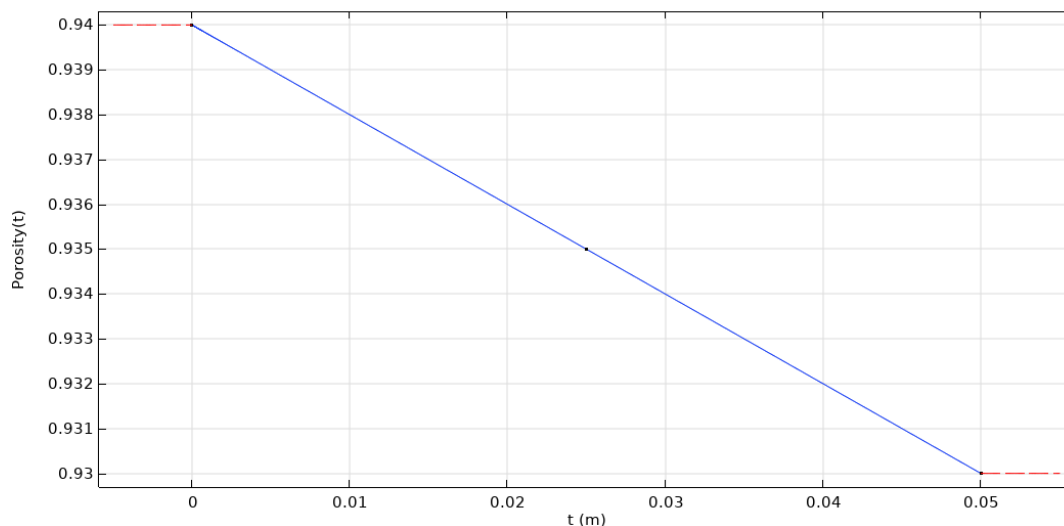


Figura 21. Curva de porosidad en función de la compresión local.

2.1.3.3 Análisis fluidodinámico

El primer paso realizado es el análisis fluidodinámico. Un aspecto vital en este tipo de baterías es la pérdida de carga, que aumenta sustancialmente con la compresión del electrodo. Por otro lado, implicaría el uso de bombas de mayor potencia, lo que acarrearía un mayor coste total.

En la Figura 22 se muestra la variación de la pérdida de carga en función del caudal del electrolito. Como se puede observar, la caída de presión sigue una tendencia lineal con el caudal, de manera que cuanto más lo aumentemos, mayores pérdidas hidráulicas habrá. Por otro lado, como electrolito positivo y negativo tienen diferentes propiedades, los resultados varían entre uno y otro. El catolito, electrolito positivo, tiene una mayor viscosidad dinámica, que se refleja en una mayor caída de presión a comparación con el anolito.

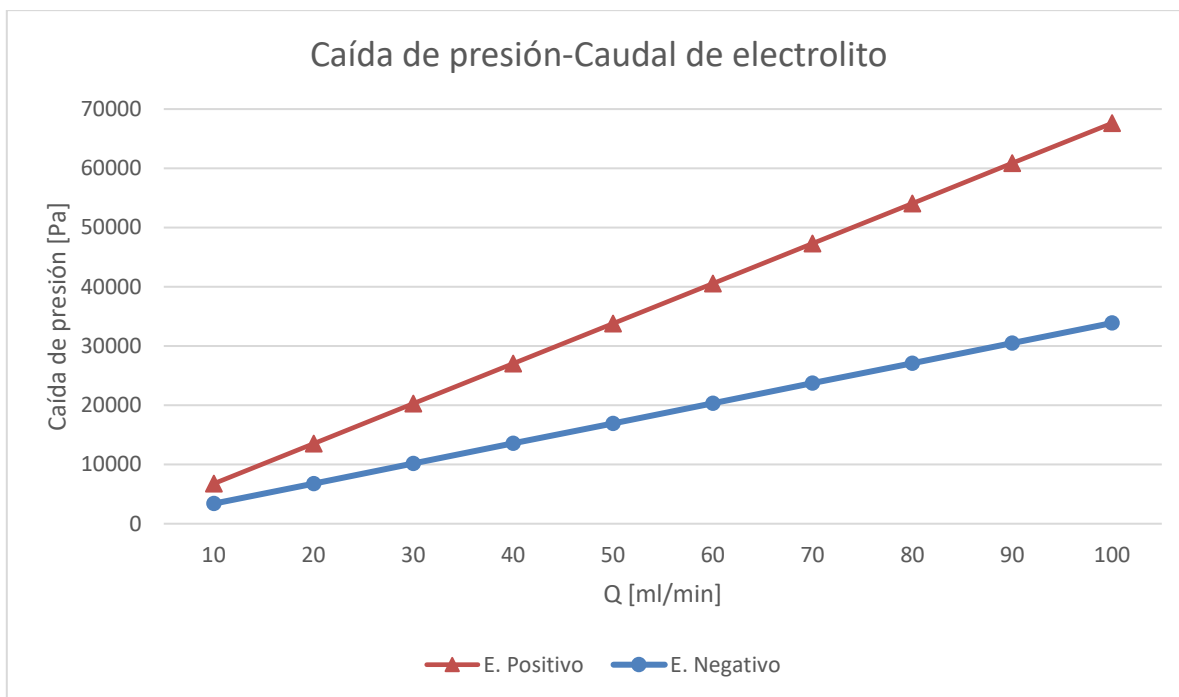


Figura 22. Evolución de la caída de presión en función del caudal de electrolito.

En cuanto a la Figura 23, se muestra la presión del electrolito a medida que avanza por el electrodo. El punto 0 del eje X marca la entrada en el electrodo, hasta los 0.05 m de longitud que tiene. La pendiente, que nos indica la variación de presión, es decir, su caída, es cada más pronunciada cuanto más cerca de la salida. Esto se explica visualizando las Figuras 19 y 21. En ellas se observa que la compresión aumenta al avanzar en el eje Y, de manera que la resistencia al paso del fluido es cada vez mayor, lo que se refleja en el gráfico mostrado. Por tanto, la caída de presión por unidad de longitud es más acusada con una mayor compresión de electrodo.

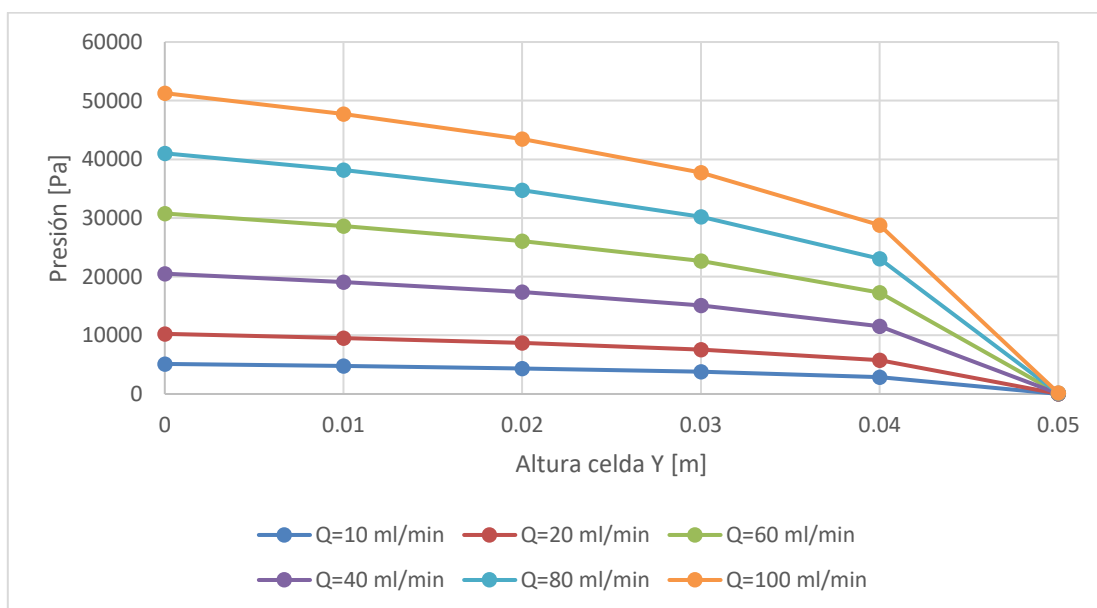


Figura 23. Evolución de la presión del electrolito en función del grado de avance en el electrodo.

Por otro lado, analizando la Figura 24, se pueden sacar ciertas conclusiones. Se muestran ambos diseños, a la izquierda el modelo con flujos opuestos, y su derecha con flujos paralelos. La figura muestra los mapas de presión, de manera que es posible analizar la distribución de esta sobre el electrodo. Se puede apreciar visualmente la diferencia de propiedades de ambos electrolitos, puesto que la distribución y magnitud de la presión difiere entre ambos. Los puntos de mayor presión se corresponden con las entradas, pues el fluido entra y se encuentra con la oposición del medio poroso. Esta presión va disminuyendo hasta llegar a salida, cuya condición de contorno la fija como presión atmosférica. Atendiendo a modelo con flujos opuestos, nos encontramos con un gradiente de presiones entre cátodo y ánodo. Este hecho acarrea una carga especialmente alta sobre la membrana, la cual podría sufrir a nivel estructural y romper, dejando sin aislamiento ambos lados de la celda. Por ello, se ha optado por abandonar ese diseño, y optar la celda con flujos paralelos.

