



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CIENCIA
E INNOVACIÓN

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



Unidad
de Formación



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



TECNOLOGÍAS, OPERACIÓN Y APLICACIÓN DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA EN SISTEMAS ELÉCTRICOS

23 MAYO – 03 JUNIO DE 2022

**BATERÍAS REDOX: PRINCIPIOS BÁSICOS Y
APLICACIONES**

Jorge Nájera Álvarez

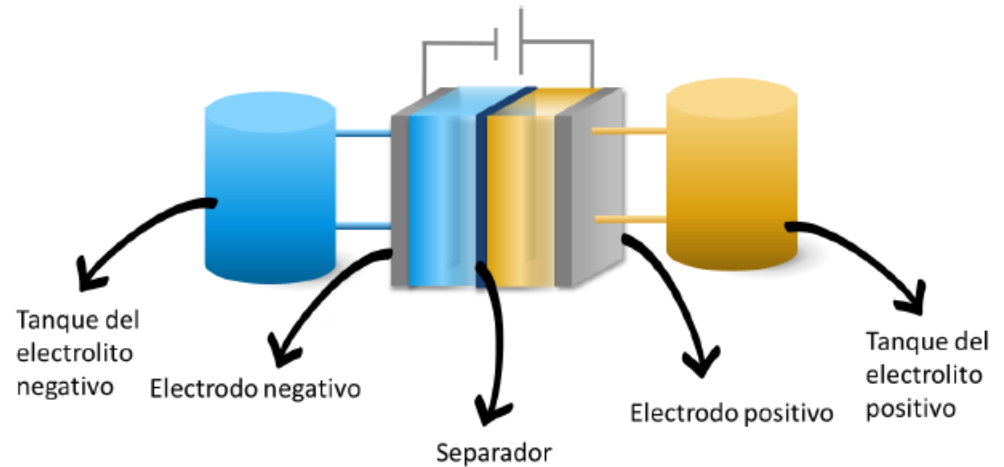
26/05/2022

Contenidos

- 1. Definición**
- 2. Tipos de baterías de flujo**
- 3. Materiales y componentes**
- 4. Instalaciones Industriales**
- 5. Perspectivas de futuro y nuevos desarrollos**

Definición

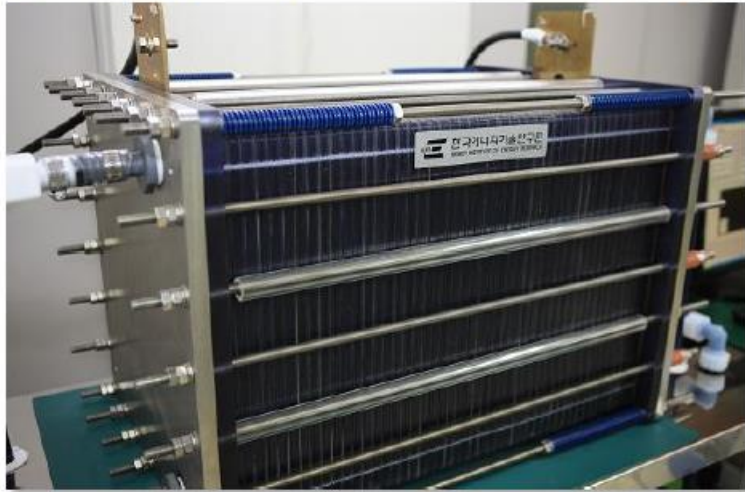
- Energía se almacena en el electrolito
- Electrodo no se transforman durante la carga-descarga
- Carga-descarga de la batería en la interfase electrodo-electrolito
- Potencia = f (superficie electródica, densidad de corriente, tensión de operación)
- Energía = f (volumen de electrolito, concentración de especies activas)



https://www.youtube.com/watch?v=0Uk0GQNgtqg&ab_channel=VanadiumCorpResourceInc

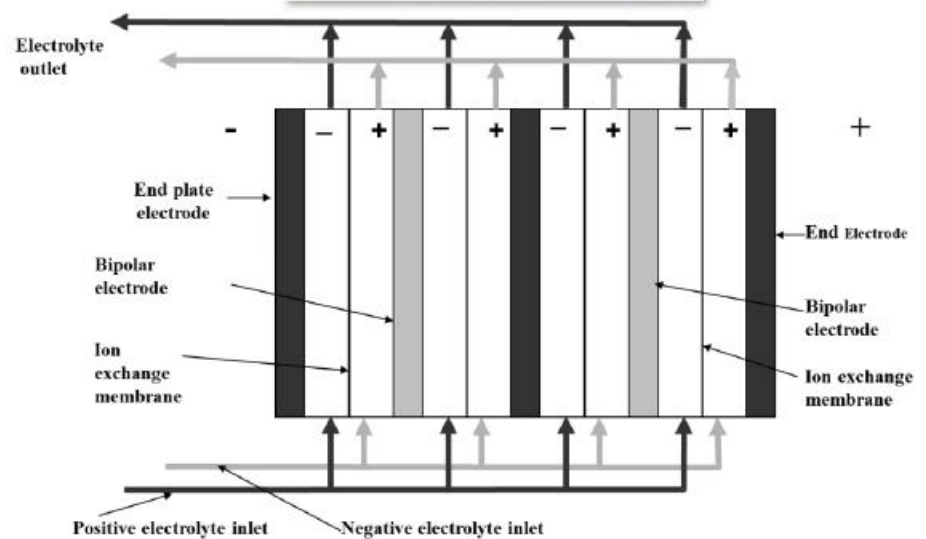
Definición

- Elevado número de ciclos de carga-descarga (≥ 10.000)
- Potencia limitada ($V < 1.5V @ ddc \leq 500 A/m^2$)
- Baja energía específica $< 40 Wh/kg$



Redox Flow Batteries vs. Batteries

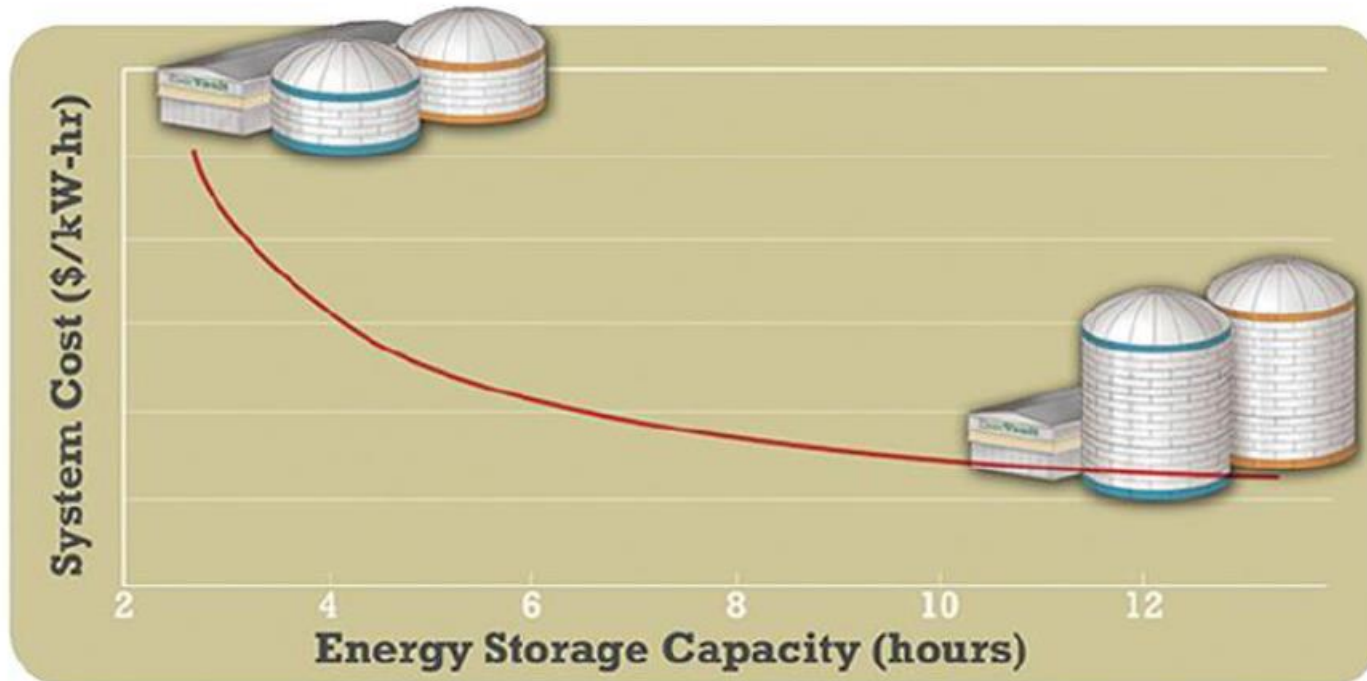
- La potencia y la capacidad están desacopladas
- La configuración modular facilita su aplicación
- Rápido tiempo de respuesta (μs – ms)
- Alta eficacia (>75%)
- Larga duración (+10 000 ciclos)
- Baja autodescarga
- Bajo coste de mantenimiento



ANÁLISIS DE COSTES

La capacidad energética (kWh) adicional es barata

- Solamente añadiendo electrolito y mayor capacidad volumétrica de tanques
- Se puede alcanzar un límite de coste para el sistema
- Las baterías de Ión – Litio no tienen esta funcionalidad



