



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FINAL DE GRADO

Grado en la Ingeniería de la Energía

**MEJORAS EN LOS ELECTRODOS PARA LAS BATERÍAS DE
FLUJO REDOX DE VANADIO PARA EL ALMACENAMIENTO DE
ENERGÍA**



Memoria y Anexos

Autor: Rubén Vidal Cañas
Director: Teresa Andreu Arbella
Codirector: Sebastián Murcia López
Convocatoria: Junio 2018

Resumen

Este trabajo tiene el objetivo de optimizar una batería de flujo redox de vanadio para aplicaciones de almacenamiento de energía mediante tratamientos que mejoren la eficiencia y el comportamiento de los electrodos. Para comprobar estas mejoras, se utilizarán diferentes técnicas de caracterización de materiales como la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, la caracterización electroquímica o la espectroscopia de impedancias. Además, se utilizarán diferentes equipos de laboratorio como el microscopio electrónico de barrido de electrones y el difractor de rayos X.

Los resultados obtenidos son satisfactorios y han confirmado las hipótesis iniciales. Mediante el estudio electroquímico, se han cuantificado las mejoras que cada tratamiento superficial aportaba a los electrodos. Gracias al estudio de los diferentes métodos de mejora de los componentes de la batería, se ha podido concluir cuál era el mejor método que implicaba una mejor eficiencia en la batería. Dado que las especies electroactivas presentan bandas de absorción en el rango visible, ha sido posible la implementación de un dispositivo de monitorización óptico para la evaluación del estado de carga de la celda completa.

Finalmente, se puede concluir diciendo que gracias a este trabajo el estudiante ha puesto en práctica las diferentes técnicas y tratamientos mostrados en los artículos científicos y ha podido observar las mejoras producidas desde un punto de vista más experimental.

Resum

Aquest treball té l'objectiu d'optimitzar una bateria de flux redox de vanadi per aplicacions d'emmagatzematge d'energia mitjançant tractaments que milloren l'eficiència i el comportament dels elèctrodes. Per comprovar aquestes millores s'utilitzaran diferents tècniques de caracterització de materials com l'espectroscòpia per dispersió d'energia amb raigs X, la caracterització electroquímica o l'espectroscòpia d'impedàncies. A més s'utilitzaran diferents equips de laboratori com el microscopi electrònic d'escombrat d'electrons i el difractòmetre de raigs X.

Els resultats obtinguts són satisfactoris i han confirmat les hipòtesis inicials. Mitjançant l'estudi electroquímic, s'han quantificat les millores que cada tractament superficial aportava als elèctrodes. Gràcies a l'estudi dels diferents mètodes de millora dels components de la bateria, s'ha pogut concloure quin era el millor mètode que implicava una millor eficiència en la bateria. Atès que les espècies electroactives presenten bandes d'absorció en el rang visible, ha estat possible la implementació d'un dispositiu de monitorització òptica per a l'avaluació de l'estat de càrrega de la cel·la completa.

Finalment, es pot concloure dient que gràcies a aquest treball l'estudiant ha posat en pràctica les diferents tècniques i tractaments mostrats en els articles científics i ha pogut observar les millores produïdes des d'un punt de vista més experimental.

Abstract

This project has the main objective to optimize a vanadium redox flow battery for energy storage applications through treatments that improve the efficiency and the behaviour of electrodes. To verify this improvement, different techniques will be used such as energy-dispersive X-ray spectroscopy, electrochemical characterization or impedance spectroscopy. In addition, different laboratory equipment such as the scanning electron microscope and the X-ray diffractor will be used.

The results obtained are satisfactory and have confirmed the initial hypotheses. By means of the electrochemical study, the improvements that each superficial treatment contributed to the electrodes have been quantified. Thanks to the study of the different methods of improvement of the battery components, it was possible to conclude which was the best method that implied a better efficiency in the battery. Since the electroactive species present absorption bands in the visible range, it has been possible to implement an optical monitoring device for evaluating the state of charge of the entire cell.

Finally, we can conclude by saying that thanks to this work the student has put into practice the different techniques and treatments shown in the scientific articles and it has been possible to observe the improvements produced from a more experimental point of view.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mi familia, mis amigos y a mi pareja todo el apoyo que me han dado estos meses durante la elaboración del proyecto. Ellos me han dado la fuerza para seguir adelante en los momentos más difíciles y acabar logrando mi meta a pesar de las adversidades.

También me gustaría agradecer a mis compañeros del *Institut de Recerca Energètica de Catalunya* lo bien que me han tratado durante mi estancia de seis meses y la ayuda que me han otorgado cuando lo he necesitado.

Finalmente, me gustaría agradecer a todos los estudiantes y profesores de la *Universitat Politècnica de Catalunya* que me han ayudado a llegar hasta aquí. También me gustaría agradecer al grupo de investigación de la *Universitat de Barcelona* la colaboración recibida con las mediciones realizadas in situ del sensor óptico del electrolito.

Índice

RESUMEN	I
RESUM	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
1. INTRODUCCIÓN	1
2. BATERÍAS DE FLUJO-REDOX	4
2.1. Definición y funcionamiento de una batería de flujo-redox (RFB)	4
2.2. Definición de una batería de flujo redox de vanadio (VRFB)	5
2.3. Reacciones electroquímicas de la VRFB	6
3. OBJETIVOS	8
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	9
4.1. Preparación de los electrodos	9
4.1.1. Activación mediante plasma de oxígeno	9
4.1.2. Activación térmica	10
4.1.3. Tratamiento de dióxido de titanio (TiO ₂)	11
4.1.4. Tratamiento hidrotérmico de hierro y tratamiento ácido	12
4.2. Caracterización estructural	13
4.3. Caracterización funcional	13
4.3.1. Caracterización electroquímica a 3 electrodos	13
4.3.2. Caracterización en celda completa	16
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	23
5.1. Caracterización de los electrodos	23
5.1.1. Difracción de rayos X (XRD)	23
5.1.2. Microscopio de escaneo por barrido de electrones (SEM)	24
5.1.3. Espectroscopía por dispersión energética de rayos X (EDX)	28
5.2. Evaluación electroquímica de los electrodos	29
5.2.1. Voltametrías cíclicas y parámetros de difusión de las reacciones redox	29
5.3. Comportamiento en celda completa	33

5.3.1.	Ciclado de las baterías.....	33
5.3.2.	Curvas de potencia.....	35
5.4.	Comparación de los electrodos estudiados.....	36
5.5.	Test de estabilidad y colorimetría.....	37
6.	ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.....	40
7.	ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO.....	42
	CONCLUSIONES.....	45
	BIBLIOGRAFÍA.....	46
	ANEXO A: RESULTADOS OBTENIDOS PARA CADA TIPO DE ELECTRODO.....	50
A1.	Voltametrías Cíclicas.....	50
A2.	Curvas de difusión.....	54
A3.	Ciclados de las baterías.....	55
A.3.1	Electrodo STE-2mm.....	55
A.3.2	Electrodo POE-2mm.....	60
A.3.3	Electrodo TE-2mm.....	65
A.3.4	Electrodo TIE-2mm.....	71
A.3.5	Electrodo FEE-2mm.....	77
A.3.6	Electrodo STE-5mm.....	83
A.3.7	Electrodo POE-5mm.....	87
A.3.8	Electrodo TE-5mm.....	93
A.3.9	Electrodo TIE-5mm.....	99
A.3.10	Electrodo FEE-5mm.....	105
A4.	Test de estabilidad y colorimetría.....	111
A.4.1	Ciclo 1.....	111
A.4.2	Ciclo 5.....	111
A.4.3	Ciclo 10.....	112
A.4.4	Ciclo 15.....	112
A.4.5	Ciclo 25.....	113
A.4.6	Ciclo 50.....	113
A.4.7	Ciclo 100.....	114
A.4.8	Ciclo 150.....	114

1. Introducción

Hoy en día, el sistema energético no acaba de dar el salto hacia un modelo sostenible y sigue estancado en el uso de combustibles fósiles para la satisfacer la demanda energética. Para que sea posible la implementación de las energías renovables como principal recurso energético, es necesario solucionar el principal inconveniente que presentan, su intermitencia en la generación energética. Además, se tienen que solucionar varios factores que retrasan de forma notable la transición energética, como la fluctuación de la demanda o la generación centralizada (1).

La única solución viable a este problema es la implementación de las redes inteligentes o “*Smart Grids*”, en las cuales se gestiona la energía eléctrica de manera eficiente y óptima. Estas redes tienen tres elementos principales, los cuales son una fuente de generación distribuida, un sistema de almacenamiento energético y un sistema de gestión de energía (2). El elemento que más dificultades está teniendo en su desarrollo es el sistema de almacenamiento, en el cual se centrará este proyecto. El sistema de almacenamiento permite almacenar la energía eléctrica durante los periodos en que la demanda energética es inferior a la energía producida por las fuentes renovables y suministrar dicha energía en los picos de demanda. Con este elemento se solucionarían los problemas de intermitencia de las energías renovables, de la fluctuación de la demanda y ayudaría a descentralizar la generación de energía. El principal inconveniente que presenta es que aún no se ha encontrado una tecnología de almacenamiento a gran escala eficiente y que su coste no sea mayor al de la energía generada.

Vista la necesidad del almacenamiento de energía para conseguir un desarrollo sostenible dentro del sector energético, se debe decidir cuál es la tecnología más eficiente y adecuada para cada tipo de instalación. Tal y como se puede observar en la figura 1, se muestran las principales tecnologías de almacenamiento de energía en función de su capacidad de almacenamiento, de su potencia y de su tiempo de funcionamiento. En este caso, las baterías de flujo redox están en el centro de la tabla, ya que es una tecnología muy versátil, dado que la capacidad de almacenamiento de energía y la potencia que suministra son dos parámetros independientes, tal y como se verá en el capítulo 2. Esta condición permite a las baterías de flujo redox adaptarse a las diferentes necesidades de cada instalación en función de si se desea almacenar más cantidad de energía y/o suministrar más potencia. Además, las baterías de flujo redox poseen unos tiempos de funcionamiento bastante buenos, que varían en función del electrolito y de la potencia suministrada, pudiendo llegar incluso a las 24 horas de funcionamiento en algunos casos.

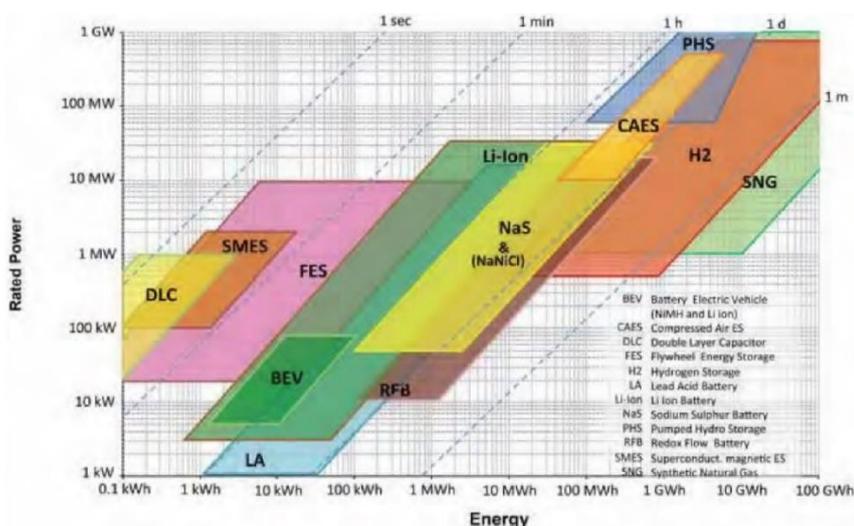


Figura 1: Comparación de las diferentes tecnologías de almacenamiento en función de su capacidad de almacenamiento, de su potencia y de su tiempo de funcionamiento. Fuente (3)

A continuación, se muestran las diferentes tecnologías de almacenamiento en función de su densidad energética y su densidad de potencia. Éste es uno de los principales inconvenientes de las baterías de flujo-redox. En este caso, las baterías de flujo-redox presentan una baja densidad de potencia, por lo que no las convierte en la tecnología más adecuada para aplicaciones móviles y/o con limitaciones de volumen o peso. En cambio, presentan una densidad energética media, que es bastante mejor que los sistemas de almacenamiento de aire comprimido (CAES) o de bombeo de agua (PHD).

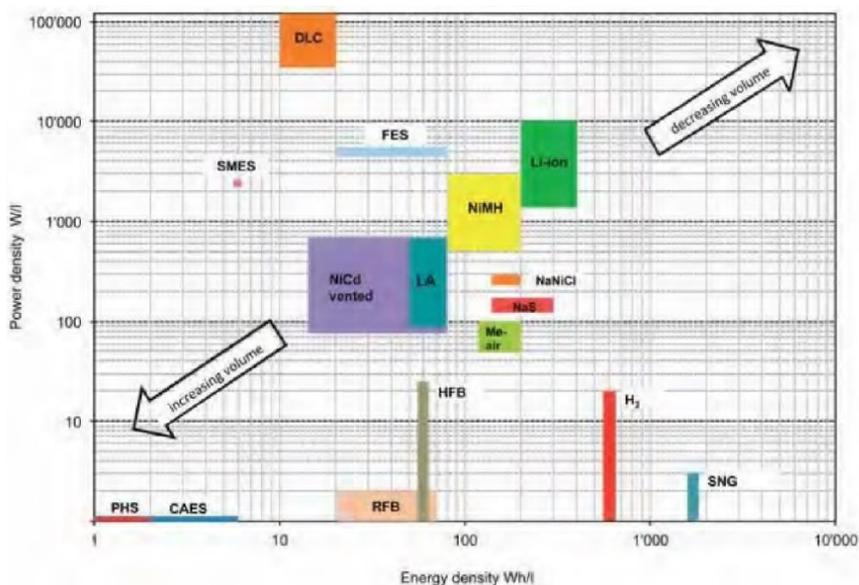


Figura 2: Comparación de las diferentes tecnologías de almacenamiento en función de su densidad energética y su densidad de potencia. Fuente (3).