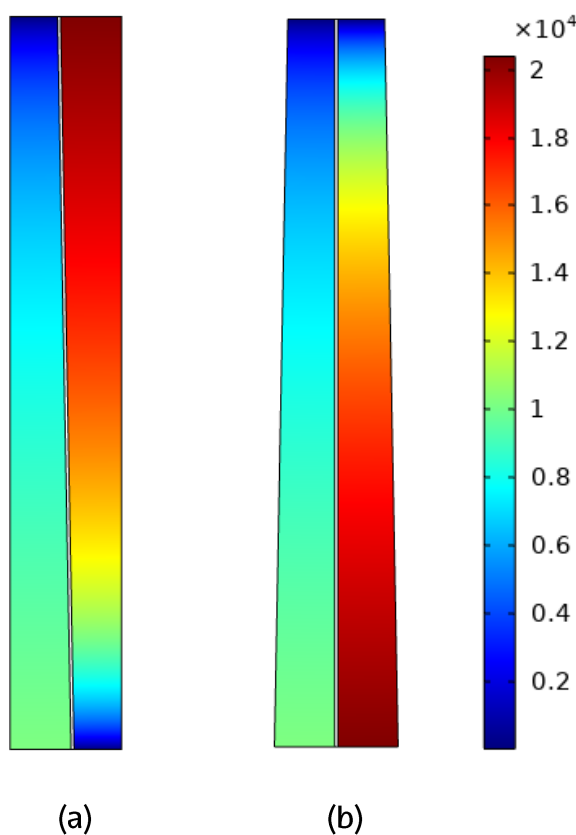


Figura 24. Distribución de presiones. (a) Flujos opuestos y (b) flujos paralelos. Escala en Pa.

Por otro lado, uno de los parámetros que se ve también afectado es la velocidad. Al aplicar este concepto de compresión variable, lo que se está haciendo es realizar un estrechamiento, es decir, acelerar el fluido. Recordando lo explicado en el transporte de especies, éste está gobernado por tres mecanismos, difusión, migración y convección. De manera que la variación de la velocidad causará un cambio en la componente de la convección.

En la Tabla 9, se muestra una comparación entre dos casos, por un lado con compresión variable con flujos paralelos, y por otro, sin ningún tipo de compresión de electrodo. Los valores reflejados en la tabla hacen referencia al promedio de velocidad del fluido en el electrodo. Para todos los caudales, el modelo con compresión variable obtiene valores mayores. Esta mayor velocidad, implica un mayor transporte de especies, como se ve en la

ecuación (42), lo que ayuda a llevar reactivos frescos a los sitios activos del electrodo lo suficientemente rápido como para mantener el ritmo de reacciones. El aumento de velocidad es del 25%, un cambio ciertamente notorio.

Tabla 9. Velocidades promedio para caso sin compresión y con compresión variable en función del caudal.

Caudal (ml/min)	Velocidad promedio (m/s)	
	Sin compresión	Compresión variable
10	8.9744E-4	0.0011301
20	0.0017949	0.0022602
30	0.0026923	0.0033903
40	0.0035897	0.0045204
50	0.0044872	0.0056505
60	0.0053846	0.0067806
70	0.0062821	0.0079108
80	0.0071795	0.0090409
90	0.0080769	0.010171
100	0.0089744	0.011301

2.1.3.4 Curvas carga-descarga

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento de la celda con compresión variable, se han realizado las simulaciones pertinentes para obtener las curvas de carga y descarga. En la Figura 25 se muestran las curvas simuladas de la celda de compresión variable con flujos paralelos. Se han realizado los ciclos de carga y descarga desde densidades de corriente de 50 mA/cm² hasta 250 mA/cm². De esta manera se puede comprobar la robustez del modelo en diferentes condiciones de trabajo.

La primera parte de la curva corresponde a la carga de la celda, que en el gráfico comprende desde un SOC de 0.15 hasta 0.9. El aumento del estado de carga depende de las concentraciones del vanadio en sus diferentes estado de oxidación. Cuanto mayor es el SOC, mayor concentración de V²⁺ y V⁵⁺. La segunda parte de la curva, desde un SOC de 0.9 hasta 0.15, se corresponde con la descarga. En esta parte es cuando empieza a haber más V³⁺ y V⁴⁺.

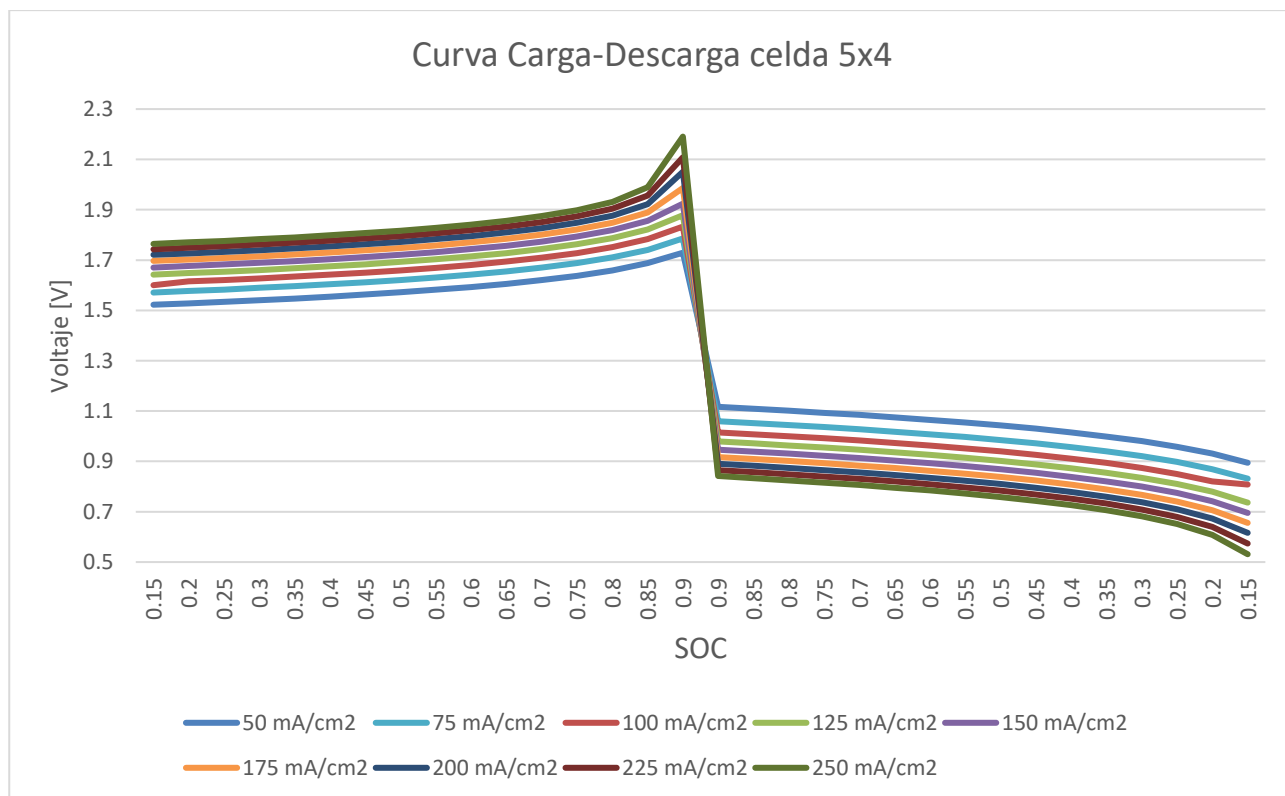


Figura 25. Curvas de carga-descarga para la celda de 20 cm² con compresión variable.

Para obtener una representación más visual, se han postprocesado estas curvas en MATLAB[43], para obtener una superficie en 3D. Esto permite visualizar tanto la influencia del estado de carga como la densidad de la corriente en el voltaje de la celda de manera sencilla.

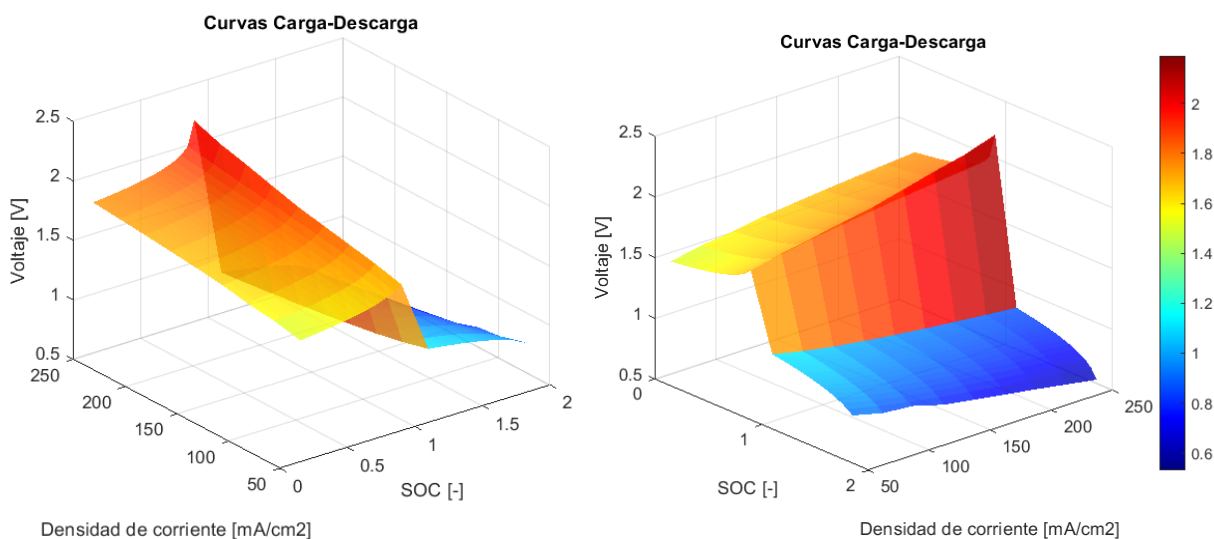


Figura 26. Curvas de carga-descarga representadas en 3D con MATLAB.