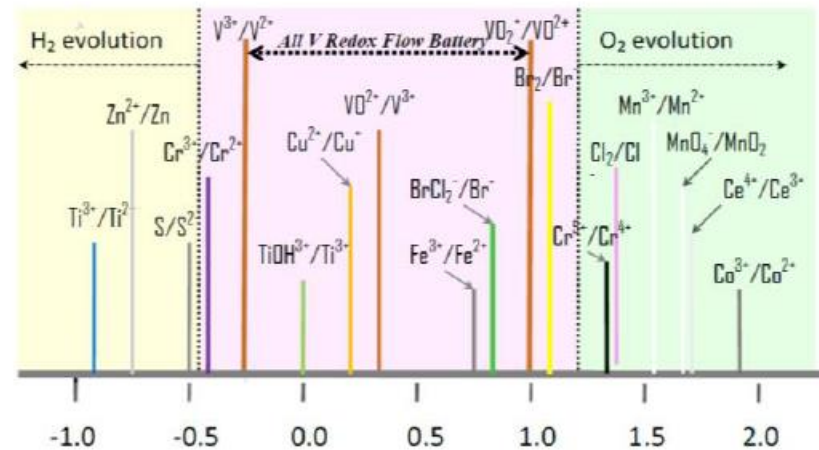
Tipos

Casi todo da potencial:

1. V-V
2. Zn-Br
3. S-Br
4. Zn-Ce
5. Fe-Cr



Potenciales Sistemas de Flujo Redox



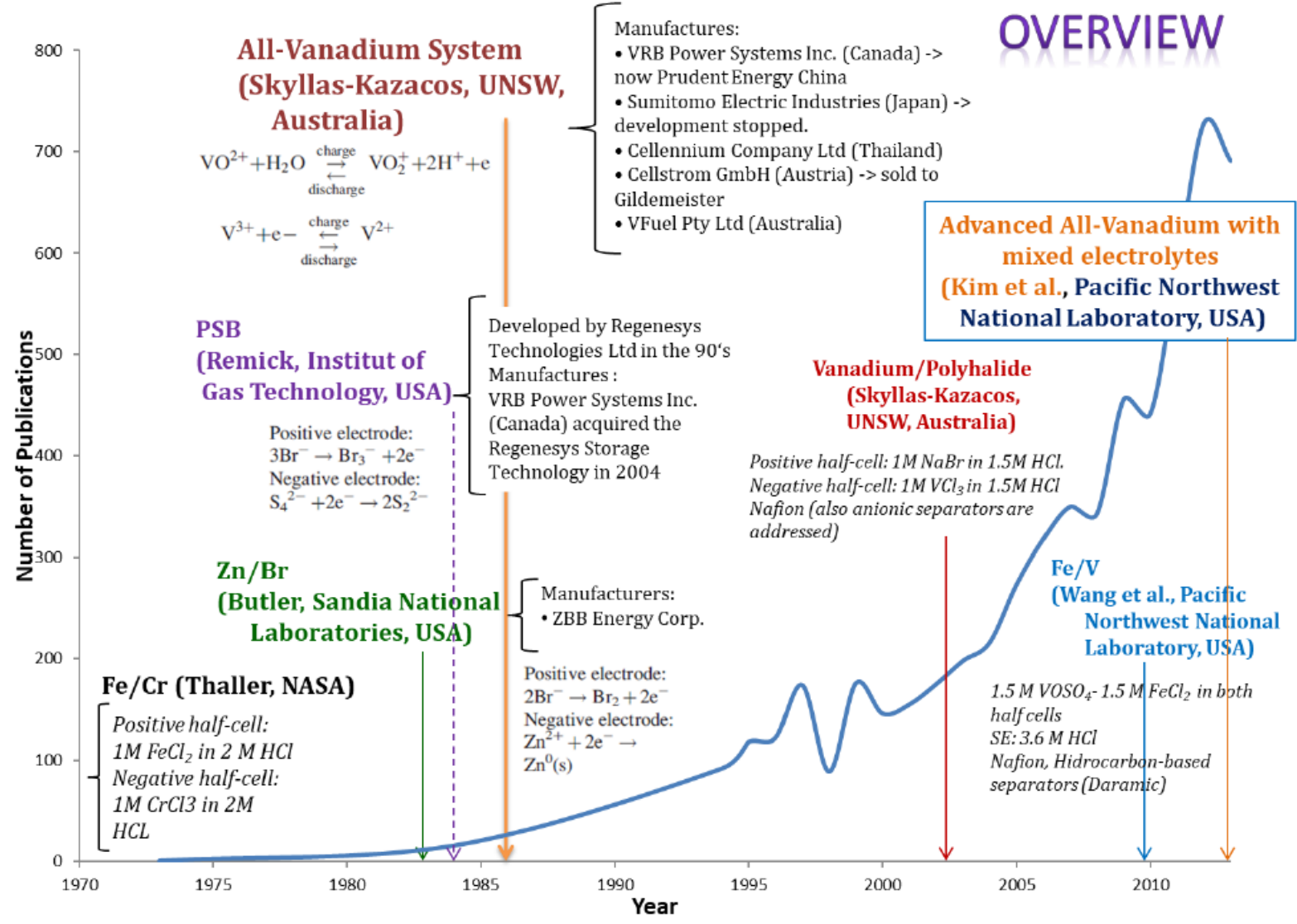
Potenciales Estándar de pares redox (V)

Según el estado físico de las especies activas

- Baterías de flujo puras
- Baterías híbridas

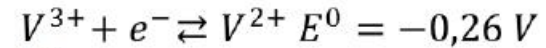
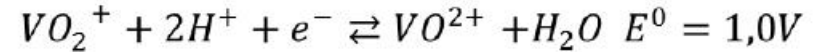
Según el disolvente del electrolito

- Electrolito acuoso
- Electrolito orgánico



VANADIO

■ VANADIO:



- ✓ *Desarrollada en la Univ. Nueva Gales del Sur, comercializada por diversas empresas*
- ✓ *Ventajas: Crossover no supone envenenamiento, no hay fases sólidas ni líquidos inmiscibles*
- ✓ *Inconvenientes: electrolito, concentración V(V) limitada, cinética del electrodo positivo lenta*



First All-Vanadium battery patent in 1986.

■ Prudent Energy (VRB Power Systems):

- ✓ *Módulos 7 kW – 40kWh*
- ✓ *Planta de 600 kW para Gills Onions (EEUU)*
- ✓ *Planta de Zhangbei (China) 2 MW*



VANADIO (cont.)

■ CellCube:

- ✓ *FB 10 – 20 – 30 kW con capacidades de 40, 70, 100 y 130 kWh*
- ✓ *FB 200 – 400 kW y capacidades de 400 / 800 / 1600 kWh.*
- ✓ *Coste aproximado 400 \$/kWh*



■ Sumitomo Electric Industries:

- ✓ *Proyecto para Hokkaido Electric Power de 4 MW y 60MWh*
- ✓ *Planta Demo en Osaka de 3 MW*
- ✓ *Planta para Yokahama Works 1 MW*



ZINC - BROMO

■ ZINC - BROMO:

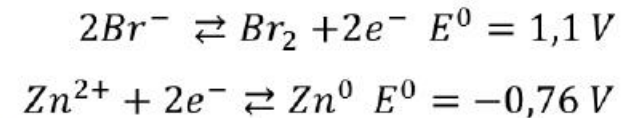
- ✓ *Demostradores a escala de MW*
- ✓ *Ventajas: Bajo coste, alta densidad de energía*
- ✓ *Inconvenientes: Br₂ tóxico y corrosivo, crecimiento de dendritas de Zn, elevada autodescarga.*

■ Primus Power:

- ✓ *Módulo EnergyPod® de 1 MWh*

■ ZBB EnerStore:

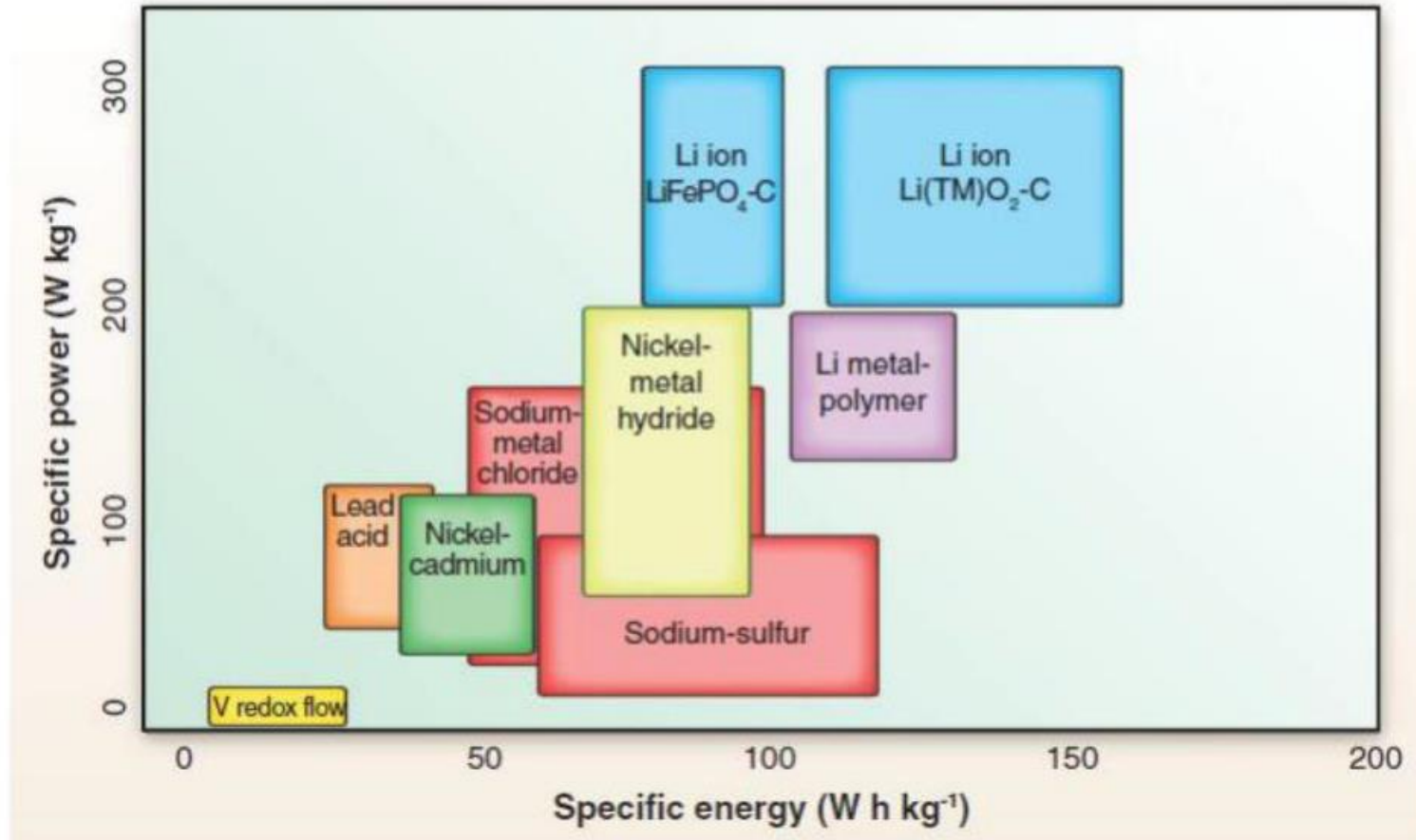
- ✓ *Módulo EnerStore 50 de 25 kW y 50 kWh*



Comparativa

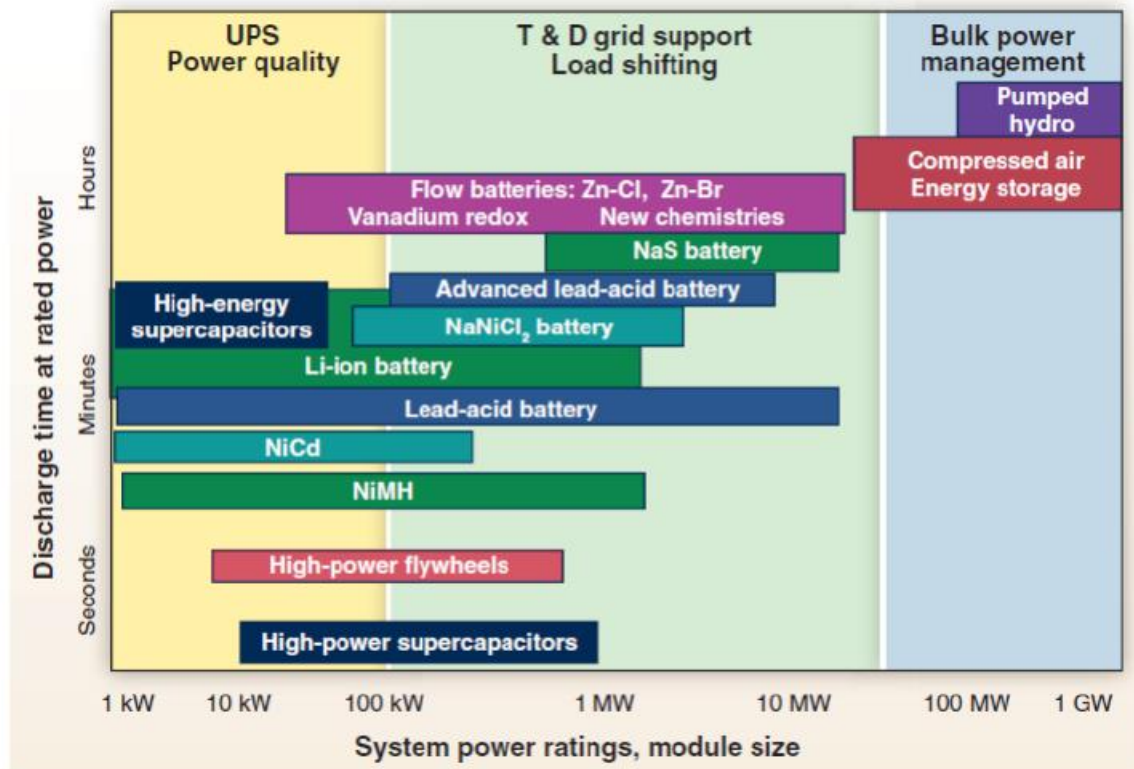
Flow batteries	OCV/V	Conc./M	Energy density /Wh L ⁻¹	Cycling life	Membrane
Fe/Cr	1.18	1.25	15.8	90 cycles 0.5% per cycle	Acid-based Nafion
VRB	1.25	1.5–2.5	25–42	> 10.000	Acid-based Nafion
Zn/Br₂	1.85	2.0	30	> 300 cycles at 80 mA cm ⁻²	Acid-based Nafion

Comparativa



Comparativa

Tiempo de descarga



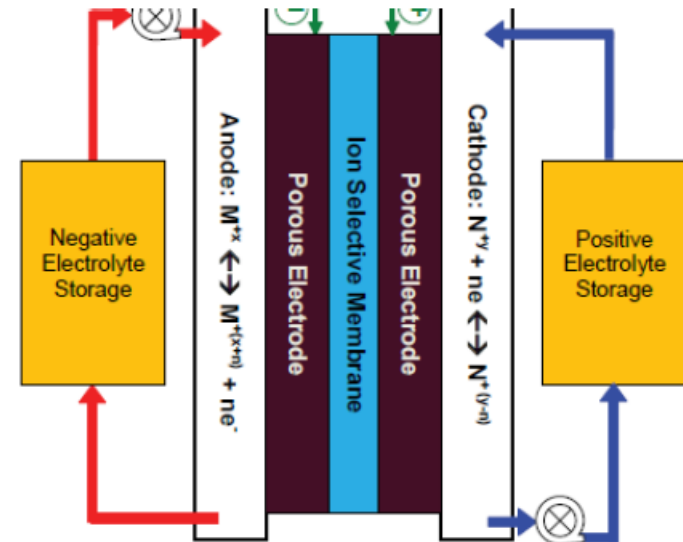
MATERIALES Y COMPONENTES

Electrodos

- Grafito poroso: fieltro, papel...
- PAN + grafito
- Grafito polvo + aglomerante
- Grafito + catalizador

Separadores

- Membranas selectivas a cationes: Nafion, Flemion, Selemion
- Membranas selectivas a aniones: Neopsepta, Selemion...
- Membranas microporosas
- Membranas nanoporosas



Componentes pasivos

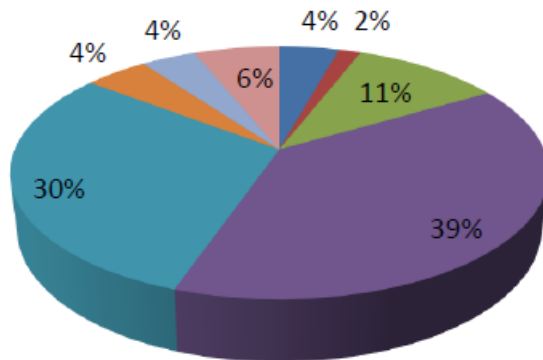
- Placas bipolares
- Terminales
- Juntas de sellado
- Distribuidores de electrolito

MATERIALES Y COMPONENTES

- Ejemplo de costes de una batería de Vanadio y una de hierro
- Mercado del vanadio controlado por China → volatilidad

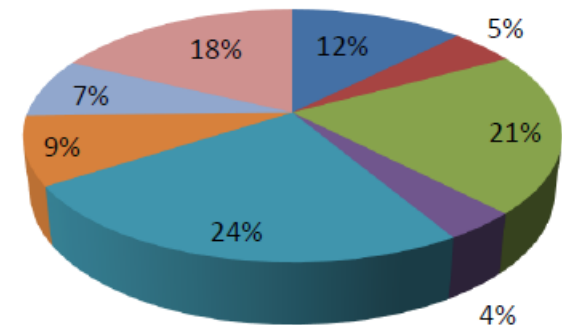
Vanadio 2kW-30kWh

■ Electroodos ■ Placas bipolares ■ Distribuidores ■ Separadores
■ Electrolitos ■ Tanques ■ Bombas ■ BMS