Finalmente, en la figura 3 se muestra una comparativa de las diferentes tecnologías de almacenamiento en función del coste por unidad de potencia y por unidad de energía. En este aspecto, se puede observar, como las baterías de flujo se vuelven a situar en el centro de la tabla. Si se compara esta tecnología con las tecnologías CAES o PHD, éstas son más económicas, tanto en coste por unidad de potencia como por unidad de energía. El problema de estas tecnologías es que sólo se pueden instalar en zonas geográficas concretas, mientras que las baterías de flujo no presentan esa limitación, más allá de su temperatura de funcionamiento, en la que se recomienda una temperatura media de funcionamiento de unos 25°C. En cambio, si la comparamos con otros sistemas de baterías como las de ion-litio o zinc-aire, se puede observar como las baterías de flujo son más económicas que éstas. En cambio, son más caras que las baterías de plomo-ácido y que las de metal-aire.

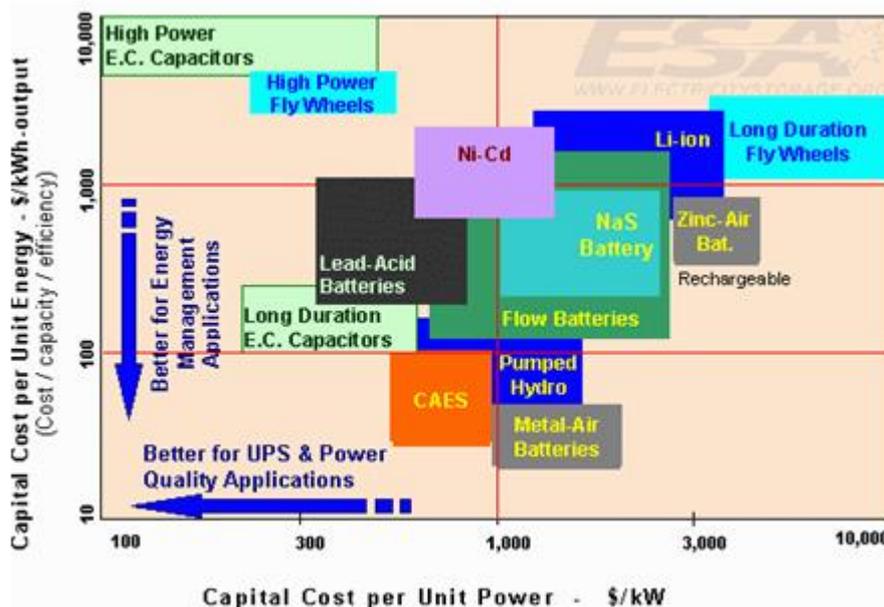


Figura 3: Comparación de las diferentes tecnologías de almacenamiento en función de su densidad energética y su densidad de potencia. Fuente (4).

Pese a ser una tecnología madura, las baterías de flujo-redox no se han comercializado extensivamente debido a tres grandes limitaciones: densidad energética, densidad de potencia y costes asociados a sus principales componentes. Estas limitaciones han conllevado a que esta tecnología sea destinada a aplicaciones estacionarias de media y gran envergadura, puesto que las aplicaciones móviles y de pequeña capacidad están limitadas por estos tres factores.

2. Baterías de flujo-redox

2.1. Definición y funcionamiento de una batería de flujo-redox (RFB)

Una batería de flujo-redox es un dispositivo de almacenamiento electroquímico el cual permite convertir la energía química en energía eléctrica y viceversa, mediante el intercambio de iones en especies electroactivas de distintos estados de oxidación. En este tipo de baterías, a diferencia de las convencionales, las especies electroactivas no forman parte del electrodo, excepto la batería de Bromo-Zinc, en la que sí que ocurre este hecho en uno de los electrodos.

Esta característica conlleva a que este tipo de baterías se comporte como una pila de combustible, en las cuales las características de potencia y de capacidad de almacenamiento son independientes, haciendo que sean dispositivos con una gran capacidad de adaptarse a un gran número de aplicaciones en función de la potencia y de la capacidad demandada. La capacidad de almacenamiento viene determinada por la concentración de la especie electroactiva y del volumen del electrolito depositado en los tanques. La potencia está determinada por el número de celdas conectadas en serie y paralelo en el “stack” o apilamiento de la batería. Esta característica ofrece una gran flexibilidad de diseño que otros sistemas de almacenamiento no permiten.

Las baterías de flujo están compuestas por dos depósitos que almacenan los electrolitos, una o varias celdas que pueden estar conectadas en serie o en paralelo en las cuales se produce la conversión de energía química a eléctrica y viceversa, un sistema hidráulico de bombas y tuberías que distribuyen los electrolitos de los tanques a las celdas y un dispositivo de interconexión con la red eléctrica con el cual se controla el régimen de carga y descarga de la batería.

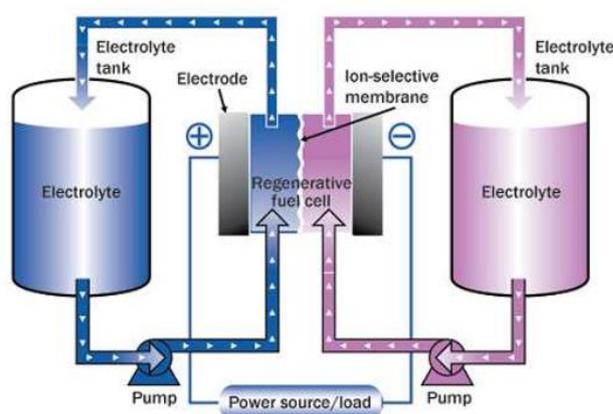


Figura 4: Esquema simplificado de una batería de flujo. Fuente: (5)

El funcionamiento de la batería es bastante simple y se detalla a continuación. Primero se ponen en marcha las bombas hidráulicas, las cuales bombean el electrolito, en el cual está almacenada la energía química, hasta las celdas electroquímicas. En cada una de las semiceldas de la batería tiene lugar una transferencia electrónica entre el electrolito y el electrodo. La celda está dividida por una membrana que permite el paso de los iones, pero no deja pasar los demás elementos del electrolito (1).

2.2. Definición de una batería de flujo redox de vanadio (VRFB)

Una vez definidas las baterías de flujo redox (RFB) se especificará más sobre las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB), que son las estudiadas en este proyecto. Estas baterías fueron desarrolladas en 1984 en la Universidad de Nueva Gales del Sur (Australia) por M. Skillas-Kazacos (6).

Los principales componentes de la VRFB son los electrodos, la membrana de intercambio iónica y el electrolito. Los electrodos son un componente determinante, puesto que en su superficie es donde se producen las reacciones de oxidación y reducción que determinan el comportamiento de la batería. Los más utilizados son los fieltros de carbón y grafito, dado que son económicos y mediante diferentes tratamientos se puede mejorar sus propiedades para optimizar el comportamiento de la batería. La membrana de intercambio iónica generalmente suele ser de tipo protónica, es decir, solo permite el paso de los protones a través de ella en los procesos de carga y descarga e impide el paso de las demás sustancias del electrolito. Finalmente, el electrolito, el cual contiene la especie electroactiva (vanadio), es el componente que almacena la energía de la batería. En función de su volumen y concentración se podrá almacenar más o menos energía, aunque las concentraciones más utilizadas de vanadio rondan los 2M.

La principal ventaja que presentan estas baterías es que las especies electroactivas empleadas en los dos tanques de electrolito (anolito y catolito) es el vanadio, lo que resuelve los problemas de contaminación por difusión en los pares redox a través de la membrana protónica. Otros tipos de RFB como las de polisulfuro-bromo o las híbridas de zinc-bromuro sí que tienen este riesgo de contaminación por difusión. Este aspecto reduce significativamente el coste de mantenimiento de la batería. El único inconveniente es que hay que mantener el correcto balance de los estados de oxidación del vanadio, puesto que el desajuste de las reacciones puede producir grandes pérdidas en la capacidad de almacenamiento de la batería.

Otras ventajas que presenta este tipo de batería son su alta eficiencia (alrededor del 85%), su respuesta rápida (de unos milisegundos), su larga vida útil (más de 10.000 ciclos y más de 15 años de vida media) y su baja o nula autodescarga. En cambio, uno de sus principales inconvenientes es el alto coste que supone alguno de sus componentes como la membrana protónica y el electrolito de la batería, aunque su larga vida media y su gran número de ciclos hace disminuir el coste por kWh almacenado (1).

2.3. Reacciones electroquímicas de la VRFB

En cada semicelda de la batería tienen lugar reacciones de oxidación y reducción correspondientes a los diferentes estados de oxidación del vanadio. Cuando la celda está inicialmente descargada, el tanque positivo de la batería (catolito) contiene VO^{2+} , es decir, vanadio en estado de oxidación 4 de color azulado. En cambio, el tanque negativo (anolito) contiene V^{3+} , es decir, vanadio en estado de oxidación 3 de color verdoso. Durante el proceso de carga, el vanadio en estado de oxidación 4 se oxida a vanadio en estado de oxidación 5 (VO_2^+) el cual es de color amarillo. Por otro lado, el vanadio en estado de oxidación 3 se reduce a vanadio en estado de oxidación 2 (V^{2+}) el cual es de color violeta. Durante el proceso de descarga, el VO_2^+ se reduce a VO^{2+} y el V^{2+} se oxida a V^{3+} . A continuación se muestran las dos reacciones que se producen en el catolito y en el anolito en las ecuaciones 1 y 2, donde E_0 es el potencial estándar en comparación con el electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

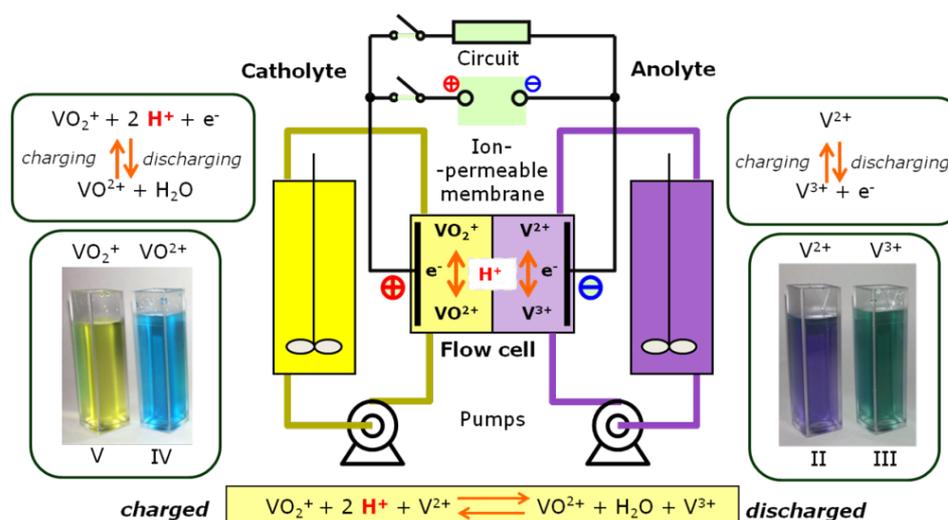
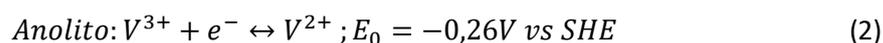
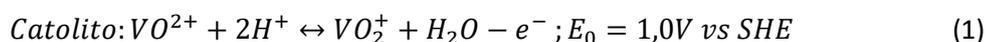


Figura 5: Esquema simplificado de una batería de flujo de vanadio-redox. Fuente: (7)

Los potenciales estándar mostrados en las ecuaciones anteriores son importantes a la hora de determinar el comportamiento electroquímico de las reacciones. Además, estos potenciales indican que termodinámicamente se podría obtener un potencial de 1,26V, que es mayor que el de muchas baterías orgánicas. El comportamiento electroquímico de estas baterías se determina a partir de las voltametrías cíclicas y de las curvas de difusión que se obtienen a partir de éstas. A continuación, se muestra en la figura 6 una voltametría cíclica con sus picos redox característicos. Los dos parámetros más importantes de la voltametría son la intensidad y la separación de los picos. La intensidad de los

picos te indica la reversibilidad que tiene la reacción de oxidación respecto la de reducción, y lo ideal es que sean lo más simétrica posible para mejorar la eficiencia de la batería. En cambio, la separación entre picos indica el potencial al cual se producen las reacciones redox. Cuanto menos separado estén los picos mejor comportamiento presentará la batería, dado que se minimizará el sobrepotencial en los procesos de carga y descarga y se incrementará la eficiencia de la batería.

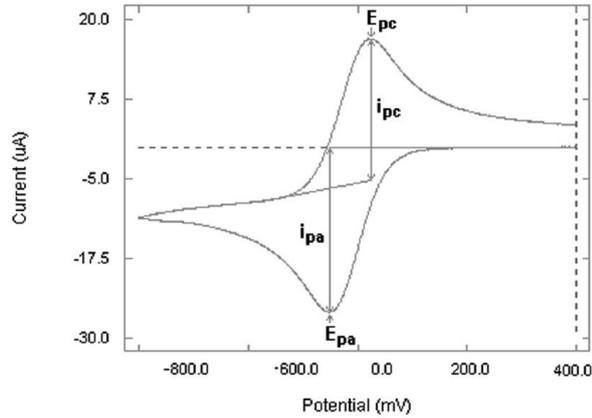


Figura 6: Voltametría cíclica del ferrocianuro de potasio. Fuente: (8)

La ecuación 3 es la ecuación de Nernst, la cual define el potencial de la celda para condiciones no estándar durante el proceso de descarga. Esta ecuación relaciona el potencial de la celda electroquímica (E) con el potencial estándar de la especie electroquímica (E^0) y las concentraciones relativas de oxidación [Ox] y reducción [Red] del sistema en equilibrio. Adicionalmente, “ R ” es la constante general de los gases, “ F ” es la constante de Faraday, “ T ” es la temperatura y “ n ” es el número de electrones que interactúan en la reacción.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (3)$$

Esta ecuación proporciona una forma de predecir el potencial de la celda en función del estado de carga de la batería. Este estado de carga se calcula como la media entre el estado de carga del catolito y del anolito. El estado de carga del catolito es la concentración porcentual de V^{5+} (VO_2^+) respecto del total ($VO^{2+} + VO_2^+$). El estado de carga del anolito es la concentración porcentual de V^{2+} respecto del total ($V^{2+} + V^{3+}$).