Sin embargo, simplemente observando las curvas de carga y descarga tampoco es posible sacar muchas conclusiones. Por ello, un parámetro importante es la eficiencia de voltaje (VE , Voltage Efficiency) el cual se muestra en la Figura 27. Es el cociente entre el promedio del voltaje de descarga y el de carga. Esta eficiencia representa las pérdidas que existen por resistencia óhmicas en la celda.

$$VE = \frac{\text{voltaje promedio descarga}}{\text{voltaje promedio carga}} \cdot 100 \quad (53)$$

A mayor densidad de corriente, menor es la eficiencia. Esto se confirma observando la Figura 25, donde las curvas de menor densidad de corriente son las que presentan menor diferencia de voltaje entre las fases de carga y descarga.

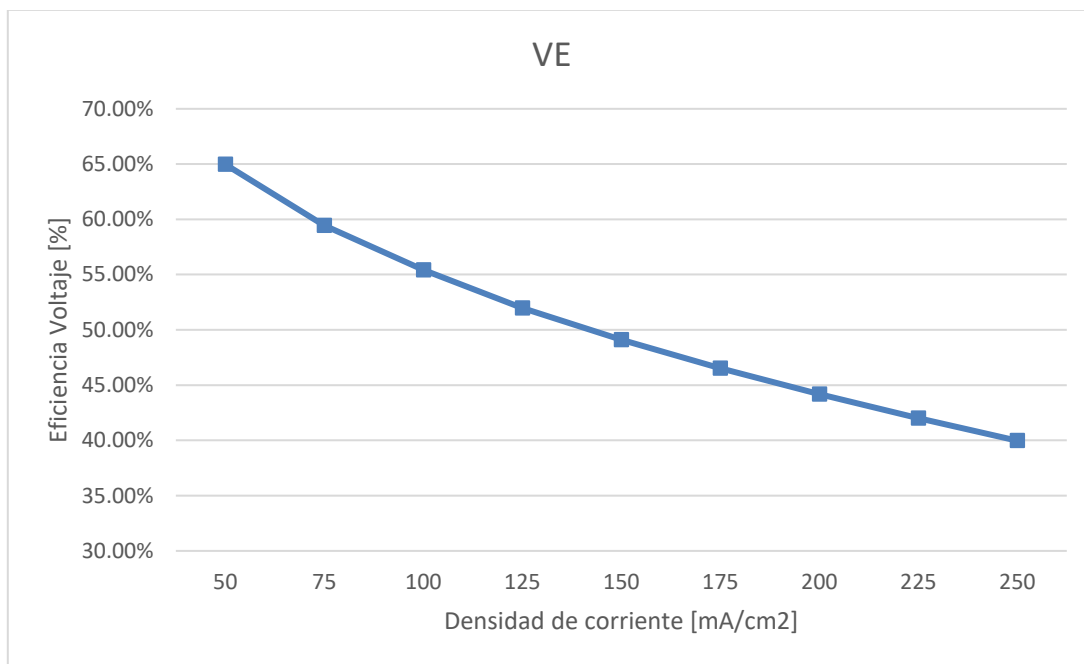


Figura 27. Eficiencia de voltaje para diferentes densidades de corriente.

En la Figura 28 se puede apreciar mejor la diferencia del voltaje promedio entre las fases de carga y descarga. Esa diferencia entre ambas curvas en el eje vertical implican las pérdidas que suceden en los ciclos de carga y descarga.

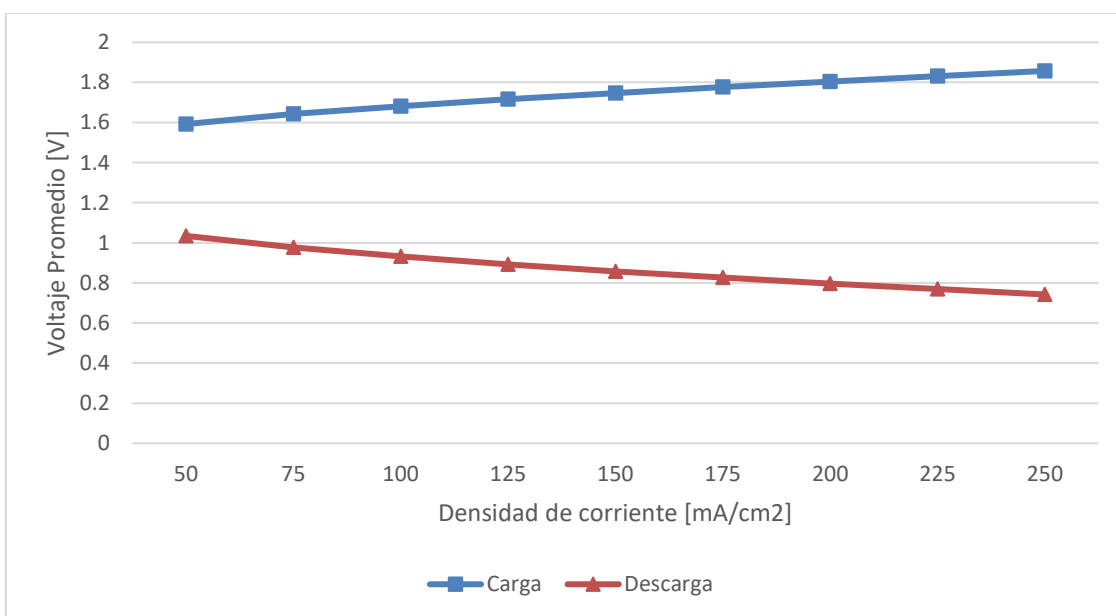


Figura 28. Voltaje promedio en ciclo carga-descarga.

2.1.3.5 Curvas de polarización

Las curvas de polarización son una herramienta ampliamente empleada para analizar las pérdidas de la celda. Mediante esta curva, es posible identificar que limitaciones afectan a la celda y en que rango de funcionamiento. Como se menciona el apartado 2.1.1.3., existen tres tipos de pérdidas principales: las debidas a la activación, las causadas por la resistencia óhmica, y las de transporte de masas. Cada una de estas tiene su propia de región de actuación. En la Figura 29 se puede observar la curva de polarización realizada con la celda de compresión variable, para un SOC del 50% y un caudal de 30 ml/min. Se puede apreciar como en los valores más bajos de densidad de corriente, de 0 a 100 mA/cm², hay un rápido descenso del voltaje de la celda. Esta primera parte es debida a pérdidas por activación. A partir de 100 mA/cm² la pendiente se suaviza y se mantiene lineal, lo que se corresponde con la zona de pérdidas óhmicas. A partir de 200-300 mA/cm² es donde entran en juegos las pérdidas por transporte, aunque en este caso no aportan una caída notable.

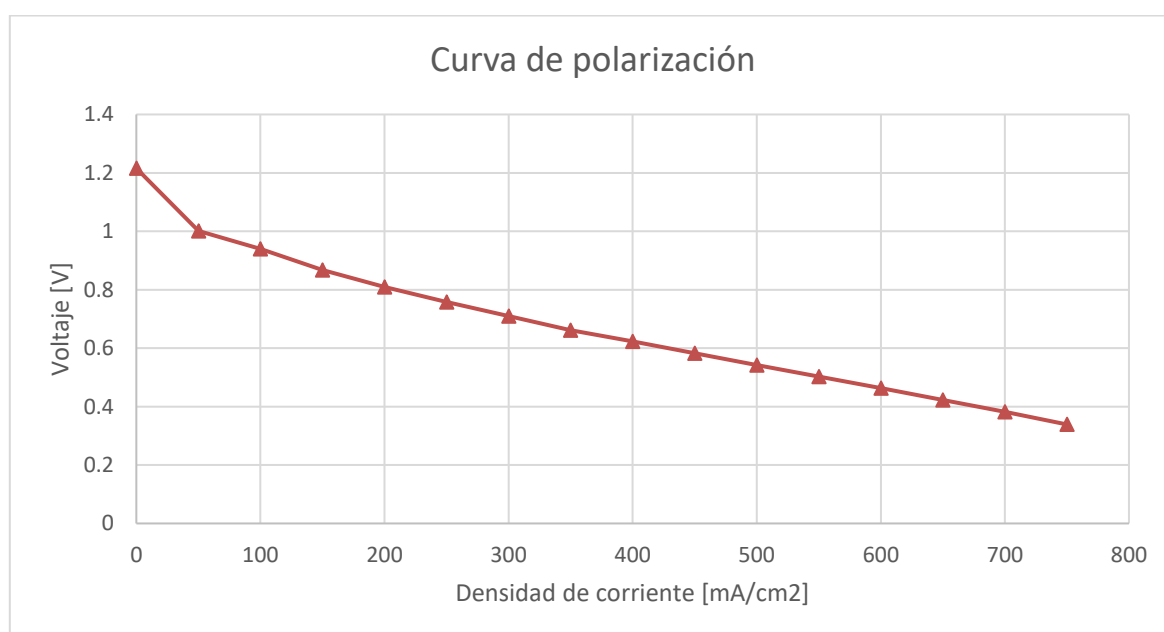


Figura 29. Curva de polarización de la celda de compresión variable a un SOC=0.5 y caudal de 30 ml/min.

Empleando de nuevo el software MATLAB, se han postprocesado los resultados obtenidos, simulando las curvas de polarización para caudales desde 30 hasta 80 ml/min. De esta forma, en la Figura 30 es posible visualizar como densidad de corriente y caudal influye en el voltaje obtenido de la celda. El aumento de caudal de electrolito implica un mayor voltaje para todo el rango de densidad de corriente.