Hierro 2kW-30kWh

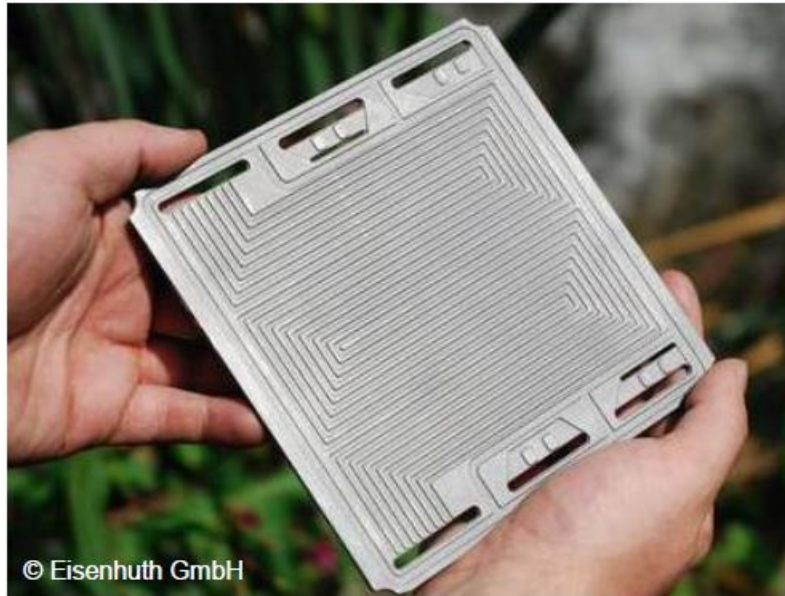
■ Electroodos ■ Placas bipolares ■ Distribuidores ■ Separadores
■ Electrolitos ■ Tanques ■ Bombas ■ BMS



MATERIALES Y COMPONENTES

Passive Components

- End plates / Terminals
- Gaskets
- Flow frames



© Eisenhuth GmbH

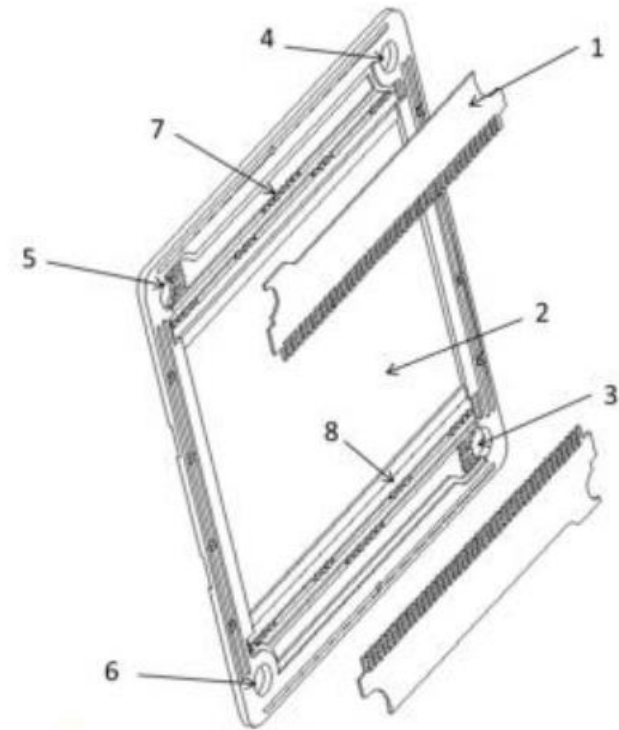


Fig. 1 Profile of flow frame for 5 kW cell stack: 1-zigzag cover plate, 2-porous graphite electrode, 3-inlet for positive electrolyte, 4-outlet for negative electrolyte, 5-outlet for positive electrolyte, 6-inlet for negative electrolyte, 7-the primary channel, 8-the second channel

Wu, X., Yuan, X., Wang, Z. et al. J Solid State Electrochem (2017) 21: 429.

MATERIALES Y COMPONENTES

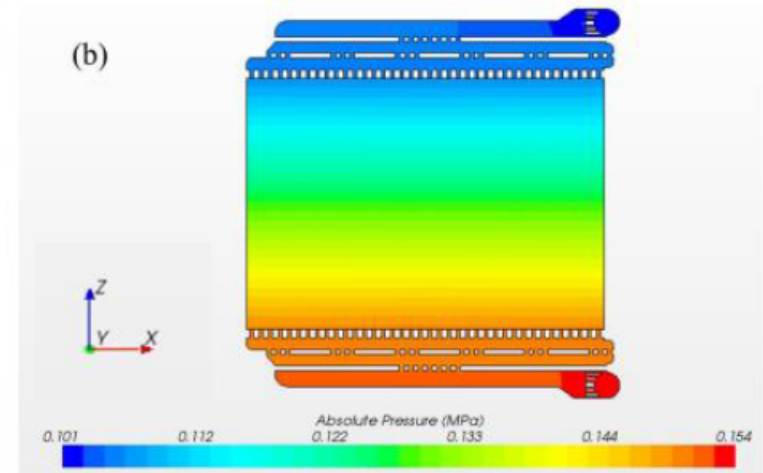
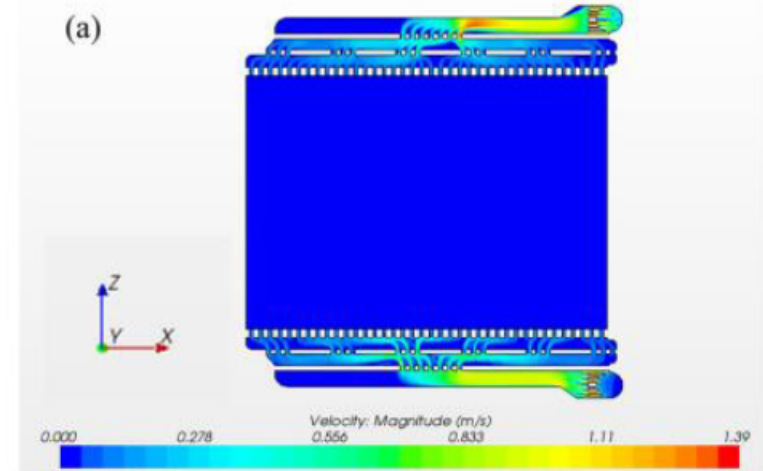
Passive Components

- End plates / Terminals
- Gaskets
- Flow frames

Table 1 Some parameters for the VRB flow frame

Name	Size (mm)
Length, width and thickness of the flow frame	700, 600, 5
Length, width and depth of primary channel	5, 7, 2
Length, width and depth of secondary channel	5, 7, 2
Length, width and depth of the channel on cover plate	5, 7, 2
Length, width and thickness of graphite electrode	360, 500, 7
Diameter of the inlet or outlet	30

Wu, X., Yuan, X., Wang, Z. et al. J Solid State Electrochem (2017) 21: 429.



ALCANCE

DOE Global Energy Storage Database Home Projects Policies Statistics About

Search Projects

Search for any data here, or use advanced fields below:



*Note that project locations might be only an approximation of their actual location.
The data in this database is still being validated, and will be updated in the next release.

Power	Type of technology
> 200 MW	+99% Pumped Hydro Power
30 – 200 MW	+95% Lithium – ion / Na-based / VRB / Lead

<https://sandia.gov/ess-ssl/gesdb/public/projects.html>

ALCANCE

	Name	Technology	Power (kW)	Duration (HH:MM)	Status	Date
	Kazakhstan - 25MW / 100MWh - Flow Batteries - Primus Power Astana, Astana, Kazakhstan Description >	Zinc Bromine Flow Battery	25,000	4:00	Contracted	
	Minami Hayakita Substation Hokkaido Electric Power- Sumitomo Abira-Chou, Hokkaido, Japan Description >	Vanadium Redox Flow Battery	15,000	4:00	Operational	Jan 06, 2016
	Dalian Rongke Power Co., Ltd. Dalian, China	Vanadium Redox Flow Battery	200,000	4:00	Under Construction	

ALCANCE

■ Hokkaido Electric Power de 4 MW y 60MWh

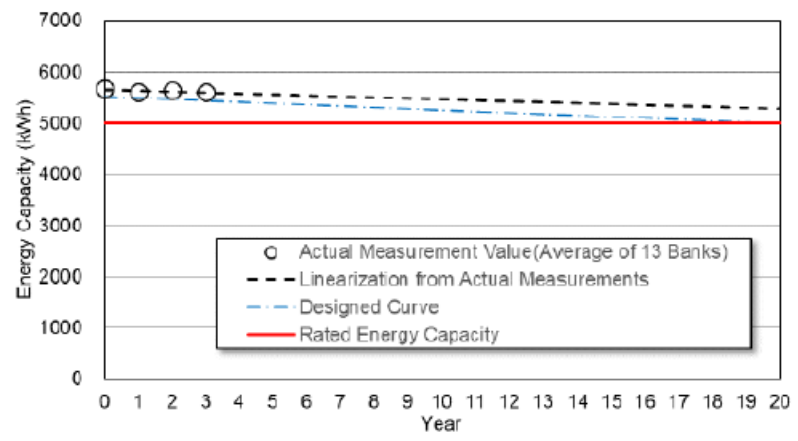
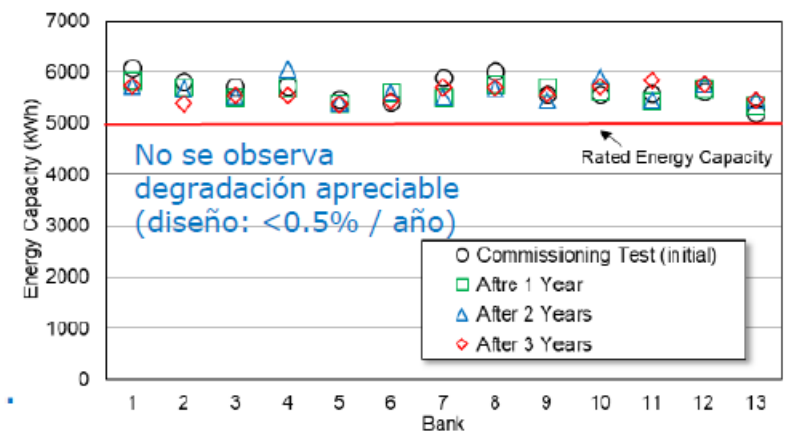
Gestión del suministro de energía:

- ✓ *Capacity: 60MWh (15MWx4h, Max 30MW)*
- ✓ *Location: Hokkaido EPCO Minami-Hayakita S/S (Hokkaido, Japan)*
- ✓ *Use Case: Grid Use*
 - ✓ *Suppress short-periodic fluctuations*
 - ✓ *Suppress WT & PV output fluctuations*
 - ✓ *Governor Free Equivalent Control*
 - ✓ *Load Frequency Control(LFC)*
- ✓ *Suppress Long-periodic fluctuations*
- ✓ *Over Generation Measures*
- ✓ *Hybrid Operation of Long & Short period fluctuations*
- ✓ *Operation Starts: December/2015*

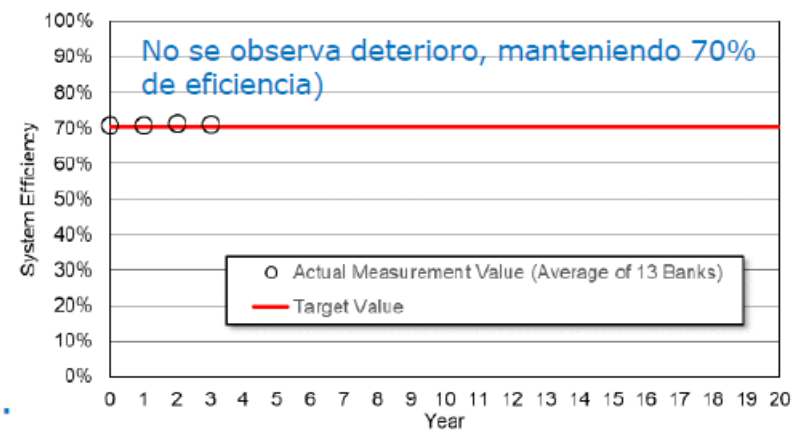
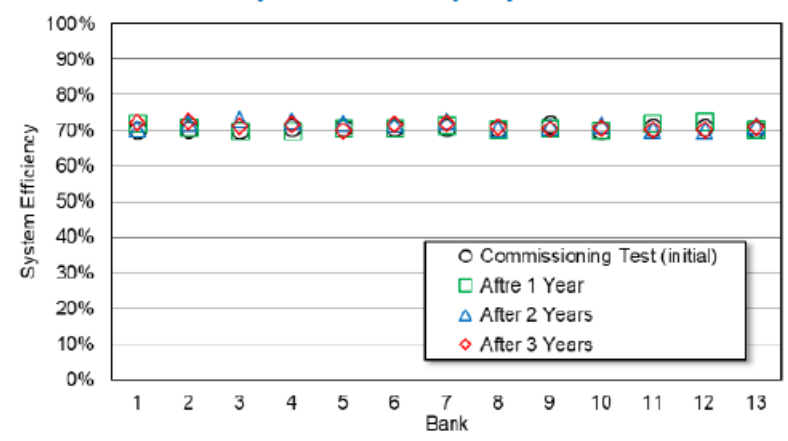


ALCANCE

Capacidad del sistema



Eficiencia del sistema incluyendo equipos auxiliares



PERSPECTIVAS

- Objetivos de prestaciones y costes

System	Current performance	Target 2020-2030	Target 2050
Redox Flow Batteries (Vanadium, ZnBr ₂) 10-20Wh/kg – 15- 25Wh/L (Vanadium);	10-20 Wh/kg – 15- 25 Wh/L (Vanadium); 10-20 years >10000 cycles) 10, +40 °C 50-60 Wh/kg (ZnBr ₂ based); >2000 cycles Projected service cost (Capex and Opex) 10 c€/kWh Energy cost 400 €/kWh Power cost 600 €/kW	Gen2 Vanadium Bromide 20-40Wh/kg Wider operating T° range >100°C) Projected service cost (Capex and Opex) 7 c€/kWh Energy cost 120 €/kWh Power cost 300 €/kW	Reduction of total system cost (Capex & Opex) Projected service cost (Capex and Opex) 3 c€/kWh Energy cost 70 €/kWh Power cost 200 €/kW

Joint EASE/EERA recommendations for a European Energy Storage
Technology Development Roadmap towards 2030. EASE / EERA 2013



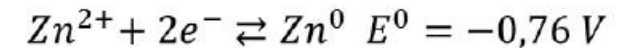
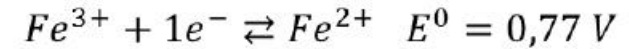
METALES INORGÁNICOS

Negativo / Positivo	Electrolito	Desarrollador
V / Br	HCl	UNSW (Australia) - <i>V-Fuel</i> (EEUU)
V / V	H ₂ SO ₄ - HCl	PNNL - <i>UniEnergy Technologies (UET)</i> e <i>Imergy</i> (EEUU)
Br / S	Na ₂ S ₂ en agua (pH>8)	<i>Innogy</i> (EEUU)
V / Fe	H ₂ SO ₄ - HCl	PNNL (EEUU)
Zn / Fe	Disolución alcalina	<i>ViZn</i> (EEUU)
Fe / Fe	Disolución ácida	<i>ESS</i> (EEUU)
[SiW ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻ / [PV ₁₄ O ₄₂] ⁹⁻	HCl	Universidad de Newcastle (Reino Unido) – <i>Siemens Ag</i> (Alemania)

ZINC - HIERRO

■ ZINC - HIERRO:

- ✓ *Ventajas: Crossover no degrada los electrolitos, bajo coste, cinéticas rápidas*
- ✓ *Inconvenientes: Problemas con los depósitos de zinc (dendritas y autodescarga)*

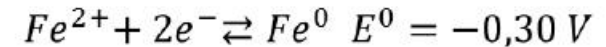
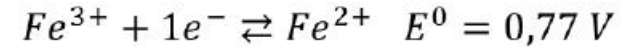


■ ViZn Energy Systems:

- ✓ *Módulo Z20 de 80kW/160kWh*
- ✓ *Módulo GS200 de 1MW y 3MWh*



HIERRO

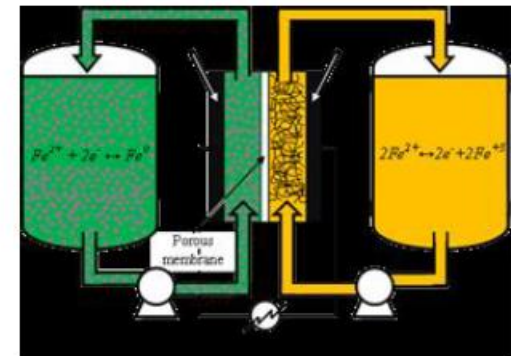


■ HIERRO:

- ✓ *Ventajas: Crossover no degrada los electrolitos, bajo coste, cinéticas rápidas*
- ✓ *Inconvenientes: Problemas con los depósitos de zinc (dendritas y autodescarga)*

■ Energy Storage Systems:

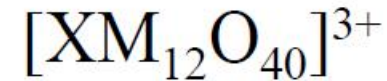
- ✓ *Prototipo en desarrollo con fondos ARP Ae del DoE*
- ✓ *Prototipo de 1 kW y 1-5 kWh*
- ✓ *Coste objetivo 200 \$/kWh*



POLYOXOMETALATE BASED REDOX FLOW BATTERIES

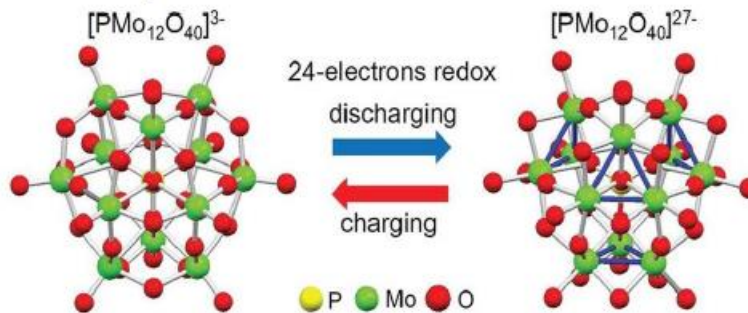
■ POLIOXOMETALATOS:

- ✓ *Desarrollada en la Universidad de Newcastle (Reino Unido)*
- ✓ *Ventajas: multiples sitios redox sites por molecula, cinéticas rápidas, tamaño grande*
- ✓ *compuestos $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ y $[PV_{14}O_{42}]^{9-}$ con solubilidades de 0.2 M y 0.1 M en 1 M HCl. Voltaje de celda: 1 V. Capacidad específica de 10.7 Ah/L.*



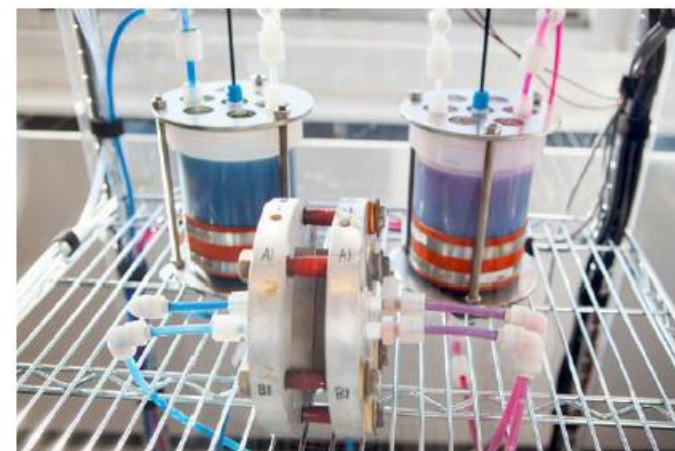
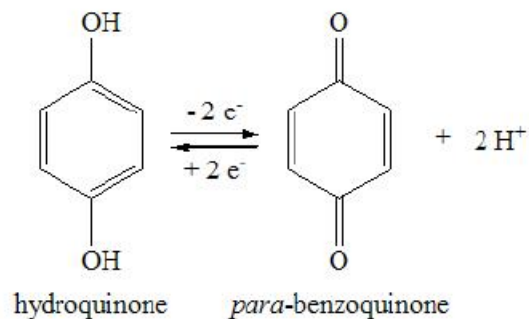
X = P, Si, Te

M = Mo, W, V, Nb o Ta



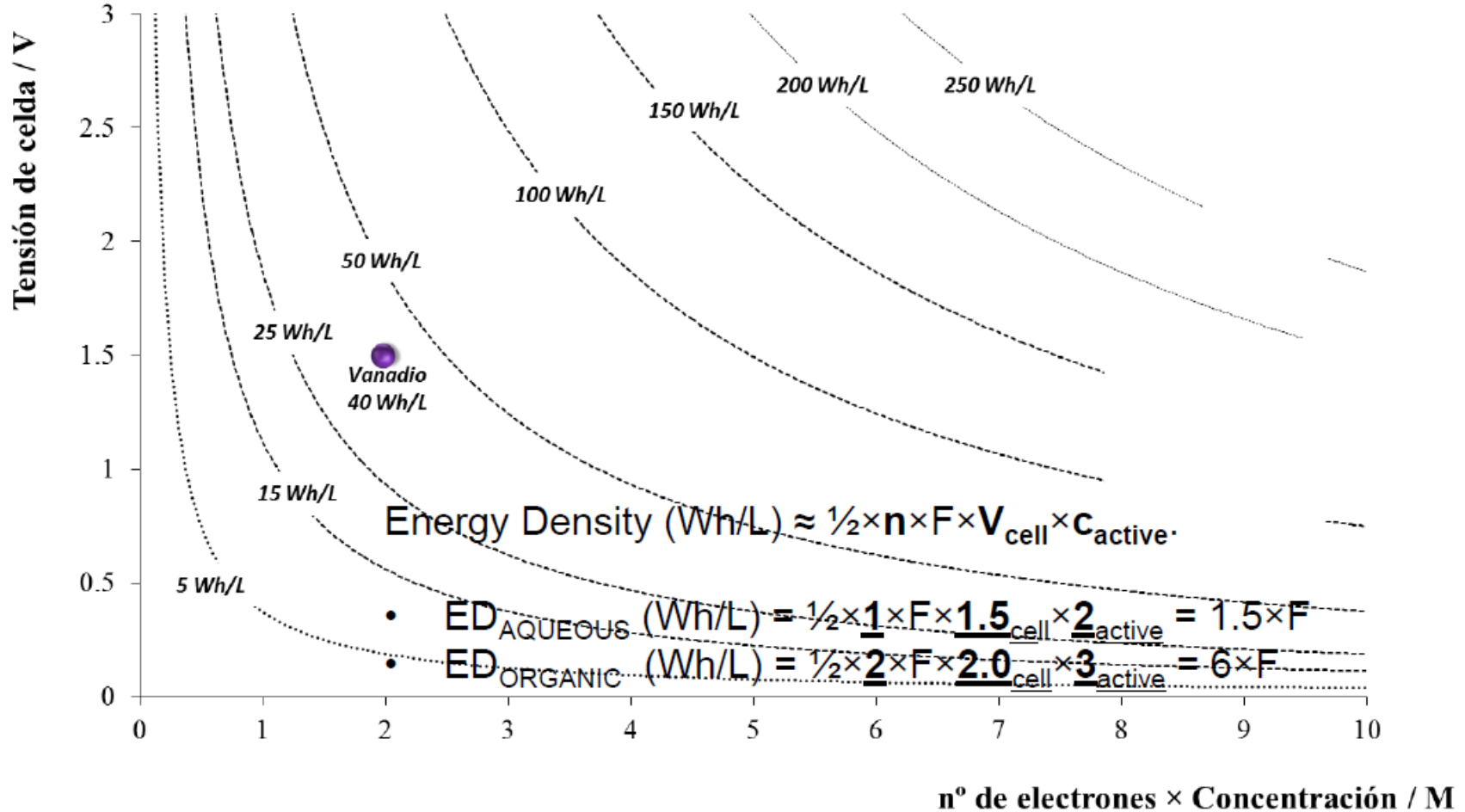
MOLÉCULAS ORGÁNICAS

- Electrolito negativo basado en
- 9,10-antraquinone-2,7-disulphonic acid (AQDS) en ácido sulfúrico
- Par redox quinone/hydroquinone
- Electrolito positivo basado en par Br_2/Br^-
- Densidad de potencia de $0.6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
- >99 % de retención de capacidad por ciclo



A metal-free organic–inorganic aqueous flow battery. Michael J. Aziz et al.
Nature 505, 195–198 (09 January 2014)

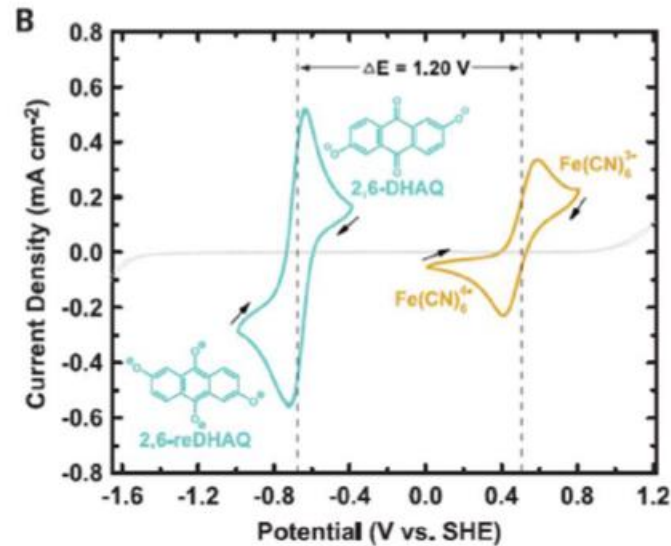
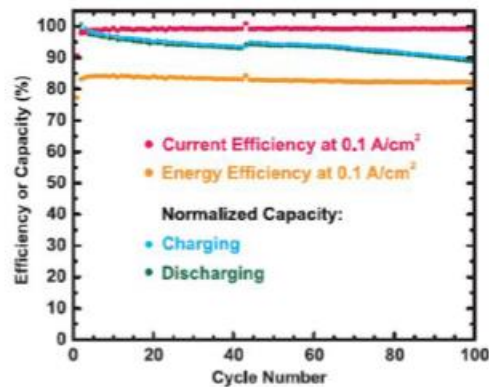
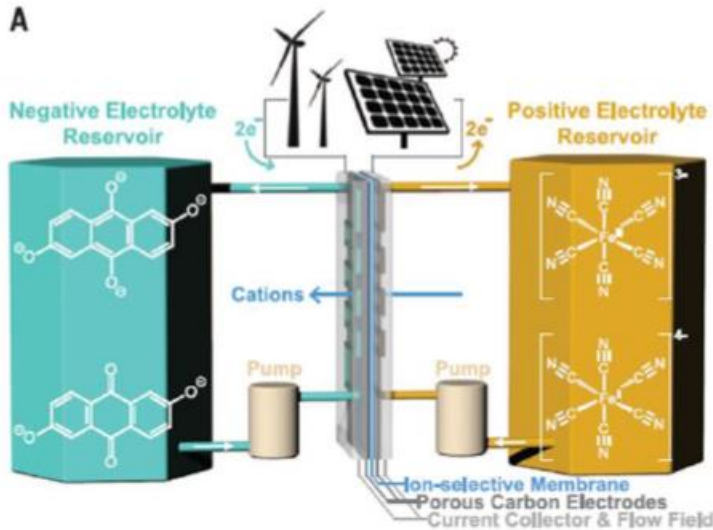
MOLÉCULAS ORGÁNICAS