3. Objetivos

Este proyecto tiene la finalidad de determinar cuál es el tratamiento más efectivo para mejorar el comportamiento de los electrodos de una batería de vanadio-redox. Para ello, se valorarán ciertos parámetros que medirán su actividad electroquímica y su resistencia a la transferencia de electrones en los procesos de difusión.

El primer paso será determinar el comportamiento electroquímico de los electrodos mediante las voltametrías cíclicas y las curvas de difusión de las reacciones que se producen en la batería. En estas medidas se puede apreciar el comportamiento del electrodo en cada semicelda de la batería, es decir, su comportamiento como ánodo (electrodo positivo) o como cátodo (electrodo negativo). Mediante estas pruebas se podrá deducir el comportamiento que presentará el electrodo en celda completa. El siguiente paso es analizar los electrodos en celda completa mediante el ciclado de la batería y sus respectivas curvas de potencia. Estas medidas determinan la eficiencia y el comportamiento de la batería funcionando a distintas densidades de corriente y también el grado de aprovechamiento del electrolito, que es otro parámetro fundamental a tener en cuenta. Finalmente, se realizará un test de estabilidad y pérdida de capacidad de almacenamiento, para ver el comportamiento de la batería durante un gran número de ciclos de carga y descarga.

Una vez realizadas todas las medidas descritas, el siguiente paso es saber interpretar dichos resultados, mostrarlos de forma clara y sacar las conclusiones oportunas, siempre dando una explicación lógica a los fenómenos producidos. Finalmente, se evaluará en función de todo lo aprendido en la carrera si esta tecnología de almacenamiento puede llegar a ser el punto de inflexión en la transición del sector energético mundial.

4. Metodología experimental

4.1. Preparación de los electrodos

Los electrodos utilizados en las medidas experimentales son dos tipos de fieltros de carbón de 2 y 5 mm de grosor. El electrodo de 2 mm es de la marca Sigracell y el modelo es el GFA1,5EA. El electrodo de 5 mm es de la marca española Mersen S.A.

Se realizarán medidas sobre cinco tipos diferentes de electrodos de dos grosores distintos:

- Electrodos sin tratamiento (STE-2mm y STE-5mm).
- Electrodos tratados con plasma de oxígeno (POE-2mm y POE-5mm).
- Electrodos tratados térmicamente (TE-2mm y TE-5mm).
- Electrodos pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio (TIE-2mm y TIE-5mm).
- Electrodos pretratados térmicamente y tratados con hierro y ácido clorhídrico (FEE-2mm y FEE-5mm).

4.1.1. Activación mediante plasma de oxígeno

Este tipo de tratamiento consiste en introducir los electrodos sin tratar en el equipo de ataque por plasma con una circulación de oxígeno durante un tiempo determinado con el objetivo de que el número de grupos funcionales de oxígeno aumente en la superficie del electrodo. Los electrodos se han atacado por plasma a una potencia de 100W con una circulación de oxígeno de unos $15 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ unos 10 minutos por cada cara. Según (9) se puede aumentar la eficiencia de un 65% a un 70,5% para una densidad de corriente de 150 mA cm^{-2} . Además, en este estudio se ha demostrado que la presencia de grupos funcionales O-C=O mejora el comportamiento de la celda mientras que los grupos C-O y C=O la empeoran.



Figura 7: Equipo de ataque por plasma utilizado en el laboratorio.

4.1.2. Activación térmica

Este tipo de tratamiento de oxidación consiste en calentar los electrodos a 420°C durante 10 horas en atmósfera de aire con un caudal de aire aproximado de unos 15 cm³ min⁻¹. Este tratamiento provoca un incremento de grupos funcionales de oxígeno, lo que conlleva una mejora en el comportamiento de la batería. Según (10-11) después de este tratamiento se ha conseguido mejorar la eficiencia energética del electrodo de un 68% a un 75% a una densidad de corriente de 50 mA cm⁻².

La actividad electroquímica de los electrodos depende de las características de su superficie, en las que dos factores son clave para determinar su comportamiento. El primero es la fuerte dependencia entre la eficiencia de voltaje y el área superficial, que son directamente proporcionales, ya que, al aumentar su área superficial, hay más huecos donde pueden producirse las reacciones redox y por lo tanto se consigue disminuir el sobrepotencial de las cargas y descargas, lo que favorece la eficiencia de voltaje de la celda. El segundo es la relación entre la eficiencia de corriente y la tipología y la concentración de los grupos funcionales de oxígeno, en los que los grupos fenólicos (C-O) son más favorables a mejorar la eficiencia de corriente del electrodo.



Figura 8: Horno tubular utilizado en el laboratorio.

4.1.3. Tratamiento de dióxido de titanio (TiO₂)

Este tratamiento consiste en una preparación de una solución de 30 mL de agua, 30 mL de ácido clorhídrico de 35% y 5 mL de butóxido de titanio. Seguidamente, se introducen los electrodos en un reactor de teflón y se calientan a 100°C en el hidrotermal durante 14 horas. Se limpian los electrodos con agua y se secan a 90°C con una circulación de oxígeno de 15 cm³ min⁻¹ durante 90 minutos en el horno tubular con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹. Seguidamente se calientan a 400°C en la atmosfera de oxígeno y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, se vuelven a calentar a 500°C durante 4 horas en una atmósfera de argón e hidrógeno (5%) en el horno tubular. Gracias a este tratamiento se consigue cristalizar el dióxido de titanio en fase rutilo, el cual unas excelentes propiedades electrocatalíticas.

Este tratamiento previene la formación espontánea de hidrógeno (HER), la cual se produce a un potencial estándar de 0 V, mientras que la reacción de reducción V³⁺/V²⁺ se produce a -0,26V. Esta formación de hidrógeno es una reacción competitiva que provoca un desbalance de los electrolitos, reduciendo la capacidad de carga máxima de la batería. Además, se producen un aumento de las vacantes de oxígeno durante el tratamiento con hidrógeno, lo que mejora el comportamiento de la celda. Según (12-13), este tratamiento aumenta significativamente la capacidad de carga y descarga de la celda, la utilización del electrolito, que llega hasta un 82% para 200 mA cm⁻², y la eficiencia de corriente, que es mayor al 97% durante más de 100 ciclos.



Figura 9: Equipo hidrotermal utilizado en el laboratorio.

4.1.4. Tratamiento hidrotermal de hierro y tratamiento ácido

Este tratamiento pretende la formación de poros en las fibras del fieltro de carbono. Primeramente, hay que preparar dos soluciones de 125 mL de 0,15M cloruro de hierro III (FeCl_3) y de 1M de nitrato de sodio (NaNO_3). Seguidamente, se mezclan las dos soluciones y se comprueba que el pH es inferior a 1,5, si es superior ajustarlo con ácido clorhídrico 0,5M. Posteriormente se deben introducir los electrodos en la autoclave, calentar durante 6 horas a 95°C y se dejan enfriar a temperatura ambiente. En este paso se sintetiza la cristalización superficial de los nanohilos de FeOOH al someter la solución acuosa a altas temperatura. Una vez realizada, se tienen que limpiar los electrodos con agua por inmersión de forma reiterada y secar a 70°C en la estufa. A continuación, se calientan a 900°C durante 3 horas en el horno tubular en atmósfera de nitrógeno con una rampa térmica de 5°C min^{-1} , en este proceso se consigue reducir los nanohilos de FeOOH a partículas de Fe_3O_4 . Se debe preparar una solución de HCl 5M e introducir los electrodos durante 24h para eliminar las partículas de Fe_3O_4 que contienen los electrodos. En este paso se crean unos huecos, comúnmente llamados poros, los cuales se distribuyen de manera homogénea a lo largo del electrodo. Finalmente, se tienen que activar los electrodos térmicamente a 420°C en atmósfera de aire durante 10 horas, limpiar los electrodos con agua y dejar secar en la estufa a 70°C durante varias horas para eliminar la humedad. A continuación, se muestra en la figura 10 una representación visual simplificada del tratamiento de cada proceso mencionado en el artículo (14).

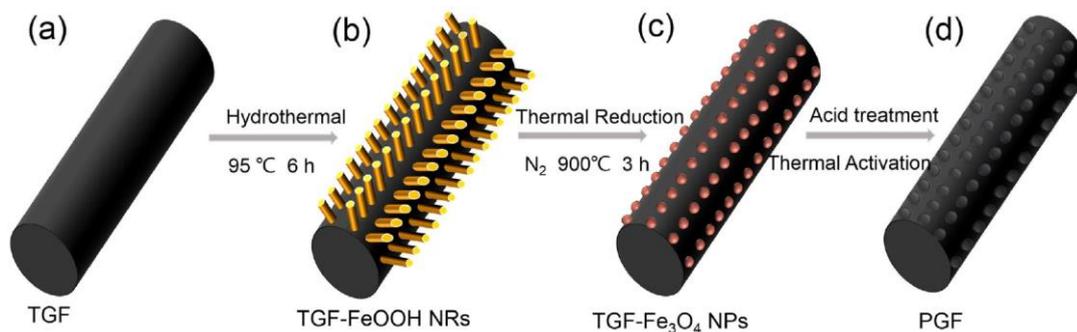


Figura 10: Esquema visual del tratamiento de hierro y ácido clorhídrico de los electrodos. Fuente: (14)

Gracias a la porosidad conseguida se mejora de manera notable la hidrofiliidad y el área superficial del electrodo, lo que le otorga una excelente actividad electroquímica en ambas reacciones de oxidación y reducción de la batería. Según (14) este electrodo puede operar bajo densidades de corriente de 300 mA cm^{-2} y tiene una buena estabilidad bajo densidades de corriente de 150 mA cm^{-2} hasta los 3000 ciclos de carga y descarga. Además, este electrodo puede trabajar en un rango de temperaturas muy amplio, de -20 a 60°C y presenta una eficiencia energética del 75% a 150 mA cm^{-2} .

4.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los electrodos estudiados se realizó mediante el microscopio de escaneo por barrido de electrones (SEM) modelo Auriga de la marca Zeiss a 5 kV y la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDX) a 20 kV se realizaron con el modelo comercial Inca de la marca Oxford que va acoplado al SEM. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos con un modelo Advance D8 de la marca Bruker.

4.3. Caracterización funcional

4.3.1. Caracterización electroquímica a 3 electrodos

Las medidas electroquímicas se han realizado con potenciostato de Bio-logic SAS modelo VMP3 con el cual se han realizado las espectroscopias de las impedancias electroquímicas (EIS) y las voltametrías cíclicas (CV) mediante una semicelda de tres electrodos. Para las voltametrías cíclicas se ha utilizado un electrodo de referencia de sulfato de mercurio ($0,650\text{V}$ vs NHE). La concentración de VO^{2+} , para las voltametrías del cátodo, y la de V^{3+} , para las del ánodo, se ha tenido que reducir a $0,05 \text{ M}$ para poder ver correctamente las curvas de oxidación y reducción en el proceso de difusión de las reacciones. En las voltametrías del cátodo, el contraelectrodo utilizado es de platino, mientras que para las del ánodo, se ha utilizado un contraelectrodo de grafito. Dichas voltametrías se han realizado a unas velocidades

de escaneo comprendidas entre 25 y 1 mV s^{-1} , entre unos límites de potencial comprendidos entre 1 V y -0,4 V para los cátodos y -0,5 V y -1,25 V para los ánodos. A continuación, se muestra en la figura 11 un esquema simplificado de la semicelda electroquímica de tres electrodos.

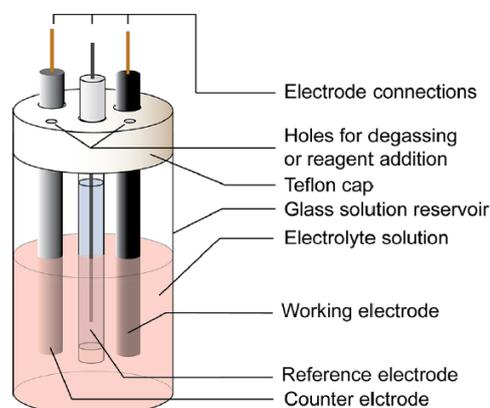


Figura 11: Esquema visual de la semicelda electroquímica de 3 electrodos. Fuente: (15)

Las medidas electroquímicas utilizadas son la espectroscopía de impedancias electroquímicas (EIS) y las voltametrías cíclicas (CV). La espectroscopía de impedancias electroquímicas permite separar los componentes que influyen en la polarización del electrodo en función de la constante de tiempo asociada. En el marco de este estudio, únicamente se ha empleado para conocer la resistencia en serie de los electrodos y corregir las medidas electroquímicas. Mediante las voltametrías cíclicas se han podido cuantificar la electrocinética del proceso, trabajando en condiciones de control por difusión de las reacciones de oxidación y reducción de los electrodos por separado. Al poder ver el comportamiento del electrodo como cátodo y ánodo por separado, se puede determinar si dicho electrodo funciona mejor como uno o como otro.