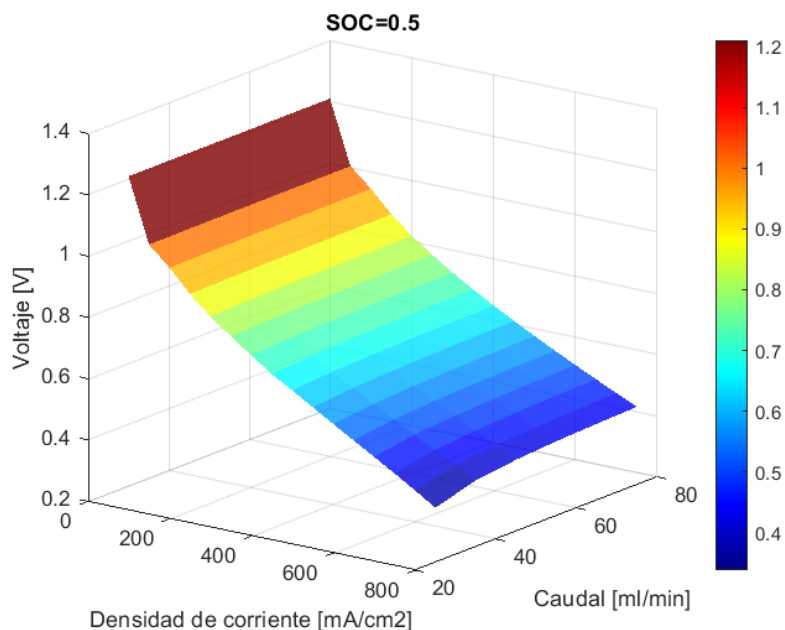


Figura 30. Curvas de polarización para SOC=0.5 representadas en 3D con MATLAB.

Para analizar los resultados obtenidos con el diseño de compresión variable, se ha comparado curvas de polarización con un modelo en el cual se aplica un 25% de compresión constante, empleando el mismo electrodo. Las curvas están realizadas a un 50% de SOC, y un caudal de 30 ml/min. En la Figura 31 se muestra la comparación. El modelo con compresión constante del 25% consigue valores de voltaje ligeramente por encima del modelo con compresión variable, de media un 1.8%. Esto puede parecer un valor insignificante, pero cuando se habla del escalamiento de una batería, es decir, aumentar su área activa y montar stacks más grandes, ese valor puede suponer una gran diferencia.

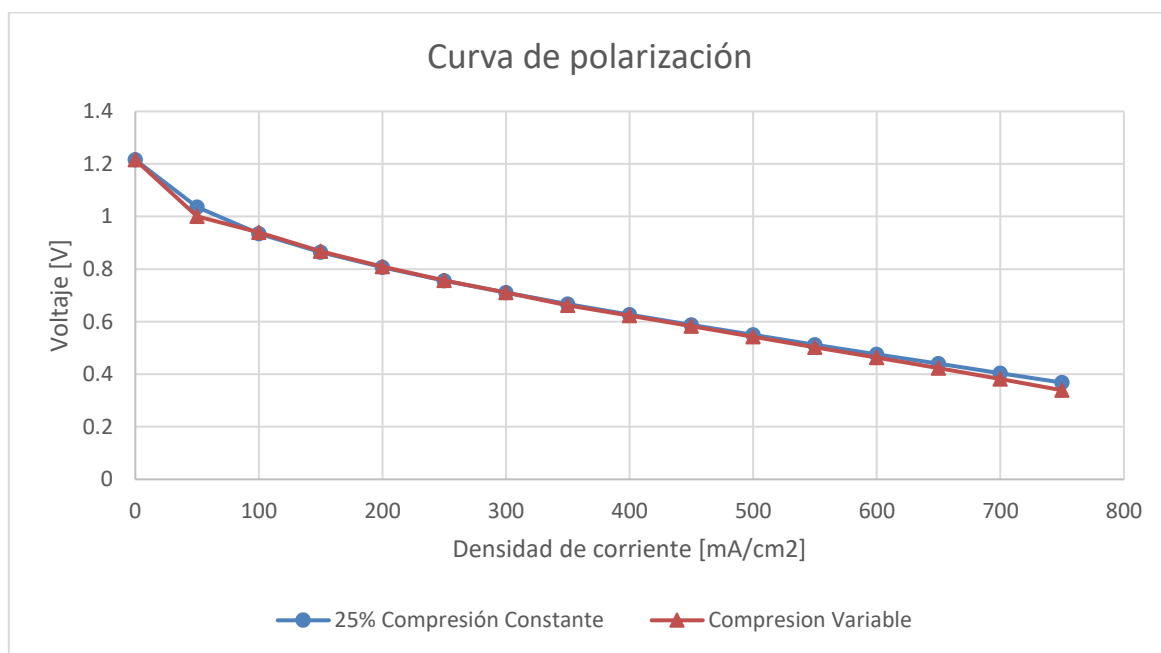


Figura 31. Curva de polarización para caso con compresión variable y caso con 25% de compresión constante. SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.

2.1.3.6 Curvas de densidad de potencia

Una vez obtenido el voltaje de la celda, es posible calcular la potencia que nos va a ofrecer la batería, de la siguiente manera:

$$\text{Densidad de potencia} = V_{\text{celda}} \cdot \text{Densidad de corriente} \quad (54)$$

En la Figura 32 se muestra la curva de densidad de potencia obtenida con la curva de polarización antes mostrada. Como se puede ver, esta magnitud aumenta con la densidad de corriente hasta un máximo, a partir del cual comienza a decaer, a lo que sería una zona de trabajo no óptima para la celda, pues la densidad de corriente es demasiado alta y la potencia se ve reducida. El valor máximo se consigue con una densidad de corriente de 600 mA/cm², donde la densidad de potencia alcanza los 277.7 mW/cm².

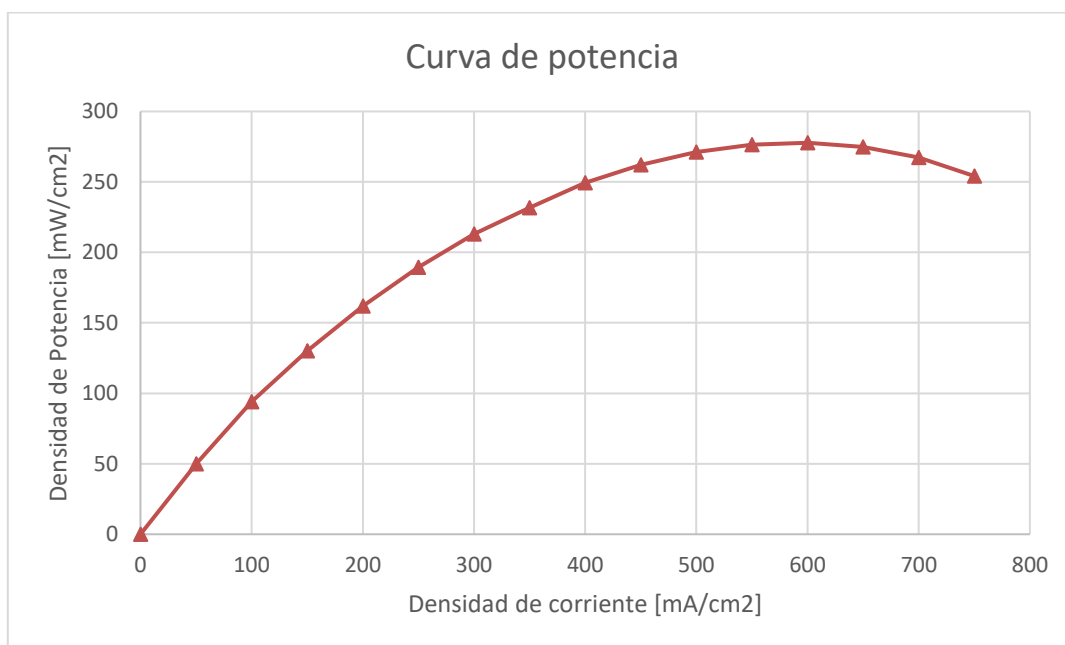


Figura 32. Curva de potencia para el modelo con compresión variable a un SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.

En la Figura 33 se muestra el postprocesado de los datos, para obtener la superficie correspondiente a la densidad de potencia. Al igual que las curvas de polarización, se han simulado caudales desde 30 hasta 80 ml/min. Para todo el rango de caudales los valores máximos de densidad de potencia se alcanzan alrededor de los 600 mA/cm². La máxima potencia se consigue con el caudal de 80 ml/min, con un valor de 311.7 mW/cm², con una densidad de corriente de 700 mA/cm². Un hecho destacable es que a mayor caudal, el punto de mayor densidad de potencia se desplaza, obteniéndose a una mayor densidad de corriente. Además, la celda se mantiene en potencias más altas durante un mayor rango de densidad de corriente.

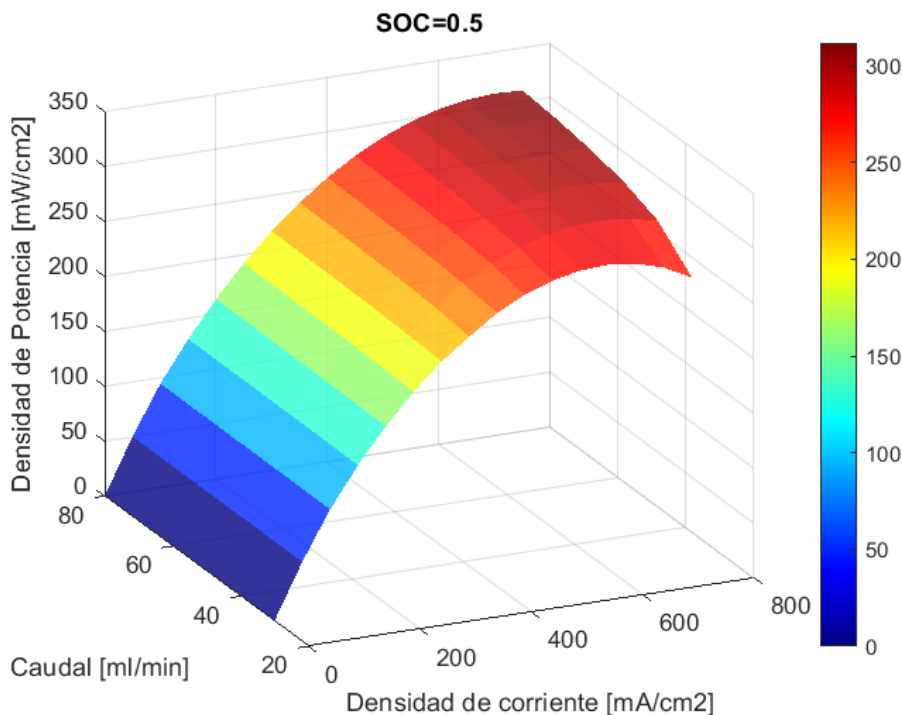


Figura 33. Curvas de potencia para SOC=0.5 representadas en 3D con MATLAB.