MOLÉCULAS ORGÁNICAS

Negativo / Positivo	Electrolito	Desarrollador
Pb / DHBDS	H ₂ SO ₄	Research Institute of Chemical Defense (China)
AQDS / Br	H ₂ SO ₄	Universidad de Harvard (EEUU)
2,6-DHAQ / Fe	KOH	Universidad de Harvard (EEUU)
AQDS o AQS / BQDS	H ₂ SO ₄	Universidad de California del Sur (EEUU)
metil Viologen / 4-hidroxi-TEMPO	Disolución acuosa de NaCl	PNNL (EEUU)
metil Viologen polimérico / 4-hidroxi-TEMPO polimérico	Disolución acuosa de NaCl	Universidad de Jena (Alemania)
N - metil – ftalimida / TEMPO	Acetonitrilo	Central South Univ., Changsha (China)
TMeQ / DBBB	Propilen carbonato	Instituto Tecnológico de Massachusetts (EEUU)
TMeQ / BCF3EPT	Etilen carbonato y etil metil carbonato	Universidad de Kentucky (EEUU)

MOLÉCULAS ORGÁNICAS



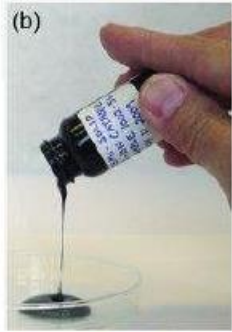
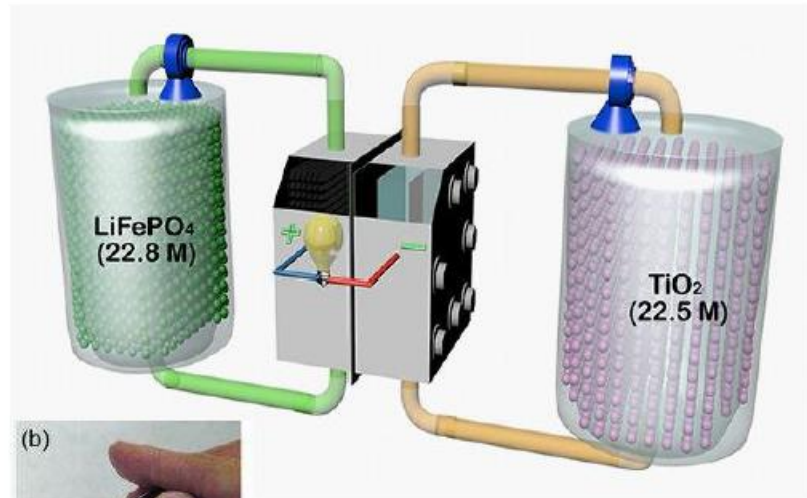
Kaixiang Lin et al. Alkaline quinone flow battery. Science 349, 1529 (2015)

Comparativa

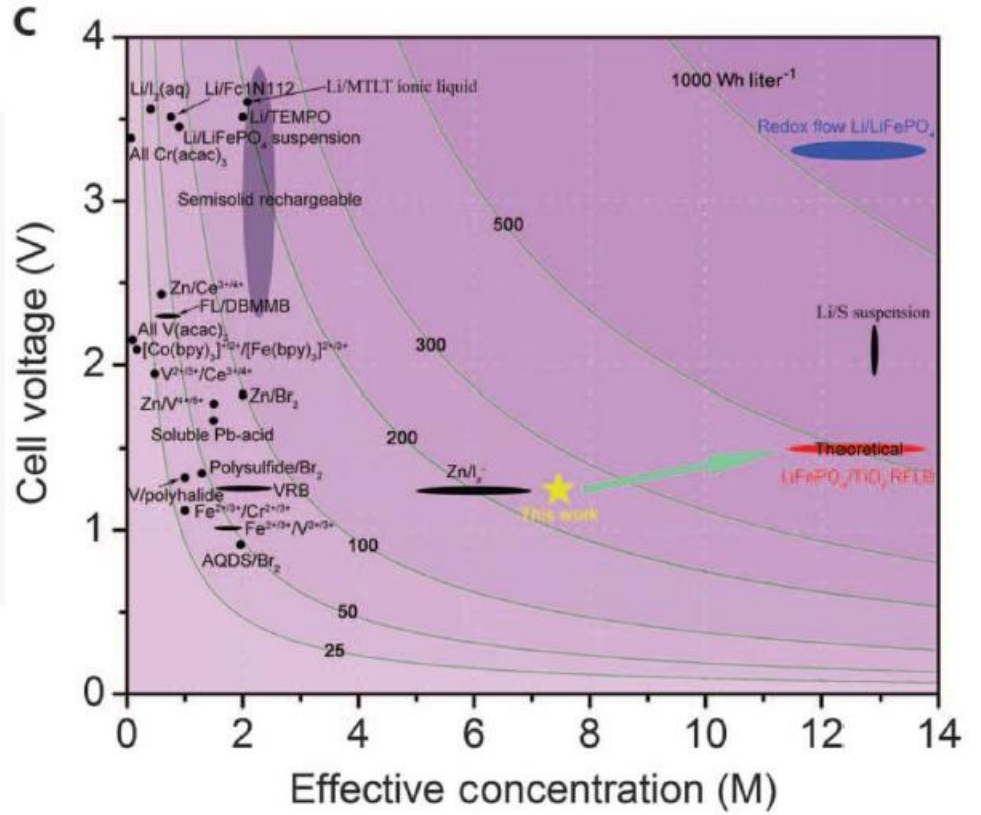
Flow batteries	OCV/V	Conc./M	Energy density / Wh L ⁻¹	Cycling life	Membrane
Fe/Cr	1.18	1.25	15.8	90 cycles 0.5% per cycle	Acid-based Nafion®
VRB	1.25	1.5–2.5	25–42	> 10.000	Acid-based Nafion®
Zn/Br ₂	1.85	2.0	30	> 300 cycles at 80 mA cm ⁻²	Acid-based Nafion®
Zn/Fe	1.43	2.0	56.3	> 100 cycles at 40 mA cm ⁻²	Acid-based Nafion®
Polysulfide/Br ₂	1.5	1.3	26	50 cycles at 40 mA cm ⁻²	Acid-based Nafion®
polysulfide/I ₂	1.05	3.3–6	43.1	50 cycles at 25–37 mA cm ⁻²	Alkaline-based K-Nafiona
AQDS/Br ₂	0.86	1.0	50	10 cycles at 500 mA cm ⁻²	Acid-based Nafion®
Poly(MV)/poly(TEMPO)	1.1	–	10	80% retained after 10000 cycles (static cell) and 97 cycles (flow cell) at 40 mA cm ⁻²	Neutral-based Cellulose-based dialysis membrane
MV/4-HO-TEMPO	1.25	0.5	8.4	> 100 cycles at 60 mA cm ⁻²	Neutral-based Anion exchange membrane
MV/FcNCl or FcN ₂ Br ₂	1.0	0.5	10	700 cycles at 60 mA cm ⁻²	Neutral-based Anion exchange membrane
BTMAP-Vi/BTMAP-Fc	0.75	2.0	13	> 500 cycles at 50 mA cm ⁻²	Neutral-based Selemion DSV membrane
2,6-DHAQ/Ferrocyanide	1.2	0.5	6.8	> 100 cycles at 100 mA cm ⁻²	Alkaline-based K-Nafion
ACA/Ferrocyanide	1.13	0.5	7.5	> 400 cycles at 100 mA cm ⁻²	Alkaline K-Nafion

ELECTRODOS SEMI SÓLIDOS

Semi-Solid Flow Battery



C. Jia, F. Pan, Y. G. Zhu, Q. Huang, L. Lu, Q. Wang, High-energy density nonaqueous all redox flow lithium battery enabled with a polymeric membrane. *Sci. Adv.* 1, e1500886 (2015).