Estas voltametrías deben realizarse a unas concentraciones de la especie electroactiva muy bajas para poder observar el proceso de difusión de manera correcta. En estas curvas se muestran las reacciones de oxidación y de reducción, con sus correspondientes picos, los cuales determinan el coeficiente de difusión. También se puede observar si se forma oxígeno a potenciales positivos o hidrógeno a potenciales negativos. En los ánodos, en el proceso de reducción, es muy común la formación de hidrógeno, dado que éste se forma a potenciales relativamente bajos. Por este motivo, en todas las voltametrías cíclicas de los ánodos, se ha añadido una concentración de 1mM de ion bismuto (Bi^{3+}) en el anolito, tal y como se indica en (16-19). Este componente desplaza la formación de hidrógeno a potenciales negativos más elevados y permite observar correctamente el proceso de transferencia de carga $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ sin que se vea alterado por dicho fenómeno.

A continuación, se muestra en la figura 12 dos voltametrías cíclicas del ánodo de 5 mm pretratado con plasma de oxígeno y tratado con titanio. La primera no presenta los picos redox característicos y además se puede observar la formación de hidrógeno a potenciales negativos. En la segunda curva, se puede ver como se ha evitado la formación de oxígeno gracias a la adición de Bi^{3+} , haciendo posible la observación del proceso de difusión y los picos redox característicos. Los parámetros más interesantes de estos picos son la intensidad y la separación entre éstos, tal y como se muestran a continuación.

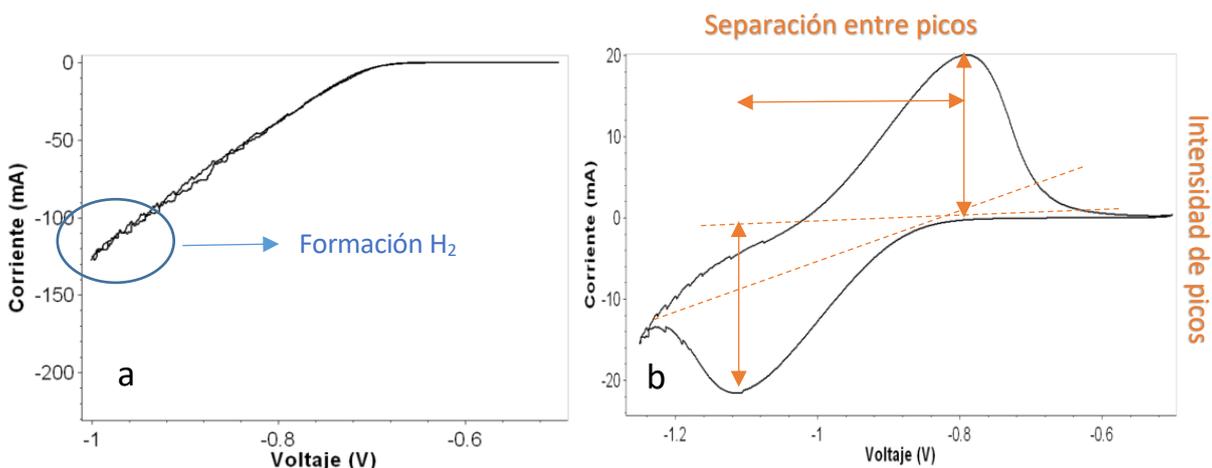


Figura 12: Voltametrías cíclicas del ánodo de TIE-5mm: a) no tiene Bi^{3+} ; b) tiene 1mM de Bi^{3+}

Finalmente, se procede con el cálculo del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik (16) tal y como se muestra en la ecuación 4. Este coeficiente de difusión (D) indica la facilidad con la que se producen las reacciones redox. Cuánto más elevado sea este parámetro, mejor será la difusión de las reacciones en la superficie del electrodo, y consecuentemente, mejor será el comportamiento de éste. Esta ecuación viene determinada por el número de electrones transferidos “ n ”, por la superficie del electrodo “ A ”, por la concentración del electrolito “ C ”, por la corriente máxima de pico “ i_p ” y por la velocidad de escaneo de la voltametría “ v ”.

$$D = \left(\frac{i_p}{26800 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \cdot v^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \quad (4)$$

Cabe decir que esta ecuación es sólo válida para cuantificar el coeficiente de difusión cuando el electrodo estudiado es plano, en nuestro caso, al ser un electrodo poroso puede dar desviaciones de la linealidad a velocidades de escaneo altas. Por este motivo, se realiza una comparación de los electrodos a partir del pendiente de la recta de regresión “ K_d ” de la gráfica que se muestra en la figura 13, la cuál representa la corriente máxima de pico “ i_p ” en función de la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo de la voltametría “ $v^{1/2}$ ”. Este pendiente “ $i_p/v^{1/2}$ ” es directamente proporcional al coeficiente de difusión “ D ”, y es una herramienta válida para comparar los procesos de difusión en la

superficie del electrodo, por lo tanto, el electrodo tendrá mejor difusión cuánto más elevado se dicho pendiente, que se calcula mediante la siguiente ecuación. En ésta, se hace la media aritmética de los valores absolutos de los pendientes de las rectas de regresión de carga y descarga.

$$Kd = \frac{|Kd_{carga}| + |Kd_{descarga}|}{2} \quad (5)$$

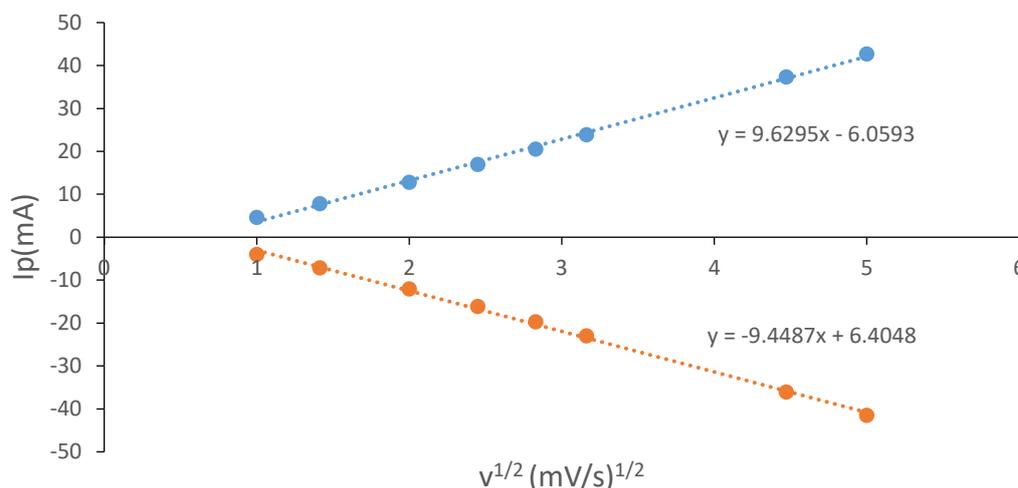


Figura 13: Curva de difusión del ánodo TIE-5mm, la curva azul corresponde a la oxidación y la naranja a la reducción.

4.3.2. Caracterización en celda completa

Descripción de la celda completa

A continuación, se muestra en la figura 14 el esquema de la batería utilizada para realizar las mediciones. Esta batería está compuesta por los dos tanques que contienen el electrolito (anolito y catolito), la celda electroquímica y las bombas hidráulicas. La celda está compuesta por el marco de la celda o "cell frame" el cual contiene la entrada y salida del electrolito de la celda. El siguiente elemento es el colector de corriente, que suele ser generalmente cobre, conecta la batería con la estación de trabajo. Después de éste viene la placa bipolar, la cual contiene en su interior un serpentín por donde circula el electrolito. El electrodo es el siguiente elemento en aparecer, tal y como se ha comentado anteriormente este elemento es uno de los que más determina el comportamiento de la batería puesto que es donde se producen las reacciones de oxidación y reducción. En este caso, los electrodos utilizados en este proyecto son fieltros de carbón, tal y como se puede observar en la imagen. A continuación, se muestra la junta de sellado o "gasket" la cual mantiene la celda sellada y evita las posibles fugas de electrolito. Finalmente, la membrana separadora es el elemento que separa los dos electrolitos de la batería y solo permite el paso de iones positivos a través de ella. La membrana es el

eje simétrico de la celda, por lo tanto, el resto de los elementos se repiten en el mismo orden al mencionado. Ambos electrodos presentan una superficie de $3,42 \text{ cm}^2$, puesto que las dimensiones de la placa bipolar donde se introducen son de $1,9 \times 1,8 \text{ cm}$.

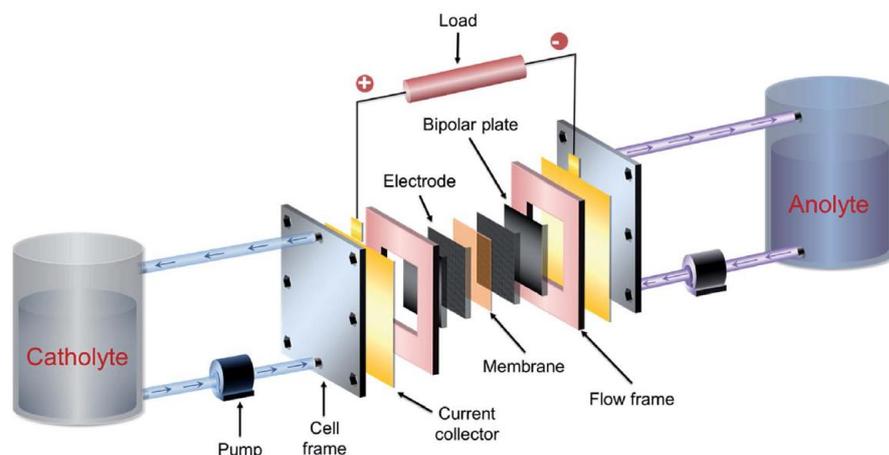


Figura 14: Esquemático de la batería de flujo utilizada en el laboratorio. Fuente: (20).

La membrana separadora de Nafion es de la marca Aldrich modelo 676470-1EA de 0,002 pulgadas. La activación de la membrana se realizó mediante un tratamiento termoquímico, el cual se explica a continuación. El primer paso es dejar una hora la membrana de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ en una solución al 3% de H_2O_2 a 80°C . Seguidamente se deja otra hora en agua mili-Q a 80°C . Después, se prepara una solución de 100 mL de ácido sulfúrico 0,5 M y se calienta a 80°C , donde se depositará la membrana otra hora más. Finalmente se tiene que limpiar la membrana con agua y dejarla en dicho líquido hasta su utilización.

Para la realización de las medidas propuestas con los diferentes tipos de electrodos, se estima que se necesitan unos 500 mL de electrolito. Este electrolito tiene unas concentraciones de 1,5 M VO_2^+ y 3 M de H_2SO_4 y se prepara disolviendo 80 mL de H_2SO_4 con 420 mL de H_2O y 169,5 g de VO_2^+ . El resultado final es el que se muestra en la figura 15. Una vez preparado el electrolito, se separan 30 y 60 mL de éste y se depositan en los tanques de almacenamiento de la batería. Seguidamente, se procede con la electrogeneración del electrolito del tanque positivo de 60 mL ($\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$) y del negativo de 30 mL ($\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) mediante la carga de la batería a corriente constante no muy elevada (unos 30 mA cm^{-2}) hasta llegar a un voltaje de 1,8 V, en el cual se considera cargada y se puede observar V^{2+} de color lila en el tanque negativo y V^{5+} de color amarillo en el positivo. Seguidamente, se separan 30 mL del tanque positivo y se descarga la batería hasta un voltaje de 0,7 V, en el cual se considera que está descargada y se puede observar V^{3+} de color verde en el tanque negativo y V^{4+} en el tanque positivo. Una vez obtenidos estos dos electrolitos, se puede proceder con el ciclado de la batería.



Figura 15: Preparación del electrolito de la batería.

Las medidas en celda completa también se han realizado con el potenciostato VMP3 de Bio-logic SAS. Éstas se han realizado con el mismo tipo de electrodo utilizado como cátodo y como ánodo. Consisten en hacer varios ciclos de carga y descarga a diferentes densidades de corriente, las cuales han sido 20, 50 y 100 mA cm⁻². Gracias a estas medidas se puede obtener las eficiencias de voltaje, de corriente y energéticas de la batería y el grado de aprovechamiento del electrolito. Además, también se han realizado las curvas de potencia a distintas densidades de corriente, que comprenden entre los 10 y los 300 mA cm⁻², las cuáles indican la potencia que es capaz de soportar la batería y su punto de funcionamiento óptimo. Finalmente se muestra en la figura 16 el montaje de la batería de flujo redox de vanadio utilizada en el proyecto para realizar las medidas en celda completa.

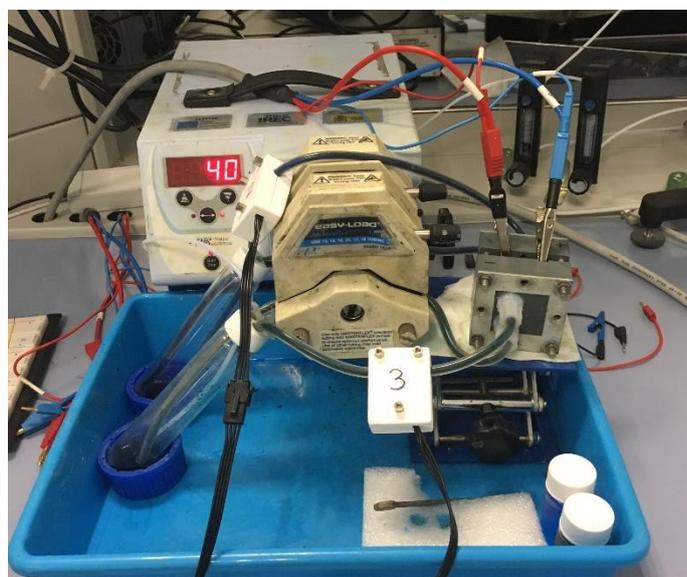


Figura 16: Batería de flujo redox de vanadio utilizada en el laboratorio.