En la Figura 34 se puede observar la máxima densidad de potencia obtenida para cada caudal analizado. Comenzando por los 277 mW/cm² antes mencionados a 30 ml/min, va aumentando hasta los 311 mW/cm² a 80 ml/min. Observando la tendencia de la curva, la pendiente va disminuyendo, de manera que aunque se continúe aumentando el caudal, la variación de la potencia será cada vez menor. Con el caudal de 80 ml/min, el aumento de potencia se sitúa en 12% con respecto a 30 ml/min, lo cual es porcentaje considerable en una celda de pequeño tamaño.

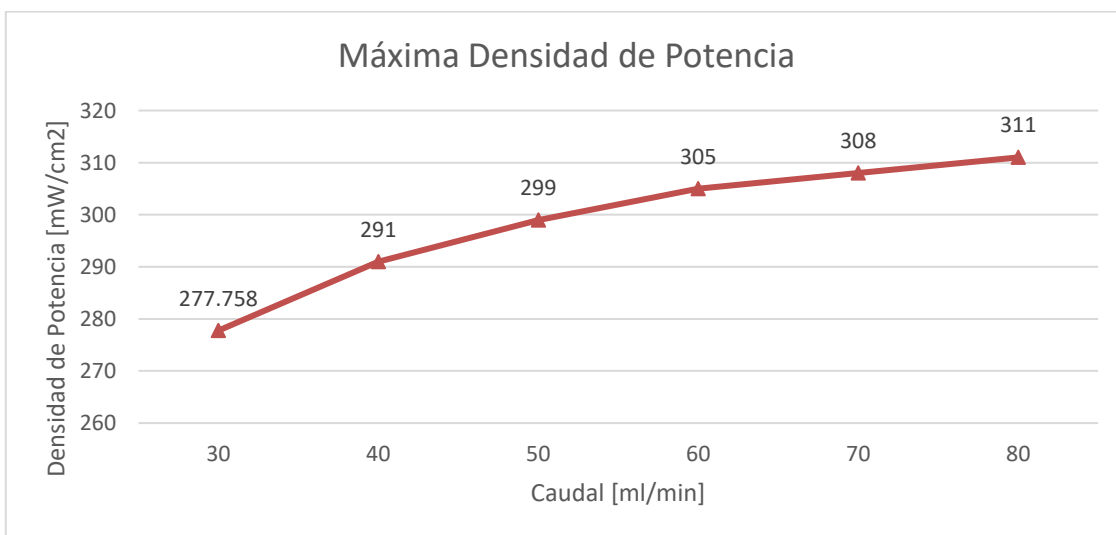


Figura 34. Máxima densidad de potencia alcanzada para los diferentes caudales. Modelo con compresión variable, SOC de 50%.

Sin embargo a la hora de comparar con el caso con 25% de compresión constante, éste obtiene mayor potencia que el caso con compresión variable, pasando de 277 a 286 mW/cm².

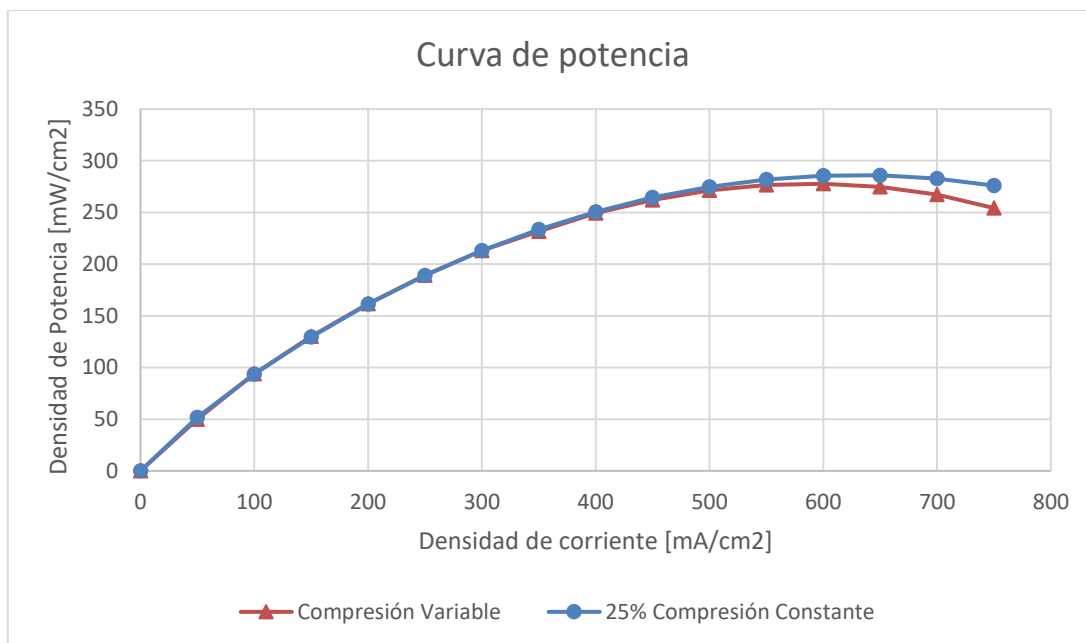


Figura 35. Curva de densidad de potencia para caso con compresión variable y caso con 25% de compresión constante. SOC de 50% y caudal de 30 ml/min.

Para visualizar y cuantificar esta diferencia, en la Figura 35 se muestra la variación en porcentaje respecto al caso con 25% compresión constante. Se han analizado ambos extremos del rango de funcionamiento de caudal, para entender su influencia bajo grandes cambios. Con el caudal más bajo, de 30 ml/min, la compresión variable obtiene menos potencia en todo el rango de densidad de corriente, y la diferencia aumenta cada vez con mayor rapidez a medida que se incrementa la corriente. Sin embargo, con el caudal más alto, de 80 ml/min, la diferencia es prácticamente inexistente durante todo el rango. Esto apunta a un posible punto de funcionamiento más óptimo para la compresión variable con caudales de mayor magnitud.

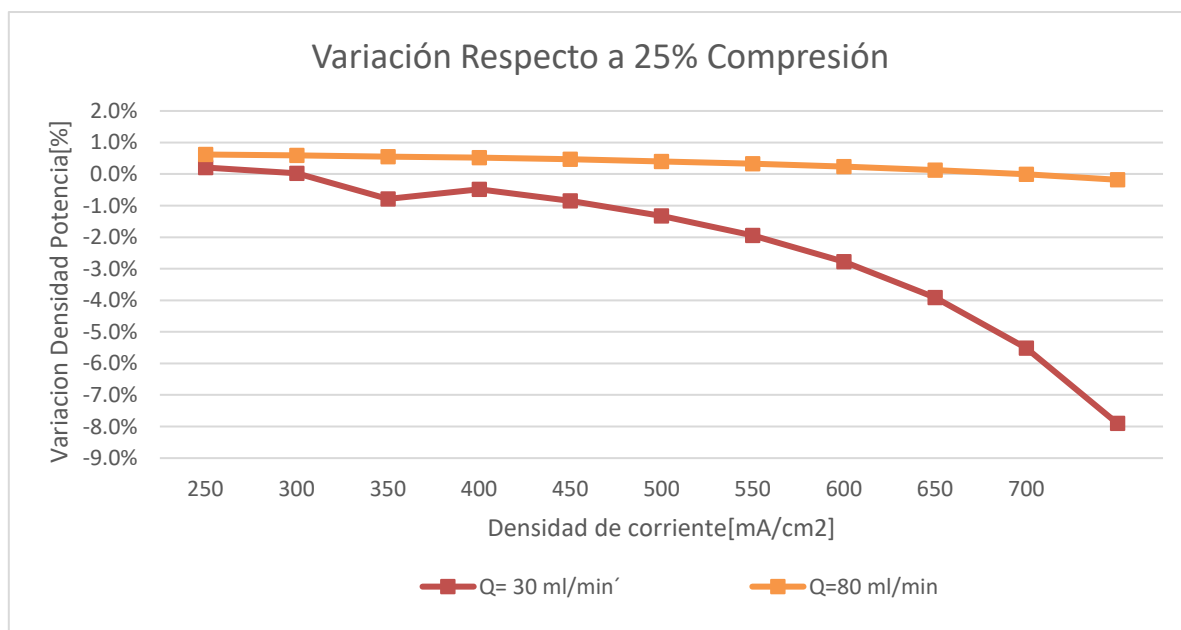


Figura 36. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50%.

Sin embargo, existe otra razón para que el modelo con compresión variable no obtenga resultados tan prometedores como los que ofrece una compresión constante. El parámetro conocido como área activa específica nos indica cuanta superficie tenemos disponible para que se lleven a cabo reacciones por unidad de volumen. Se ha probado que la variación de este parámetro con la compresión es lineal, y que aumenta con la compresión. Sin embargo, en la literatura científica no se ha llegado a un acuerdo para establecer una relación/ecuación que permita relacionarlos de manera exacta. Por ello, se ha decidido analizar la influencia de este parámetro sobre el comportamiento de la batería. En la Figura 37 se observa que el aumento del área activa induce un mayor voltaje en la celda, como otros autores indican en la literatura[44].