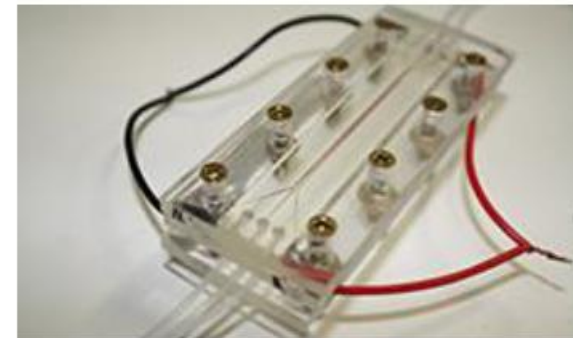
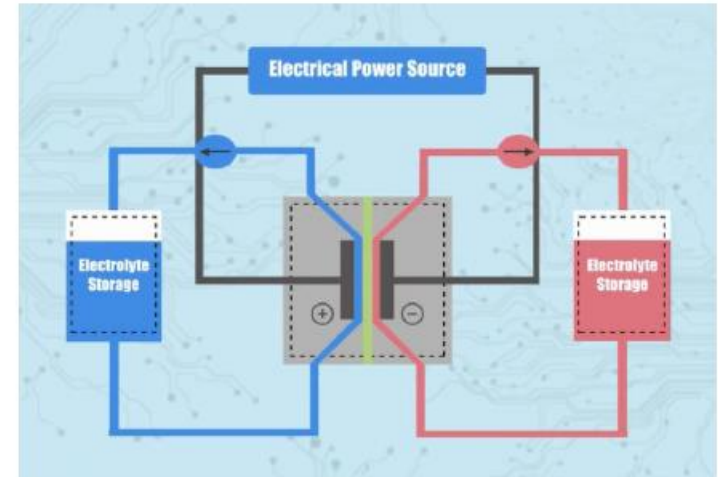
SIN SEPARADOR

■ MICROFLUÍDICA

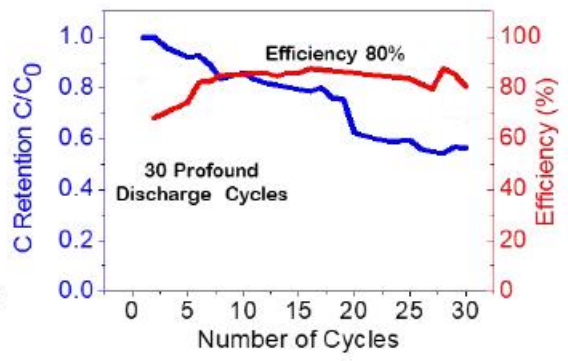
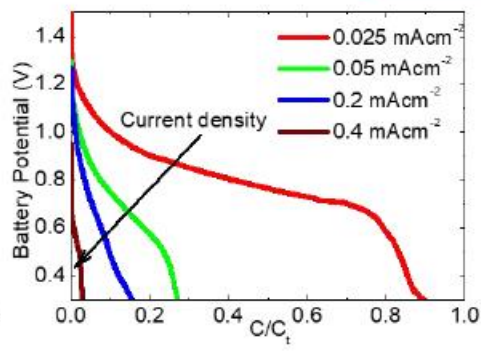
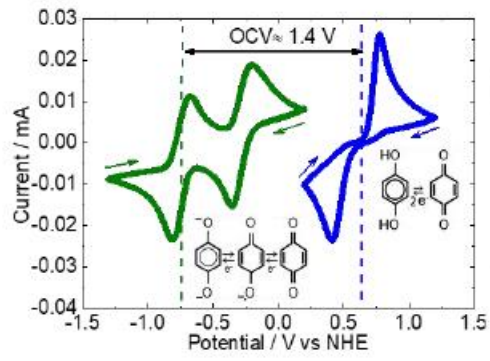
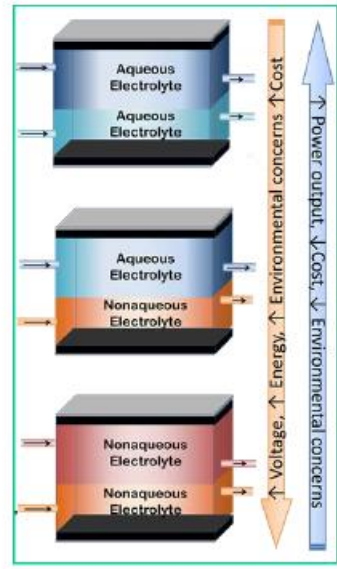
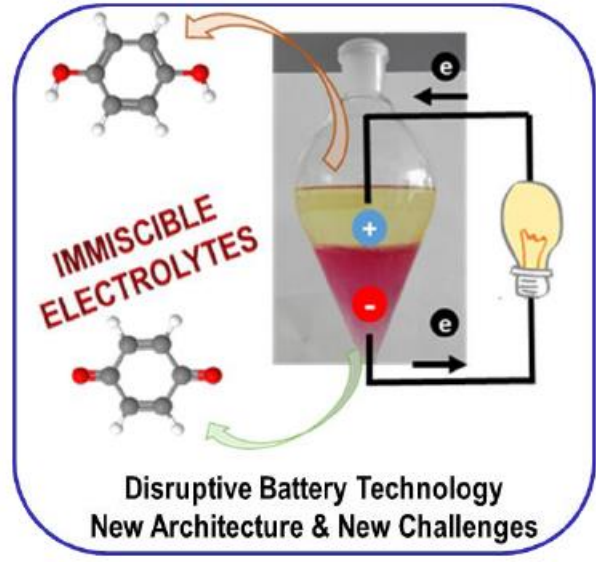
EDEN Nanoflow Battery:

- ✓ *Batería de vanadio miniaturizada.*
- ✓ *No requiere bombeo del electrolito: capilaridad*
- ✓ *Electrodos de carbón vítreo con nanopartículas catalizadoras*
- ✓ *Incorpora nanopartículas que actúan como nanocondensadores*

<https://www.youtube.com/watch?v=BGEiUayafJ8>



SIN SEPARADOR



R. Marcilla et al., Patent application March 2016, P201630327,

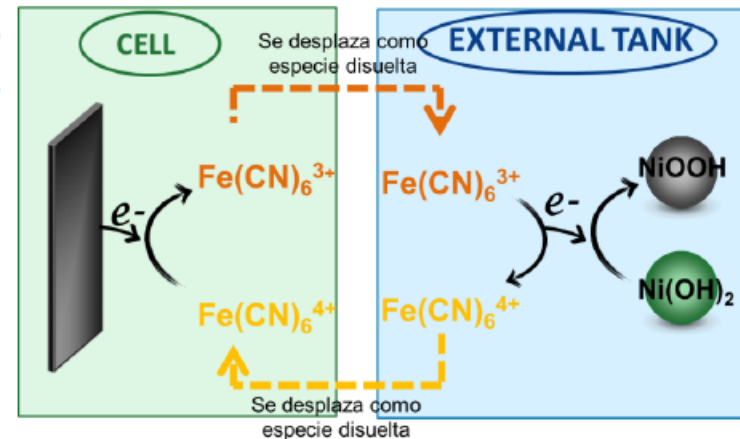
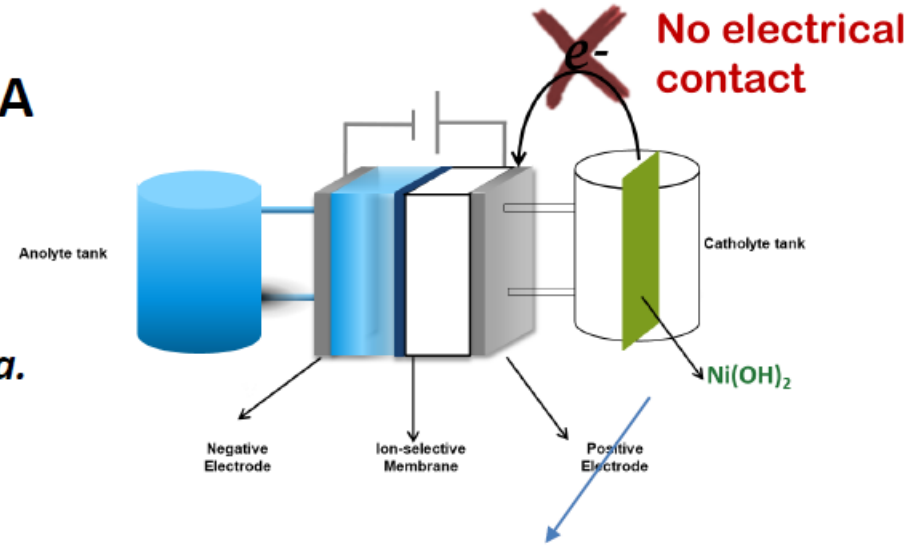
MEDIADORES REDOX

■ BATERÍA DE FLUJO ALCALINA MEDIADA

Molecular Wiring:

- ✓ *Se incrementa la densidad de energía.*
- ✓ *Concepto versátil ($Zn-K_4Fe(CN)_6$ anthraquinone- $K_4Fe(CN)_6$ y phenazine- $K_4Fe(CN)_6$).*
- ✓ *Se deben considerar nuevos aspectos termodinámicos y de ingeniería para mejorar la tecnología.*

T. Páez, A. Martínez-Cuezva, J. Palma, E. Ventosa, Mediated Alkaline Flow Batteries: From Fundamentals to Application. ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 8328–8336



CONCLUSIONES

LAS BATERÍAS DE FLUJO REDOX SON UNA ALTERNATIVA PARA APLICACIONES QUE EXIGEN

- **Tiempos de descarga largos (>4 horas)**
- **Elevado número de ciclos de carga-descarga (>10.000)**
- **Vida útil muy larga (hasta 20 años)**

LAS QUÍMICAS UTILIZADAS ACTUALMENTE PRESENTAN PROBLEMAS DE

- **Coste elevado**
- **Baja densidad de energía**
- **Baja eficiencia**
- **Toxicidad o corrosividad**

SE PRETENDE DAR RESPUESTA A ESTAS LIMITACIONES POR MEDIO DE

- **Nuevas químicas**
- **Nuevos diseños**

NINGUNA DE ESTAS NUEVAS OPCIONES ES PLENAMENTE COMPETITIVA