La comparación de los electrodos se efectuará de la siguiente manera. Se compararán los diferentes tipos de electrodo en función de su grosor y se escogerá el electrodo que mejor comportamiento obtenga para 2 mm y para 5 mm. Seguidamente, se compararán estos dos en función de su peso y no en función de su volumen, puesto que el electrodo de mayor volumen es el que más corriente soporta a priori. Una vez comparados, el electrodo que presente mejor comportamiento será sometido a un test de estabilidad, en el cual se realizarán una gran serie de ciclados en celda completa a una densidad de corriente elevada (de unos 100 mA cm⁻²), en el que se medirá la eficiencia de la batería en función del número de ciclos. Además, en esta medida de estabilidad, también se medirá la colorimetría del electrolito a partir de su absorbancia, la cual indicará el grado de carga y descarga máximo que asume éste durante el ciclado a tiempo real.

Estas medidas tienen el objetivo de calcular los parámetros de eficiencia característicos de la batería, los cuales describen su comportamiento. Estos parámetros son la eficiencia de voltaje (VE), la eficiencia de corriente (CE) y la eficiencia energética (EE), los cuales se calculan mediante las siguientes expresiones.

$$VE(\%) = \frac{V_{med_{descarga}}}{V_{med_{carga}}} \cdot 100 \quad (6)$$

$$CE(\%) = \frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} \cdot 100 \quad (7)$$

$$EE(\%) = \frac{V_{med_{descarga}} \cdot Q_{descarga}}{V_{med_{carga}} \cdot Q_{carga}} \cdot 100 \quad (8)$$

Dónde “ $V_{med_{carga}}$ ” y “ $V_{med_{descarga}}$ ” son los voltajes medios medidos en los procesos de carga y descarga, “ Q_{carga} ” es la cantidad de energía almacenada en el proceso de carga y “ $Q_{descarga}$ ” es la cantidad de energía liberada en el proceso de descarga.

Además, en el ciclado de las baterías, se puede calcular la carga teórica que puede obtener una batería a partir de la concentración molar “ C ”, el volumen del electrolito utilizado en litros “ V ” y la constante de Faraday “ F ”. Esta carga se puede comparar con la obtenida experimentalmente para establecer un parámetro que índice el grado de aprovechamiento del electrolito de la batería “ EU ” en tanto por ciento. A continuación, se muestran las expresiones utilizadas para el cálculo de la capacidad de almacenamiento teórica de la batería y el grado de aprovechamiento del electrolito.

$$Q(C) = C \cdot V \cdot F \quad (9)$$

$$EU(\%) = \frac{Q_{exp}}{Q} \cdot 100 \quad (10)$$

El grado de aprovechamiento del electrolito es un parámetro interesante puesto que uno de los principales inconvenientes que presentan estas baterías es su baja densidad energética. Si se maximiza dicho parámetro, la batería necesitará menos cantidad de electrolito para almacenar una capacidad específica de energía, por lo que las aplicaciones serán más compactas y versátiles para ser utilizadas en dispositivos móviles o en espacios reducidos. Este parámetro también se puede definir como el cociente de la capacidad máxima experimental de la batería y la capacidad máxima teórica que ésta puede asumir. Por lo tanto, este parámetro también puede ser definido como el estado de carga máximo (SoC: “state of charge”) de la celda electroquímica.

Otras medidas que se realizan en celda completa son las curvas de potencia de la batería. Estas curvas indican el punto de funcionamiento óptimo de cada batería y la potencia máxima que puede asumir cada una. Estas curvas representan el voltaje en V y la potencia en mW en función de la densidad de corriente en mA cm⁻². En estas curvas se realiza una corrección del voltaje medido en la descarga “V_{REF}” a partir del voltaje “V_{EIS}” calculado con la resistencia medida en la espectroscopía de la impedancia electrónica “R_{EIS}” efectuada antes de cada descarga y la corriente “I” de descarga, tal y como se indica a continuación.

$$V(V) = V_{REF} - V_{EIS} \quad (11)$$

$$V_{EIS}(V) = R_{EIS} \cdot I \quad (12)$$

Medidas colorimétricas: estimación del estado de carga del electrolito (SoC)

Estas medidas tienen el objetivo de determinar el estado de carga máximo o también denominado aprovechamiento del electrolito a tiempo real. Esta medida se realiza debido a que durante el ciclado de la batería, el estado de carga de los electrolitos (anolito y catolito) de desbalancea, provocando una pérdida de capacidad de carga/descarga máxima. Esta pérdida es acumulativa, es decir, a medida que el número de ciclos aumenta, la capacidad de carga del electrolito va disminuyendo.

Para determinar el estado de carga del electrolito a tiempo real, se utiliza un sensor óptico el cual puede determinar dicho estado de carga a partir del espectro visible del electrolito. Esto es debido a que el vanadio presenta diferentes espectros visibles en función de su estado de oxidación. Cada estado de oxidación tiene un color distinto: V²⁺ es morado, V³⁺ es verde, V⁴⁺ es azul y V⁵⁺ es amarillo. El estado de carga del catolito se puede determinar como la concentración porcentual del V⁵⁺ y el estado de carga del anolito como la concentración porcentual del V²⁺, ya que cuando estas sean del 100% la batería estará totalmente cargada. El espectro visible del electrolito se mide a partir de su absorbancia, la cual varía en función de la longitud de onda utilizada.

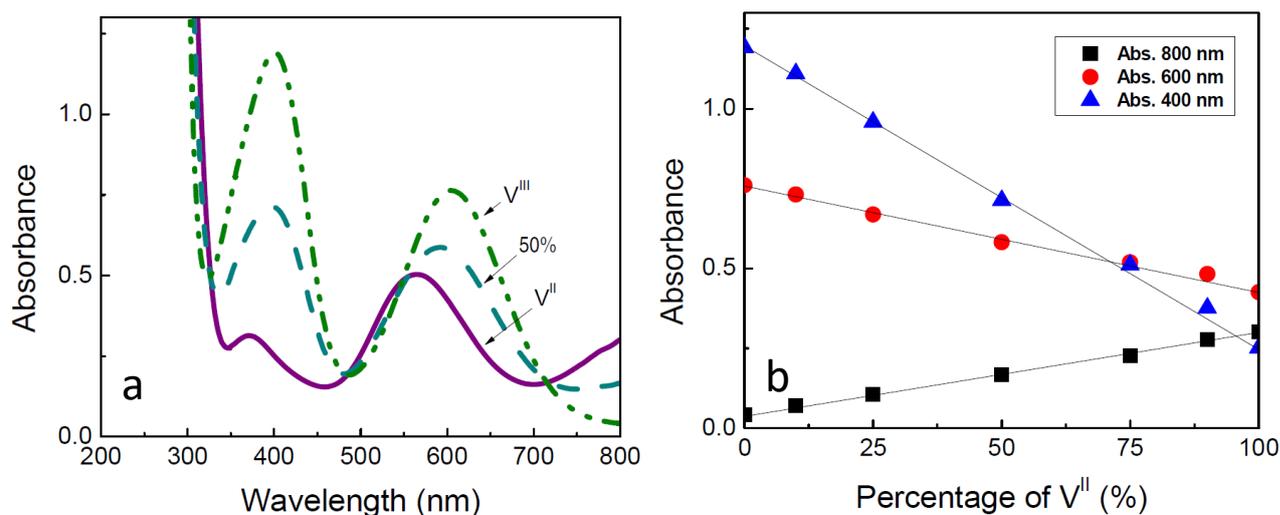


Figura 17: Espectroscopías realizadas con UV-visible para los diferentes estados de carga del anolito (a) y la variación de su absorbancia en función de la concentración de V^{2+} para unas longitudes de onda de 800, 600 y 400 nm (b).

Fuente (21).

Tal y como se muestra en la figura 17 (a), los tres espectros visibles contienen dos picos de absorbancia situados a una altura de 400 nm y 600 nm aproximadamente. La absorbancia más elevada en estos picos corresponde al espectro del V^{3+} , mientras que para longitudes de onda superiores a 700 nm el espectro con absorbancia más elevada es el V^{2+} . En la figura 17 (b) se puede observar como la relación entre la absorbancia y la concentración de V^{2+} , también denominada estado de carga, es lineal. Ya que para longitudes de onda de 400 nm y 600 nm el pendiente de la recta es negativo a medida que aumenta la concentración de V^{2+} , mientras que para la longitud de onda de 800 nm éste pendiente es positivo, tal y como se había comentado en la figura 17 (a). Adicionalmente, se puede añadir diciendo que la absorbancia del estado de carga del 50% siempre ha estado comprendido entre la mostrada a 0% y 100%.

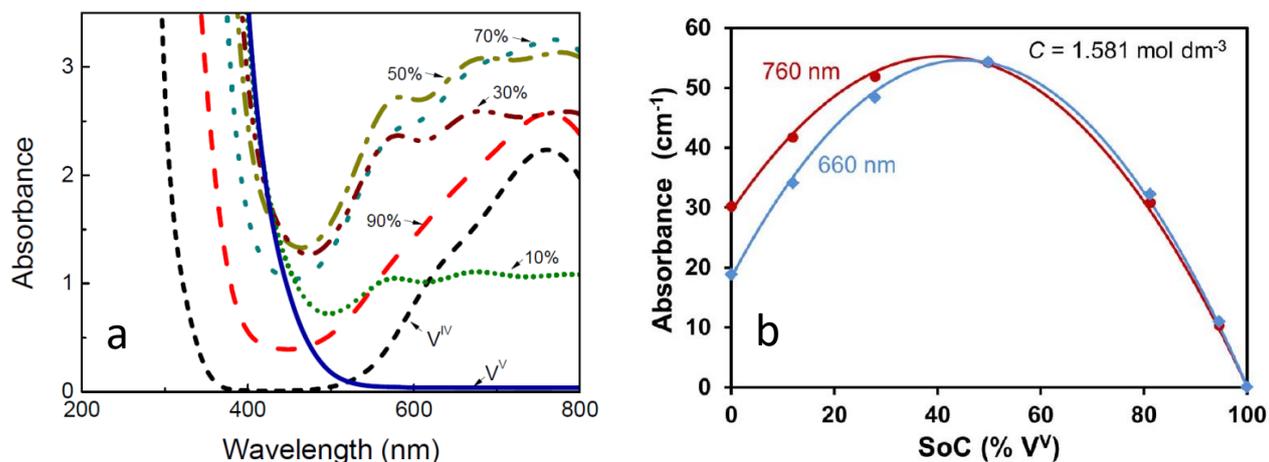


Figura 18: Espectroscopías realizadas con UV-visible para los diferentes estados de carga del catolito (a) y la variación de su absorbancia en función de la concentración de V^{5+} para unas longitudes de onda de 660 y 760 nm (b). Fuentes (21-22).

Tal y como se puede observar en la figura 18 (a) anterior, el espectro de V^{4+} muestra un pico para una longitud de onda de 760 nm mientras que el espectro de V^{5+} prácticamente muestra una absorbancia nula a partir de una longitud de onda de unos 500 nm. Si la relación entre estos dos espectros fuese lineal, la absorbancia para longitudes de onda mayores a 520 nm (punto de intersección) debería disminuir a medida que la concentración de V^{5+} aumenta tal y como se comenta en (21-24). Al no ver ese comportamiento en la figura 18 (b), se observa como la relación entre la absorbancia y el estado de carga no es lineal. El punto de máxima absorbancia para las dos longitudes de onda mostradas corresponde para un 50% del estado de carga aproximadamente y tienen una forma parabólica. Este exceso de absorbancia se debe a la existencia de un compuesto en equilibrio 1:1 entre el estado de oxidación del V^{4+} y el V^{5+} , este compuesto es el $V_2O_3^{3+}$ según (22-23) y se muestra a continuación su reacción de equilibrio entre los dos estados de oxidación.



5. Análisis y discusión de resultados

5.1. Caracterización de los electrodos

Este apartado tiene la finalidad de determinar la estructura interna de los electrodos estudiados e intentar explicar su comportamiento electroquímico. Este estudio se basa en tres análisis estructurales, los cuales son la difracción por dispersión energética de rayos X, el microscopio de escaneo por barrido de electrones y la difracción de rayos X.

5.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Este análisis tiene el objetivo de identificar los componentes cristalinos y la fase en la que se encuentran éstos en una muestra concreta. Este análisis se realiza a partir de la comparación de los patrones de difracción de la muestra con los recopilados en la biblioteca del programa. Como que el único electrodo que contiene componentes cristalinos distintos al del propio fieltro de carbón es el tratado con titanio, se muestra una comparación de estos dos electrodos.

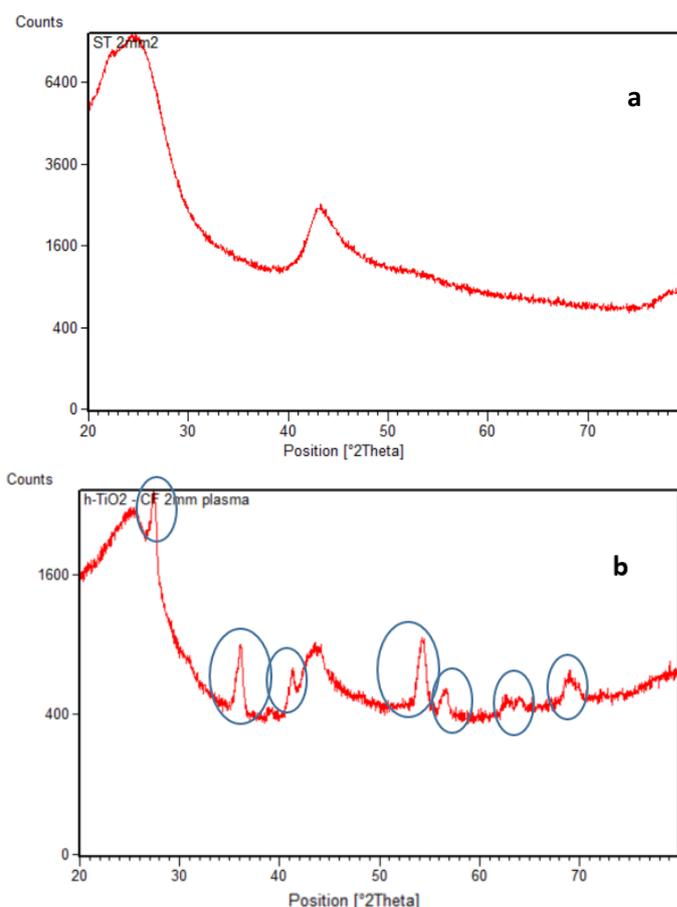


Figura 19: Patrones de XRD obtenidos para los electrodos STE-2mm (a) y TIE-2mm (b).