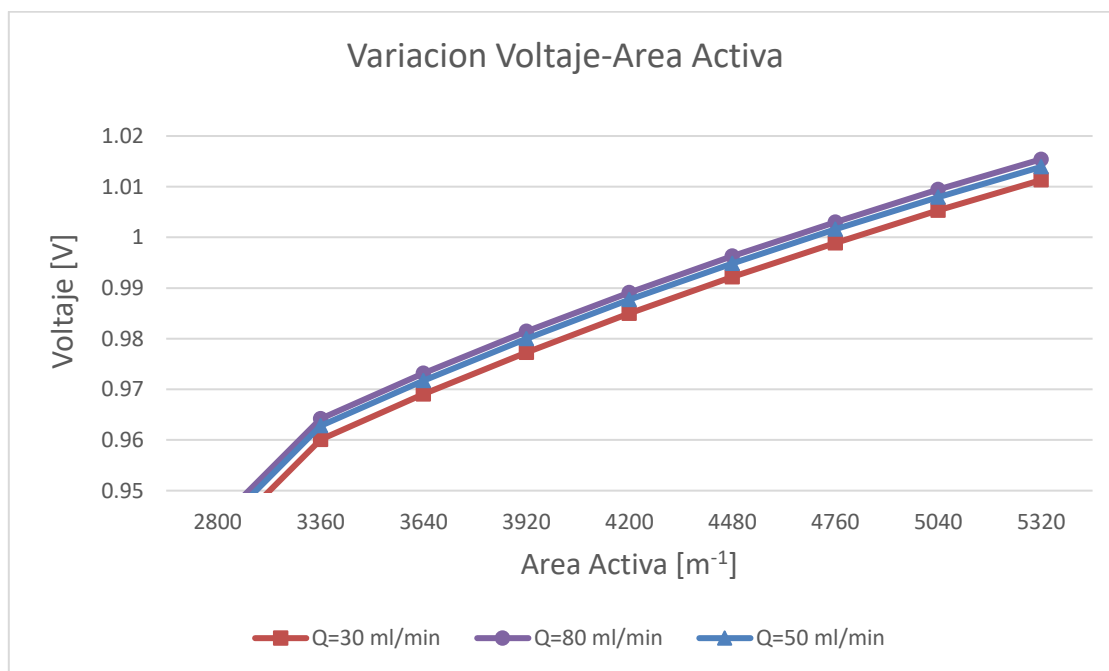


Figura 37. Influencia del área activa en el voltaje de la celda.

Se ha decidido trasladar este cambio a las curvas de densidad de potencia. En la Figura 38 se muestran 4 curvas de potencia. En primer lugar la curva morada representa el caso con 25% de compresión constante y la curva roja el caso de compresión variable, sin modificar el área activa, con un valor de $2800 m^{-1}$. Las curvas restantes, azul y verde, corresponden al modelo con compresión variable, pero aumentando el área activa un 20 y 30% respectivamente, es decir, hasta 3360 y $3640 m^{-1}$. Con este ligero incremento del área activa, ambas curvas se sitúan por encima de las demás, obteniendo valores pico más altos. Estos máximos se sitúan en 290 y $295 mW/cm^2$, para el aumento del 20 y 30% respectivamente. Esto supone un aumento del 1.5% y 3%.

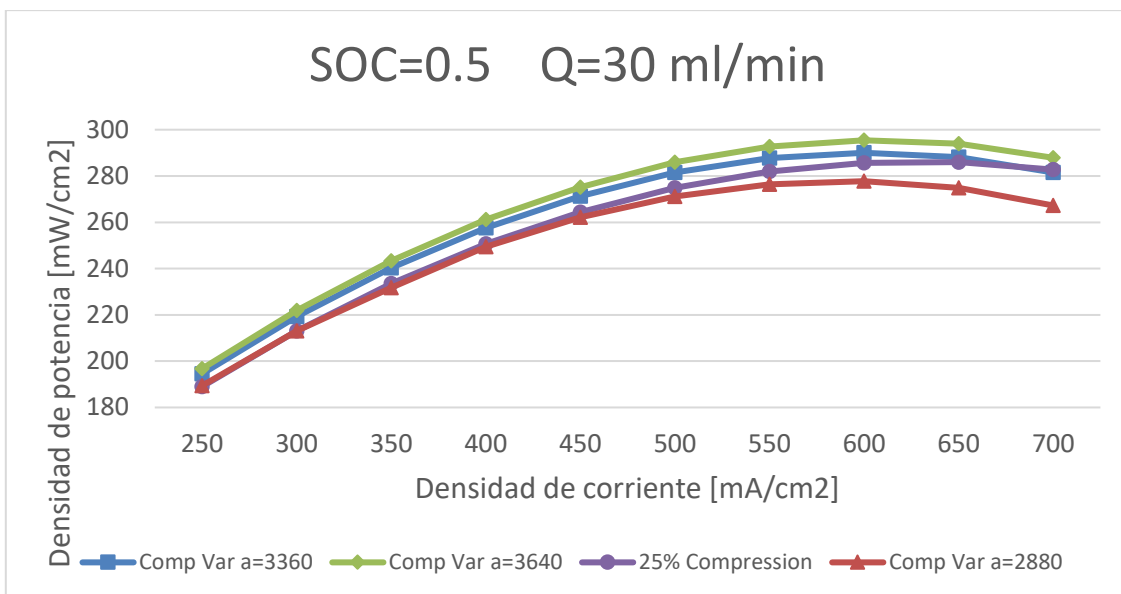


Figura 38. Curvas de densidad de potencia para diferentes áreas activas. SOC del 50% y caudal de 30 ml/min.

En la Figura 39 se muestra la diferencia obtenida en porcentaje para las diferentes densidades de corriente. La mayor diferencia se obtiene para los valores más bajos de corriente, donde alcanza hasta un 4%. Sin embargo, esta mejora se va diluyendo a medida que aumenta la corriente.

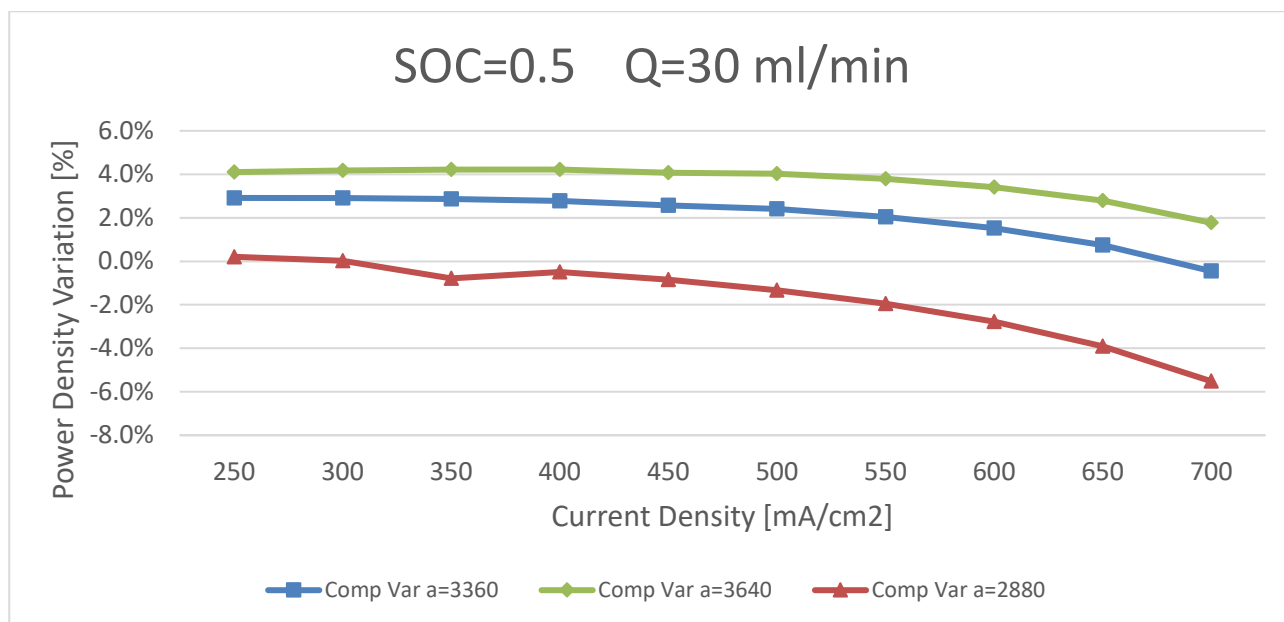


Figura 39. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50% y caudal de 30 ml/min.

Realizando el mismo análisis con el caudal de mayor magnitud, 80 ml/min, los resultados son los siguientes. En la Figura 40 se observan las mismas curvas de la Figura 38 pero con el caudal de 80 ml/min. En este caso, aún sin variar el área activa, el caso de compresión variable ya muestra resultados prácticamente idénticos a los obtenidos con una compresión constante del 25%. Con los incrementos de área activa, tanto del 20 como del 30%, las densidades de potencia mejoran considerablemente. En todo el rango de densidades de corriente se sitúan

por encima, y no decaen como ocurría con el caudal de 30 ml/min. Se obtienen máximos de 333 y 326 mW/cm², una diferencia considerable comparado con los 310 obtenidos con el 25% de compresión constante.