Tal y como se puede observar en la figura anterior, en el patrón de XRD obtenido para el electrodo tratado con TiO_2 se pueden observar una serie de picos que no se observan en el electrodo sin tratar. Estos picos se localizan a unas posiciones 2θ de 27, 35, 41, 53, 55, 63, 65, 69 y 70, los cuales corresponden a la fase cristalina del rutilo del dióxido de titanio. A continuación, se muestra el patrón completo de este componente cristalino. El resto de los picos observados son comunes en ambos patrones y corresponden al STE-2mm y son asociados a los picos del carbono gráfico.

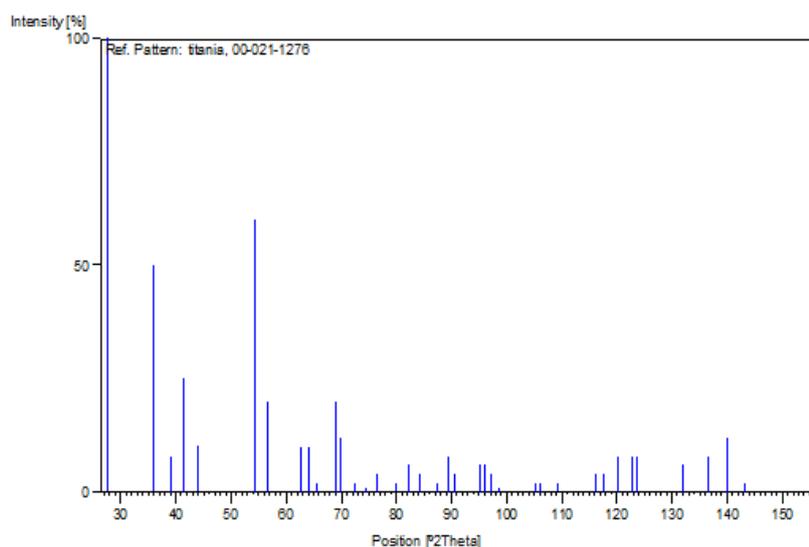


Figura 20: Patrones de XRD de la fase cristalina Rutilo del TiO_2 . Fuente (25).

5.1.2. Microscopio de escaneo por barrido de electrones (SEM)

Este análisis tiene el objetivo de reproducir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra mediante la utilización de un haz de electrones que realiza un barrido de la superficie de la muestra analizada, y la respuesta de ésta a la interacción. Estas partículas reemitidas por la muestra son analizadas por diferentes sensores que hacen posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie de la muestra. Todas las imágenes se han obtenido con el detector SE2 a un voltaje de trabajo de 5 kV y a una magnitud que oscila entre los 2500 y los 5000 aumentos.

A continuación, en la figura 21 se muestran las imágenes obtenidas en este análisis para los electrodos estudiados y se procede con su explicación. Las primeras dos imágenes corresponden a los electrodos de 2 y 5 mm sin tratar. Tal y como se puede ver, los filtros de carbono son completamente lisos salvo por pequeñas imperfecciones que se pueden observar en su superficie. En el caso del electrodo de 5 mm, éstas son más notables y voluminosas. Esto es debido a que los dos electrodos son de distinta marca comercial y por lo tanto de distinta morfología.

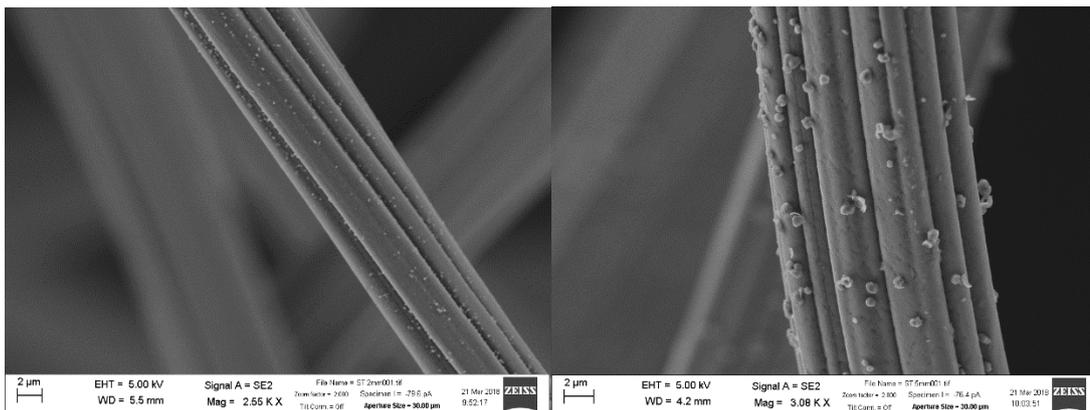


Figura 21: Imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm sin tratar obtenidas mediante SEM a 2550 y 3080 aumentos.

Seguidamente, en la figura 22 se muestran las imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm tratados con plasma de oxígeno. En este caso también se puede observar como en el electrodo de 5 mm presenta un mayor número de imperfecciones que el electrodo de 2 mm. Si lo comparamos con las muestras anteriores, el número de imperfecciones parece haberse reducido.

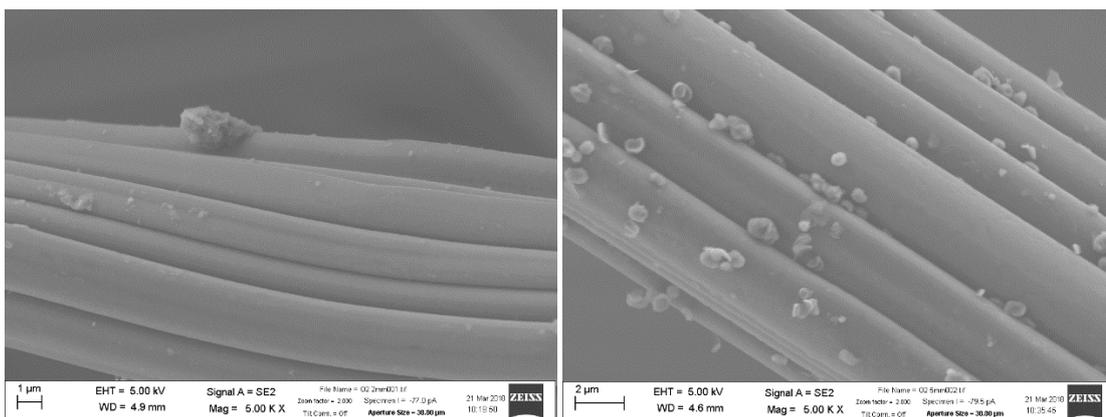


Figura 22: Imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm tratados con plasma de oxígeno obtenidas mediante SEM a 5000 aumentos.

Las imágenes que se muestran en la figura 23 corresponden a los electrodos de 2 y 5 mm tratados térmicamente, y como se puede observar, éstos tienen un acabado más homogéneo que los electrodos sin tratar, es decir, tiene menos imperfecciones que el de 5mm. Al tener menos imperfecciones se puede suponer que su comportamiento será mejor, aunque no se sabrá con certeza hasta que se hagan las medidas oportunas.

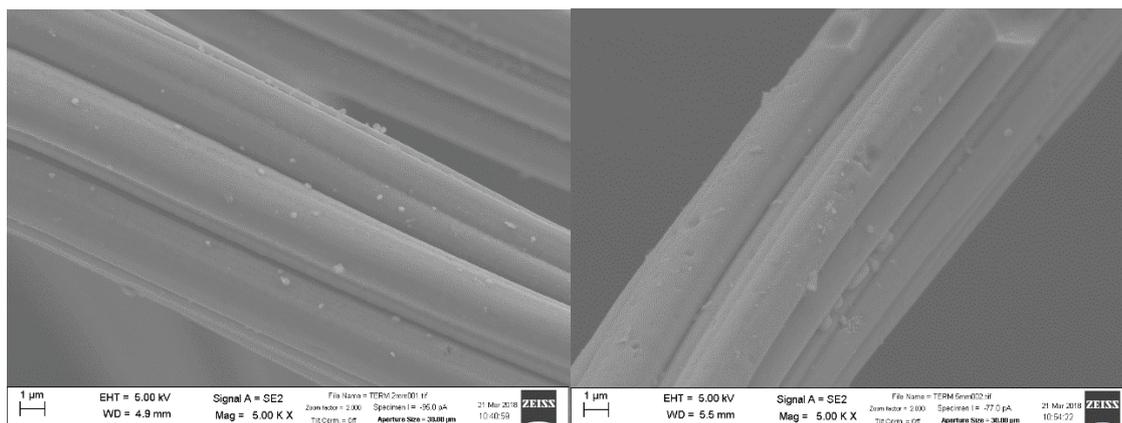


Figura 23: Imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm tratados térmicamente obtenidas mediante SEM a 5000 aumentos.

A continuación, en la figura 24 se muestran las imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con dióxido de titanio (TiO_2). Estos electrodos presentan unos cristales de gran tamaño en la superficie que envuelven el fieltro de carbon. Estos cristales que se encuentran en fase rutilo tienen propiedades electrocatalíticas y reducen la formación de hidrógeno a potenciales negativos. En los dos electrodos se observa un gran número de cristales formados, lo que hace suponer que los dos electrodos mejorarán su comportamiento de manera notable si se comparan con los electrodos sin tratar. A simple vista, sin la utilización del microscopio de electrones, se puede observar un color blanquecino en la muestra, lo que hace indicar la presencia del dióxido de titanio en la muestra.

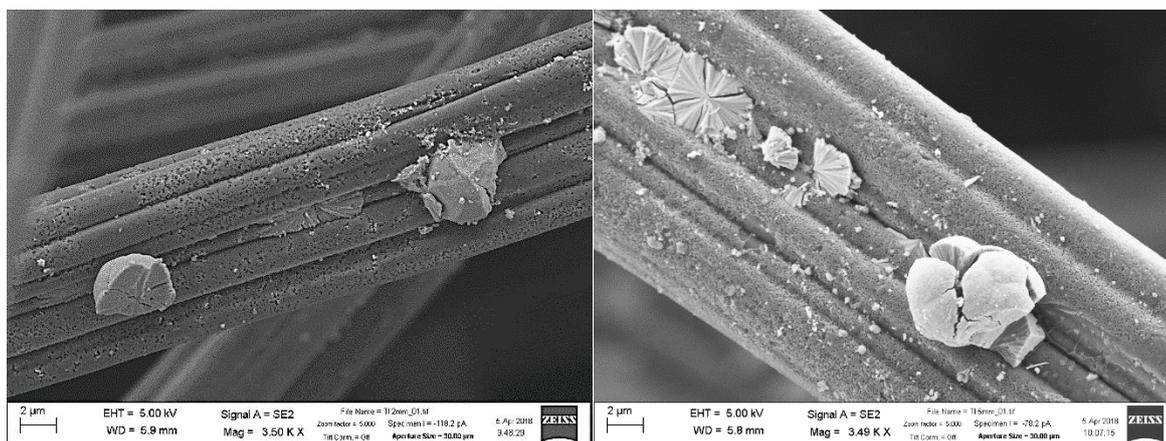


Figura 24: Imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con dióxido de titanio obtenidas mediante SEM a 3500 aumentos.

Finalmente, en la figura 25 se muestran las imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro y ácido clorhídrico (HCl). Estos electrodos se caracterizan por su alta porosidad, la cual es más uniforme y profunda en el electrodo de 5 mm que en el de 2 mm. Esta porosidad, reduce la resistencia hidrofóbica de la muestra y mejora la actividad electroquímica de ésta, por lo tanto, se puede suponer que el electrodo de 5 mm tendrá un mejor comportamiento que el de 2 mm.

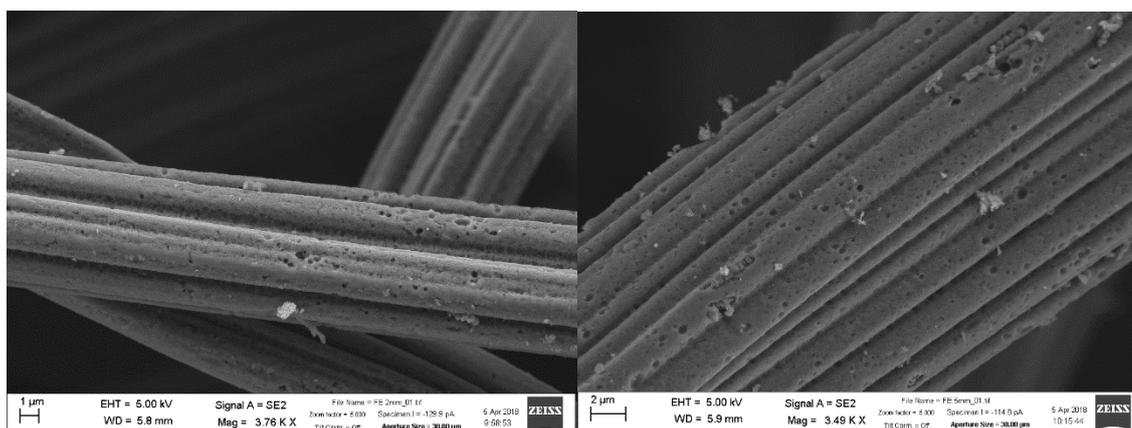


Figura 25: Imágenes de los electrodos de 2 y 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro y ácido clorhídrico obtenidas mediante SEM a 3500 y 3750 aumentos.

Adicionalmente en la figura 26 se muestran las imágenes obtenidas para el electrodo de 2 mm de grosor de las distintas fases del proceso del tratamiento de hierro mencionadas en el apartado 4.1.4.

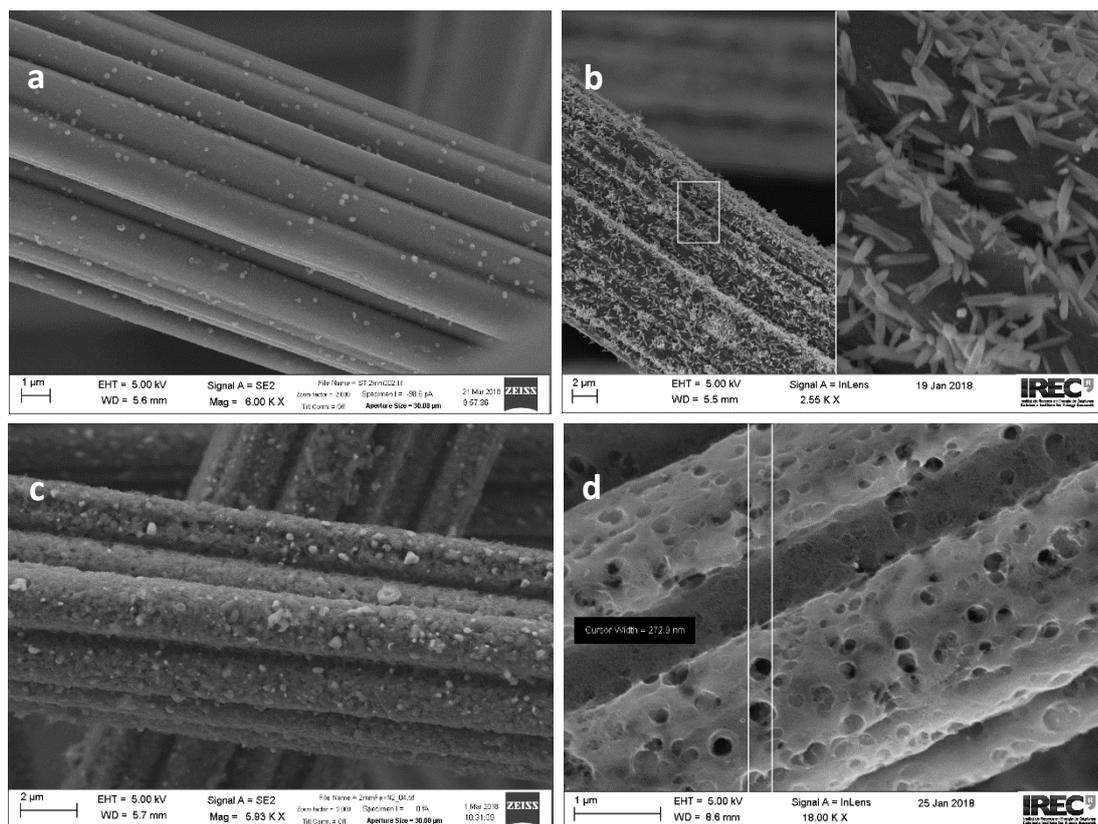


Figura 26: Imágenes obtenidas por SEM del electrodo FEE-2mm en sus diferentes fases de preparación: a) sin tratamiento; b) después del tratamiento hidrotérmico; c) después de la reducción térmica en atmósfera de nitrógeno; d) después del tratamiento con ácido clorhídrico y la activación térmica.

5.1.3. Espectroscopía por dispersión energética de rayos X (EDX)

Este análisis tiene el objetivo de determinar la composición atómica y másica de la superficie analizada. Este detector recibe los rayos X característicos de cada elemento de la muestra para poder obtener la composición másica y atómica de cada elemento.

A continuación, se muestran dos tablas de los diferentes tipos de electrodos con su porcentaje de composición másica y atómica medida con el EDX. Estas medidas han estado efectuadas con los electrodos de 2mm de grosor, ya que se han comparado las composiciones del electrodo de 5 mm con éste y es idéntica. Tal y como se puede observar, el electrodo con más porcentaje de oxígeno es el TIE-2mm, el cual es un indicador del buen comportamiento que se espera de este electrodo, ya que cuantos más grupos funcionales de oxígeno, más reacciones se producen y mejor comportamiento electroquímico presenta el electrodo.

Tabla 1: Porcentajes de composición másica de los electrodos.

Elemento	STE-2mm	POE-2mm	TE-2mm	TIE-2mm	FEE-2mm
Carbono	99%	99,3%	97,9%	83,2%	95,5%
Oxígeno	1%	0,77%	2,1%	14,4%	4,5%
Titanio	-	-	-	2,4%	-

Tabla 2: Porcentajes de composición atómica de los electrodos.

Elemento	STE-2mm	POE-2mm	TE-2mm	TIE-2mm	FEE-2mm
Carbono	99,2%	99,5%	98,4%	88,0%	96,6%
Oxígeno	0,8%	0,5%	1,6%	11,4%	3,4%
Titanio	-	-	-	0,6%	-

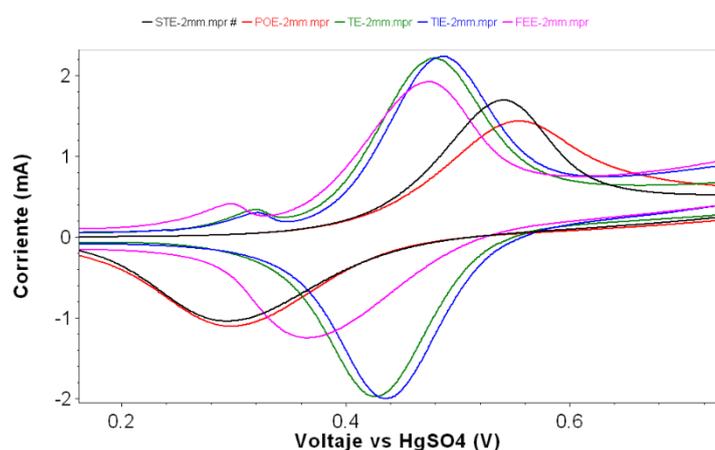
5.2. Evaluación electroquímica de los electrodos

Este apartado tiene el objetivo de determinar el comportamiento de los electrodos de la batería previamente al montaje de ésta. Estas medidas consisten en hacer varias voltametrías cíclicas a unas velocidades de escaneo de 25, 20, 10, 8, 6, 4, 2, y 1 mV s^{-1} entre unos límites de potencial comprendidos entre 1 V y -0,4 V para la reacción de oxidación y -0,5 V y -1,25 V para la de reducción. Adicionalmente se calcularán los parámetros de difusión mencionados en el apartado 4.3.1, los cuales indicarán una cuantificación del proceso de difusión de cada tipo de electrodo.

5.2.1. Voltametrías cíclicas y parámetros de difusión de las reacciones redox

Una vez se ha concluido con la caracterización de los distintos tipos de electrodos se procede con la muestra de los resultados obtenidos en el laboratorio. Primeramente, se hará una breve comparación de las voltametrías cíclicas obtenidas en las reacciones redox para los electrodos de 2 y 5 mm. Los resultados de las voltametrías cíclicas a distintas velocidades de escaneo se encuentran en el anexo (figuras 37-46), así como las curvas difusión (figuras 47,48). En la figura 27, se muestra la voltametría cíclica de la reacción redox del cátodo ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) de los electrodos de 2 mm de grosor estudiados a una velocidad de escaneo de 1mV s^{-1} . En esta figura se puede observar como los electrodos que presentan mayor intensidad y menor separación de pico son los TE-2mm y TIE-2mm. En cambio, los electrodos STE-2mm y POE-2mm son los que presentan picos menos intensos y con mayor separación.

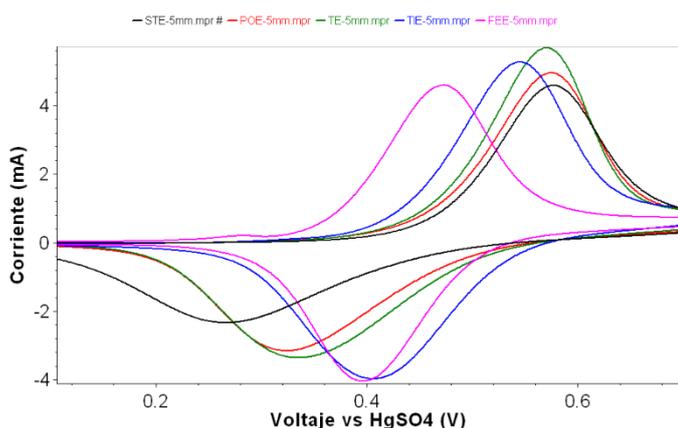
El electrodo FEE-2mm estaría en medio de los dos extremos, aunque se esperaba que su comportamiento fuera mejor al obtenido. También se puede observar como los pendientes de las rectas de regresión obtenidas a partir de las curvas de difusión confirman el comportamiento descrito en la voltametría, siendo los electrodos TE-2mm y TIE-2mm los que mayor valor obtienen en dicho parámetro.



Electrodo	Kd (mA mV ^{-0,5} s ^{0,5})
STE-2mm	3,73
POE-2mm	3,71
TE-2mm	4,93
TIE-2mm	5,13
FEE-2mm	3,91

Figura 27: Voltametrías cíclicas de la reacción redox del cátodo de los electrodos de 2 mm de grosor a una velocidad de escaneo de 1 mV s^{-1} y el pendiente de sus respectivas rectas de regresión.

A continuación, en la figura 28, se muestran las voltametrías cíclicas de la reacción redox del cátodo ($\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$) para los electrodos de 5mm estudiados a una velocidad de escaneo de 1 mV s^{-1} . Se puede observar como el electrodo FEE-5mm es el que menor separación tiene entre picos, seguido por TIE-5mm. Después vendría el electrodo TE-5mm, el POE-5mm y finalmente el STE-5mm. El electrodo que presenta mejor comportamiento en este caso es el TIE-5mm, porque a pesar de no ser el que menor separación tiene entre picos, es el que mayor intensidad de pico presenta en la reacción. Este comportamiento se refleja en los valores de los pendientes descritos anteriormente, los cuáles muestran como los electrodos TIE-5mm y TE-5mm presentan mejor comportamiento que el resto.



Electrodo	Kd (mA mV ^{-0,5} s ^{0,5})
STE-5mm	7,64
POE-5mm	9,46
TE-5mm	10,74
TIE-5mm	11,09
FEE-5mm	9,54

Figura 28: Voltametrías cíclicas de la reacción redox de los cátodos de los electrodos de 5 mm de grosor a una velocidad de escaneo de 1mV s⁻¹.

En la figura 29 se muestran las voltametrías cíclicas de la reacción que se produce en el ánodo (V²⁺/V³⁺) para los diferentes electrodos de 2mm de grosor para una velocidad de escaneo de 1 mV s⁻¹. Para hacer las voltametrías de los ánodos ha sido necesario añadir al electrolito 1mM de Bi³⁺, porque sin este elemento las gráficas no presentaban la forma característica de la reacción debido a la alta formación de hidrógeno a esos potenciales negativos.

En este caso, se puede observar como el electrodo TIE-2mm parece que sea el que mejor comportamiento presente, puesto que la separación entre picos es inferior al resto, la intensidad de estos es elevada y su reversibilidad también parece correcta. En cambio, el electrodo TE-2mm tiene un pico de carga mayor a éste, lo que hace que su proceso de difusión sea más elevado y se comporte mejor que el resto de electrodos. Los otros electrodos estudiados no presentan un mal comportamiento en esta reacción, excepto el electrodo STE-2mm con el que prácticamente no se puede observar la forma característica de ésta y tampoco soporta densidades de corriente elevadas, tal y como se puede observar en la voltametría correspondiente a la figura 37 del anexo.

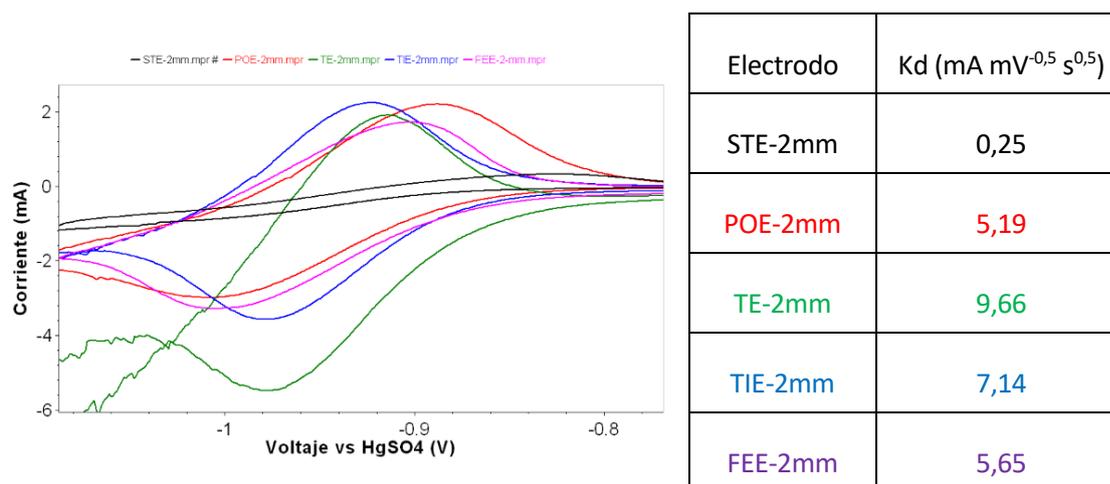


Figura 29: Voltametrías cíclicas de la reacción redox de los ánodos de los electrodos de 2 mm de grosor a una velocidad de escaneo de 1mV s^{-1} con 1mM de Bi^{3+} .