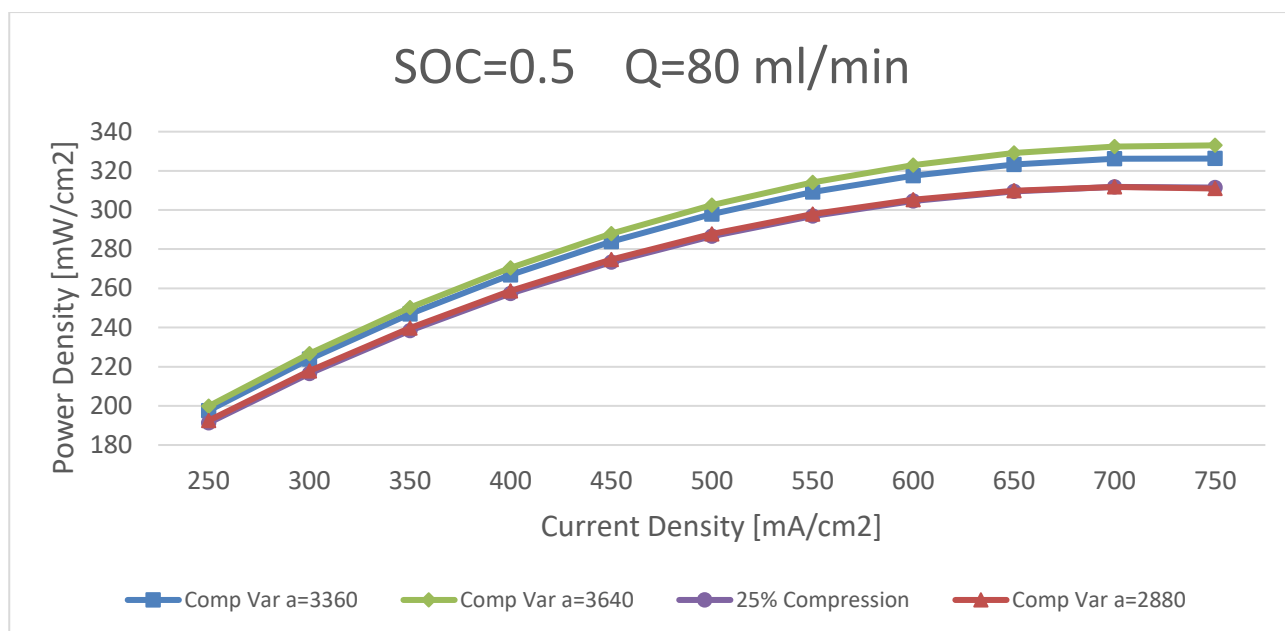


Figura 40. Curvas de densidad de potencia para diferentes áreas activas. SOC del 50% y caudal de 80 ml/min.

En la Figura 41 se muestra la diferencia obtenida en porcentaje para las diferentes densidades de corriente. La mayor diferencia se obtiene para los valores más altos de corriente, donde alcanza hasta un 7%. Esta tendencia es opuesta a la obtenida con un caudal de 30 ml/min, lo que indica que el modelo de compresión variable opera de forma más óptimo a mayores caudales.

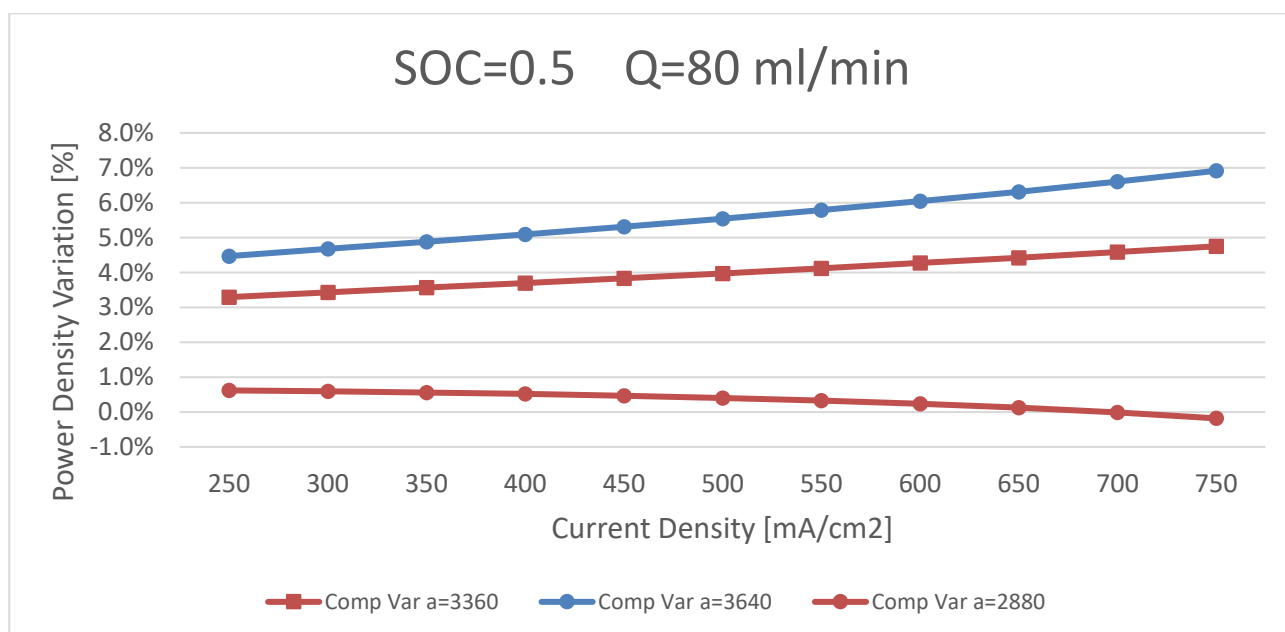


Figura 41. Variación en porcentaje de la densidad de potencia con compresión variable con respecto a compresión constante del 25%. SOC del 50% y caudal de 80 ml/min.

3 ASPECTOS ECONÓMICOS

3.1 Descripción del presupuesto y/o presupuesto ejecutado

En este apartado se desglosa el presupuesto correspondiente a la realización de este proyecto.

3.1.1 Mano de obra

En la mano de obra se incluyen los costes correspondientes a un Ingeniero Junior, encargado de elaborar este trabajo, y un Ingeniero Doctor, cuyo labora ha sido dirigirlo. En la Tabla 10 se resumen los costes de mano de obra.

Tabla 10. Costes de mano de obra.

Categoría	Coste (€/h)	Cantidad (h)	Coste total (€)
Ingeniero Junior	20	300	6000
Ingeniero Doctor	30	30	900

3.1.2 Amortizaciones

En este apartado se tienen en cuenta los diferentes equipos empleados para la realización del proyecto, es decir, el hardware, y por otro lado, el software utilizado.

Tabla 11. Costes de amortización de hardware y software.

Concepto	Coste (€)	Coste (€/h)	Cantidad (h)	Coste total (€)
Workstation	2000	0.33	1000	330
COMSOL	6000	4	800	3200
MATLAB	2500	1.4	50	70
Office 365	200	0.22	150	33

3.1.3 Coste total

Tabla 12. Costes totales del proyecto.

Concepto	Coste total (€)
Mano de obra	6900
Amortización	3633
TOTAL	10533

4 CONCLUSIONES

Con la realización de este trabajo se ha logrado desarrollar un modelo numérico con la capacidad de reproducir el comportamiento real de una celda de una batería de flujo redox de vanadio. Este objetivo se ha logrado mediante técnicas CFD y su posterior validación con resultados experimentales disponibles en la literatura científica.

Tras la validación del modelo numérico, se ha aplicado un nuevo concepto de diseño, que consiste en aplicar una compresión variable. Este novedoso concepto se ha aplicado de dos maneras distintas, por un lado con flujos opuestos, es decir, los flujos de electrolito positivo y negativo seguían sentidos contrarios. Por otro lado, con flujos paralelos, catolito y anolito seguían el mismo sentido.

En primer lugar, el análisis fluidodinámico ha desvelado cierta problemática. El diseño de flujos opuestos presenta un gradiente de presiones entre ambos lados de la membrana muy elevado. Esto genera un estrés estructural sobre la membrana que podría provocar su rotura, lo que acabaría un problema de aislamiento y la contaminación de los electrolitos. Por ello, esta alternativa de diseño se ha abandonado. En cuanto a los flujos paralelos, la caída de presión se ve aumentada respecto a un caso sin compresión, pues el aumento de esta de esta implica una reducción de la permeabilidad. Además, el aumento gradual de la compresión en el sentido del flujo causa un aumento de la caída de presión por unidad de longitud cuanto más se acerca el fluido a la salida del electrodo. Por otro lado, esta caída de presión se ve balanceada por el aumento de la velocidad de electrolito, lo que se traduce en un mayor aporte en el transporte por la componente convectiva.

En segundo lugar, el análisis electroquímico desvela ciertos puntos clave. Comenzando con las curvas de carga y descarga, estas muestran un comportamiento acorde al observado en la literatura científica. Los valores de eficiencia de voltaje obtenidos se consideran ciertamente bajos, y se reducen drásticamente al trabajar a densidades de corrientes superiores. Esto se debe a la pérdida de voltaje que existe entre los ciclos de carga y descarga. Analizando las curvas de polarización, las pérdidas óhmicas se presentan como principal aportador, observándose una tendencia prácticamente lineal en la zona de su dominio. Sin embargo, el diseño de compresión variable muestra mayores pérdidas en la zona de activación comparándolo con un caso del 25% de compresión constante. Esto se ve reflejado también en una menor densidad de potencia, especialmente para caudales bajos, de 30 ml/min, donde la diferencia aumenta con la densidad de corriente. No obstante, a mayores de caudales, de 80 ml/min, la compresión variable sobrepasa al caso con 25% de compresión constante, especialmente a corrientes más altas. Para todos los casos, aumentar el caudal tiene una consecuencia directa en la densidad de potencia de la celda, aunque este efecto se ve mermado cuanto mayor sea el caudal.

En tercer lugar, se ha determinado la influencia del área activa en el comportamiento de la celda. La falta de información en la literatura para establecer su relación con la compresión lo hace el principal responsable de que los resultados obtenidos no sean los deseados comparándolos con un caso de compresión constante al 25%. Por ello, tras realizar el análisis

correspondiente, el área activa resulta tener una relación lineal con el voltaje de la celda. Esto aplica directamente a la densidad de potencia, la cual se ve beneficiada de este aumento de voltaje, superando así a la compresión constante del 25%, tanto a caudales de 30 como de 80 ml/min, siendo este último donde se observa el comportamiento más óptimo para este diseño de compresión variable.

4.1 Publicaciones derivadas de este trabajo

Título: Computational Modeling of a 2D Vanadium Redox Flow Battery Cell

Autores: Iñigo Aramendia, Joseba Martínez, Unai Fernández-Gamiz, Mirko Messaggi, Matteo Zago, Ekaitz Zulueta, Jose Manuel López-Guede.

Fecha: Abril 2021

Congreso: European Conference of Renewable Energy Systems, ECRES.

Título: Computational Analysis of Variable Electrode Compression on the Performance of Vanadium Redox Flow Battery

Autores: Joseba Martínez, Unai Fernández-Gamiz, Iñigo Aramendia, Aitor Beloki Arrondo, Eduardo Sanchez-Diez, Jose Manuel López-Guede.

Fecha: Mayo 2023

Congreso: European Conference of Renewable Energy Systems, ECRES.

Título: Computational Modeling of a 2D Vanadium Redox Flow Battery Cell

Autores: Joseba Martínez, Iñigo Aramendia, Unai Fernández-Gamiz, Eduardo Sanchez-Diez, Aitor Beloki Arrondo, Erol Kurt, Jose Manuel López-Guede.

Fecha: Junio 2023

Revista: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM), (Bajo revisión).

Factor de impacto (2022): 2.6

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. York and S. E. Bell, 'Energy transitions or additions?', *Energy Research & Social Science*, vol. 51, pp. 40–43, May 2019, doi: 10.1016/j.erss.2019.01.008.
- [2] I. Khan, A. Zakari, M. Ahmad, M. Irfan, and F. Hou, 'Linking energy transitions, energy consumption, and environmental sustainability in OECD countries', *Gondwana Research*, vol. 103, pp. 445–457, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.gr.2021.10.026.
- [3] F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, and N. Caetano, 'Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries', *Energies*, vol. 12, no. 6, Art. no. 6, Jan. 2019, doi: 10.3390/en12060964.
- [4] S. A. Solarin, 'An environmental impact assessment of fossil fuel subsidies in emerging and developing economies', *Environmental Impact Assessment Review*, vol. 85, p. 106443, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.eiar.2020.106443.
- [5] 'Electricity production, consumption and market overview'.
https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_production,_consumption_and_market_overview (accessed Jun. 12, 2023).
- [6] 'Marco sobre clima y energía para 2030'. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_es (accessed Jun. 12, 2023).
- [7] D. Larcher and J.-M. Tarascon, 'Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage', *Nature Chem*, vol. 7, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [8] A. Kalair, N. Abas, M. S. Saleem, A. R. Kalair, and N. Khan, 'Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables', *Energy Storage*, vol. 3, no. 1, p. e135, 2021, doi: 10.1002/est2.135.
- [9] *REPORT FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE, THE COMMITTEE OF THE REGIONS AND THE EUROPEAN INVESTMENT BANK on the Implementation of the Strategic Action Plan on Batteries: Building a Strategic Battery Value Chain in Europe*. 2019. Accessed: Jun. 12, 2023. [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=CELEX%3A52019DC0176>
- [10] 'Grid-Scale Storage – Analysis', IEA. <https://www.iea.org/reports/grid-scale-storage> (accessed Jun. 12, 2023).
- [11] I. Aramendia, U. Fernandez-Gamiz, A. Martinez-San-Vicente, E. Zulueta, and J. M. Lopez-Guede, 'Vanadium Redox Flow Batteries: A Review Oriented to Fluid-Dynamic Optimization', *Energies*, vol. 14, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2021, doi: 10.3390/en14010176.
- [12] E. Sánchez-Díez *et al.*, 'Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage', *Journal of Power Sources*, vol. 481, p. 228804, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228804.
- [13] K. Knehr, E. Agar, C. Dennison, A. Kalidindi, and E. Kumbur, 'A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane', *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, pp. A1446–A1459, Aug. 2012, doi: 10.1149/2.017209jes.
- [14] 'A simple model for the vanadium redox battery - ScienceDirect'.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468609009128> (accessed Jun. 14, 2023).
- [15] S. Kumar and S. Jayanti, 'Effect of electrode intrusion on pressure drop and electrochemical performance of an all-vanadium redox flow battery', *Journal of Power Sources*, vol. 360, pp. 548–558, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.045.

- [16] K. Oh, S. Won, and H. Ju, 'Numerical study of the effects of carbon felt electrode compression in all-vanadium redox flow batteries', *Electrochimica Acta*, vol. 181, pp. 13–23, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.212.
- [17] M. Messaggi *et al.*, 'Analysis of flow field design on vanadium redox flow battery performance: Development of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation', *Applied Energy*, vol. 228, pp. 1057–1070, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.148.
- [18] R. Gundlapalli and S. Jayanti, 'Effect of electrode compression and operating parameters on the performance of large vanadium redox flow battery cells', *Journal of Power Sources*, vol. 427, pp. 231–242, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.059.
- [19] Q. Wang, Z. G. Qu, Z. Y. Jiang, and W. W. Yang, 'Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with non-uniformly compressed carbon felt electrode', *Applied Energy*, vol. 213, pp. 293–305, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.01.047.
- [20] S.-K. Park *et al.*, 'The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery', *Electrochimica Acta*, vol. 116, pp. 447–452, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.073.
- [21] E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, 'A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications', *Journal of Power Sources*, vol. 15, no. 2, pp. 179–190, Jun. 1985, doi: 10.1016/0378-7753(85)80071-9.
- [22] M. Dassisti *et al.*, 'Vanadium: A Transition Metal for Sustainable Energy Storing in Redox Flow Batteries', in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, p. B9780128035818040000. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.04007-8.
- [23] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, and S. Tasnim, 'Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review', *Journal of Energy Storage*, vol. 25, p. 100844, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100844.
- [24] A. Trovò, 'Battery management system for industrial-scale vanadium redox flow batteries: Features and operation', *Journal of Power Sources*, vol. 465, p. 228229, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228229.
- [25] J. Kim and H. Park, 'Recent advances in porous electrodes for vanadium redox flow batteries in grid-scale energy storage systems: A mass transfer perspective', *Journal of Power Sources*, vol. 545, p. 231904, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231904.
- [26] 'Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries – A pore network modeling approach - ScienceDirect'.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X18305851> (accessed Jun. 19, 2023).
- [27] C. Minke, U. Kunz, and T. Turek, 'Carbon felt and carbon fiber - A techno-economic assessment of felt electrodes for redox flow battery applications', *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 116–124, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.039.
- [28] K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, and M. Skyllas-Kazacos, 'A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries', *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 33, pp. 16913–16933, Aug. 2015, doi: 10.1039/C5TA02613J.
- [29] Z. He *et al.*, 'Electrode materials for vanadium redox flow batteries: Intrinsic treatment and introducing catalyst', *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, p. 131680, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.131680.
- [30] C. Ding, Z. Shen, Y. Zhu, and Y. Cheng, 'Insights into the Modification of Carbonous Felt as an Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries', *Materials*, vol. 16, no. 10, Art. no. 10, Jan. 2023, doi: 10.3390/ma16103811.
- [31] F. Rahman and M. Skyllas-Kazacos, 'Evaluation of additive formulations to inhibit precipitation of positive electrolyte in vanadium battery', *Journal of Power Sources*, vol. 340, pp. 139–149, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.071.

- [32] Y. Shi *et al.*, 'Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review', *Applied Energy*, vol. 238, pp. 202–224, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.12.087.
- [33] A. Aluko and A. Knight, 'A Review on Vanadium Redox Flow Battery Storage Systems for Large-Scale Power Systems Application', *IEEE Access*, vol. 11, pp. 13773–13793, 2023, doi: 10.1109/ACCESS.2023.3243800.
- [34] W. Lee, K. In Shim, G. Park, J. W. Han, and Y. Kwon, 'Rational design of composite supporting electrolyte required for achieving high performance aqueous organic redox flow battery', *Chemical Engineering Journal*, vol. 464, p. 142661, May 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142661.
- [35] B. Hu, C. DeBruler, Z. Rhodes, and T. L. Liu, 'Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 3, pp. 1207–1214, Jan. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b10984.
- [36] Z. Tang, R. Keith, D. S. Aaron, J. S. Lawton, A. P. Papandrew, and T. A. Zawodzinski, 'Proton Exchange Membrane Performance Characterization in VRFB', *ECS Trans.*, vol. 41, no. 23, p. 25, May 2012, doi: 10.1149/1.3697451.
- [37] 'Hybrid Membranes Dispersed with Superhydrophilic TiO₂ Nanotubes Toward Ultra-Stable and High-Performance Vanadium Redox Flow Batteries', *Advanced Energy Materials*, Mar. 2020, Accessed: Jun. 20, 2023. [Online]. Available: <https://www.researcher-app.com/paper/4719390>
- [38] 'Electrochemistry Crash Course for Engineers [1st ed. 2021] 3030615618, 9783030615611', *dokumen.pub*. <https://dokumen.pub/electrochemistry-crash-course-for-engineers-1st-ed-2021-3030615618-9783030615611.html> (accessed Jun. 29, 2023).
- [39] 'Model Electrochemical Systems with the Electrochemistry Module', *COMSOL*. <https://www.comsol.com/electrochemistry-module> (accessed Jul. 04, 2023).
- [40] 'Batteriefilze für Redox-Flow-Batterien'. <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigracell-batteriefilze/> (accessed Jul. 10, 2023).
- [41] D. You, H. Zhang, and J. Chen, 'A simple model for the vanadium redox battery', *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 27, pp. 6827–6836, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.086.
- [42] T. J. Davies and J. J. Tummino, 'High-Performance Vanadium Redox Flow Batteries with Graphite Felt Electrodes', *C*, vol. 4, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2018, doi: 10.3390/c4010008.
- [43] 'MATLAB - El lenguaje del cálculo técnico'. <https://es.mathworks.com/products/matlab.html> (accessed Jul. 12, 2023).
- [44] Q. He *et al.*, 'Modeling of vanadium redox flow battery and electrode optimization with different flow fields', *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, vol. 1, p. 100001, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.prime.2021.100001.