Seguidamente, en la figura 30 se muestran las voltametrías cíclicas de los electrodos de 5mm estudiados para la reacción del cátodo a una velocidad de escaneo de 1mV s^{-1} con una adición de 1mM de Bi^{3+} en el electrolito. En este caso, el electrodo que presenta un mejor comportamiento es el FEE-5mm, puesto que es el electrodo con menor separación entre picos. Sin embargo, éste no es el que presenta la mayor intensidad de éstos, puesto que el TIE-5mm marca la diferencia en el pico de descarga y casi iguala al TE-5mm en el de carga. Si se compara el valor del parámetro Kd, se puede observar como los FEE-5mm obtienen un valor muy superior al resto de electrodos, siendo los únicos que soportan densidades de corriente elevadas a unas velocidades de escaneo de 25mV s^{-1} . La discrepancia entre los resultados mostrados en la voltametría cíclica y los parámetros de difusión es que la voltametría cíclica mostrada sólo tiene en cuenta el comportamiento a una velocidad de escaneo de 1mV s^{-1} mientras que el parámetro de difusión tiene en cuenta todas las velocidades de escaneo de la voltametría cíclica y por eso es más fiable.

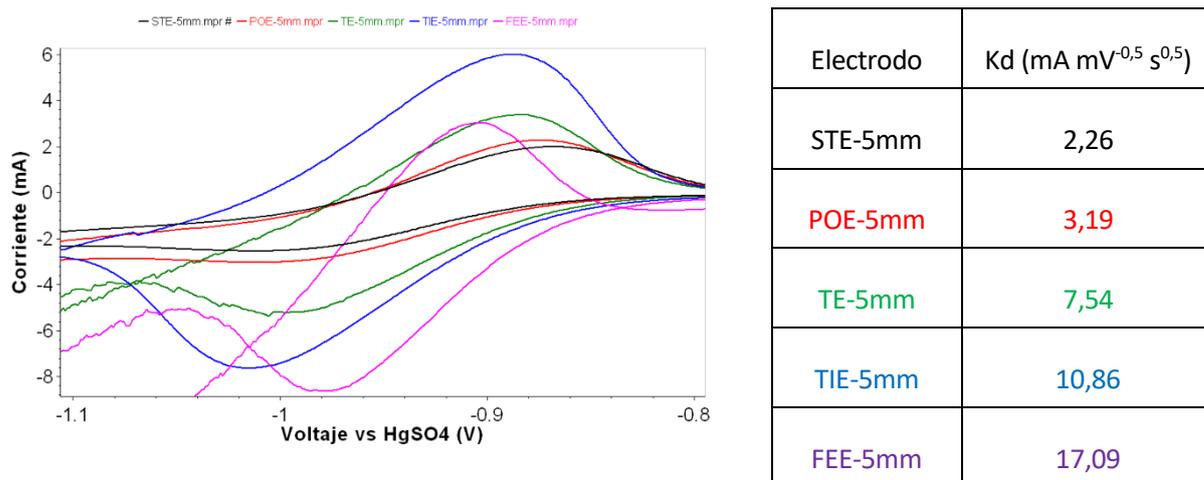


Figura 30: Voltametrías cíclicas de la reacción redox del ánodo de los electrodos de 5 mm de grosor a una velocidad de escaneo de 1mV s^{-1} con 1mM de Bi^{3+} .

5.3. Comportamiento en celda completa

Tal y como se indica en el apartado 4.3.2, se ha realizado un proceso de varios ciclos de carga y descarga de la batería, comúnmente llamado ciclado, en el cual la batería ha soportado densidades de corriente de 20, 50 y 100 mA cm^{-2} . Para la obtención de las curvas de potencia se han realizado descargas de 30 segundos a densidades de corrientes comprendidas entre los 10 y los 300 mA cm^{-2} .

5.3.1. Ciclado de las baterías

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras el ciclado de las baterías. Los resultados detallados de cada batería se encuentran en el anexo (figuras 49-108). Las gráficas mostradas corresponden a la eficiencia energética de cada uno de los electrodos de 2 y 5 mm y al grado de aprovechamiento del electrolito de cada uno de éstos.

En la figura 31 se muestran dos gráficos que representan la eficiencia energética y el grado de aprovechamiento del electrolito de los electrodos de 2mm en función de la densidad de corriente, que es de 20, 50 y 100 mA cm^{-2} . Tal y como se puede observar, los dos electrodos más eficientes energéticamente son los TE-2mm y los FEE-2mm, en los cuales su eficiencia está entre el 80 y el 60% en función de la densidad de corriente. En cambio, si se compara el grado de aprovechamiento del electrolito, se puede observar como el electrodo tratado térmicamente de 2 mm es el que presenta mejor comportamiento, puesto que el FEE-2mm tiene un grado de aprovechamiento menor a densidades de corriente altas y el TIE-2mm tiene un grado de aprovechamiento mayor a densidades

de corriente altas. Los electrodos STE-2mm y POE-2mm presentan una eficiencia energética y un aprovechamiento del electrolito muy bajo, sobre todo a densidades de corriente altas, donde ni siquiera han sido capaces de ser ciclados.

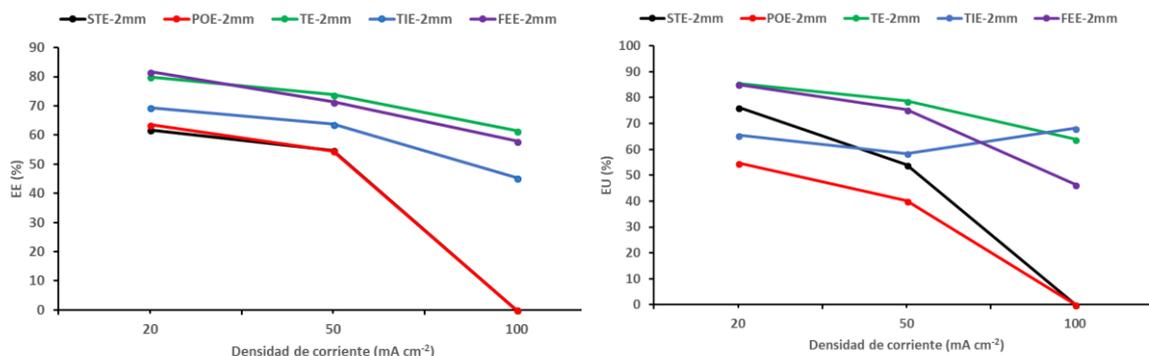


Figura 31: Eficiencia energética y grado de aprovechamiento del electrolito de los electrodos de 2mm en función de su densidad de corriente.

A continuación, se muestran en la figura 32 las eficiencias energéticas y el grado de aprovechamiento del electrolito de los electrodos de 5 mm en función de su densidad de corriente. Tal y como se puede observar, el electrodo FEE-5mm es el que presenta mejor eficiencia energética, alrededor del 80%, seguido por los electrodos TIE-5mm y POE-5mm, los cuales se encuentran alrededor del 70%. El electrodo TE-5mm tiene una eficiencia energética que se encuentra alrededor del 69% y el STE-5mm ni siquiera ha podido ciclar a una densidad de corriente media, lo que demuestra que es el electrodo que presenta peor comportamiento. Si se compara el grado de aprovechamiento del electrolito, se observa como el electrodo FEE-5mm es el que mejor comportamiento presenta, seguido por el POE-5mm y el electrodo TE-5mm. Finalmente el TIE-5mm presenta un grado de aprovechamiento muy bajo, lo que indica que el nivel de carga de la batería está muy por debajo del esperado y el STE-5mm es el que peor comportamiento presenta.

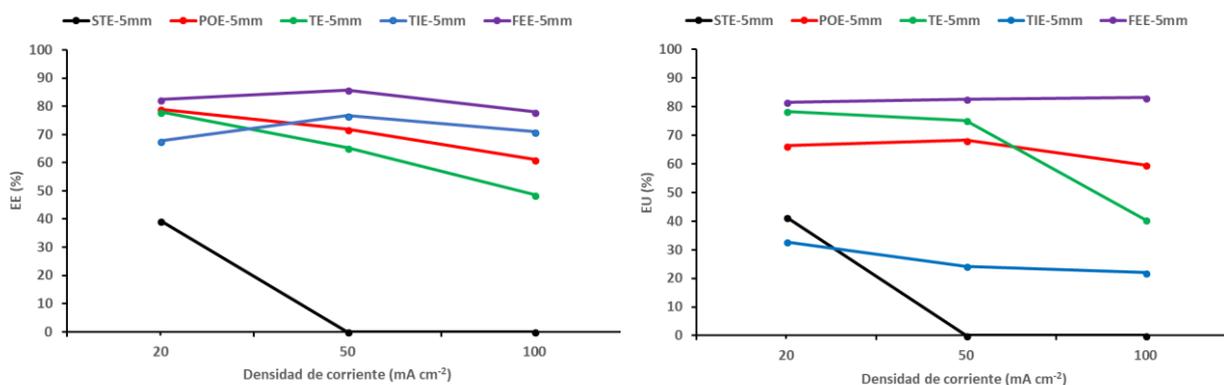


Figura 32: Eficiencia energética y grado de aprovechamiento del electrolito de los electrodos de 5 mm en función de su densidad de corriente.

5.3.2. Curvas de potencia

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras las medidas realizadas en las curvas de potencia, en las cuales se mide el voltaje y la potencia de funcionamiento óptimo en función de la densidad de corriente de las baterías para los electrodos de 2 y 5 mm.

En la figura 33 se muestran dos gráficos que representan el voltaje y la potencia de los electrodos de 2 mm en función de la densidad de corriente que soportan. En la gráfica del voltaje se puede observar como todos los electrodos, excepto el STE-2mm, presentan un comportamiento similar. En la gráfica de la potencia ya se pueden apreciar más diferencias a primera vista, como por ejemplo que el electrodo TE-2mm es el que obtiene mayor potencia en su punto de funcionamiento óptimo, que es a 200 mA cm⁻² y a un voltaje de 0,685 V, que es aproximadamente unos 470 mW. Después de éste, los electrodos que mejor comportamiento presentan son el TIE-2mm, el POE-2mm, el FEE-2mm y el STE-2mm respectivamente. Si se observa en comportamiento del FEE-2mm, su comportamiento a densidades de corriente relativamente bajas es muy bueno, hasta que sobrepasa los 100 mA cm⁻² y éste empeora. La potencia suministrada por el STE-2mm es muy baja, que tan sólo llega a los 140 mW, comparada con las potencias suministradas por el resto de electrodos no llega ni a la mitad de éstas.

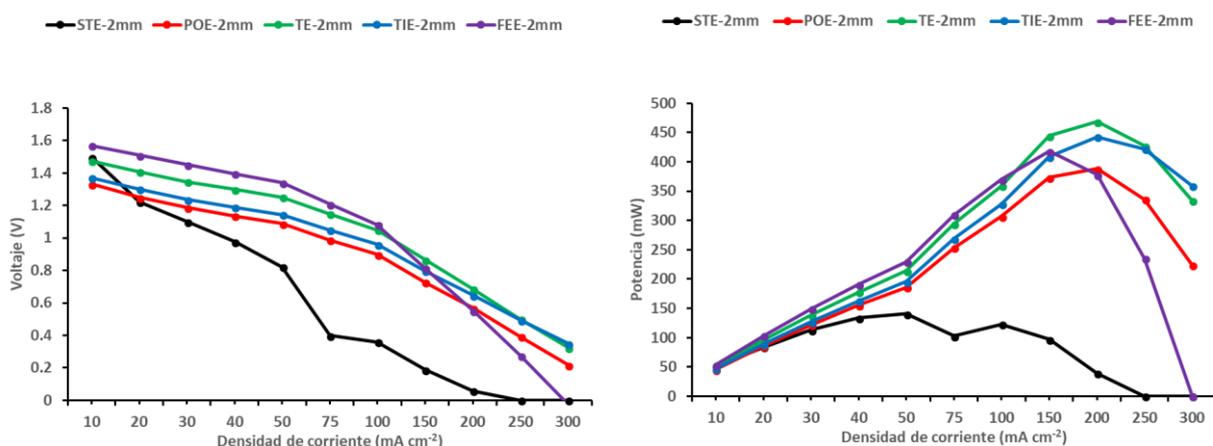


Figura 33: Voltaje y potencia medida de los electrodos de 2 mm en función de su densidad de corriente.

Finalmente, en la figura 34 se muestran dos gráficos que representan el voltaje y la potencia de los electrodos de 5 mm en función de la densidad de corriente que soportan. En el gráfico del voltaje ya se puede observar como los electrodos FEE-5mm y TIE-5mm son los que mejor comportamiento presentan, seguidos del POE-5mm, el TE-5mm y el ST-5mm. En la gráfica de la potencia, se muestra como el electrodo FEE-5mm es el que mayor potencia suministra en su punto de funcionamiento óptimo, que es a una densidad de corriente de 250 mA cm⁻² y un voltaje de 0,82 V, llegando a los 700 mW. Después de éste, los electrodos que mejor comportamiento presentan son el TIE-5mm, el POE-

5mm, el STE-5mm y el TE-5mm respectivamente. En este caso, el comportamiento presentado por el TE-5mm es muy bajo, similar al mostrado por el electrodo STE-5mm.

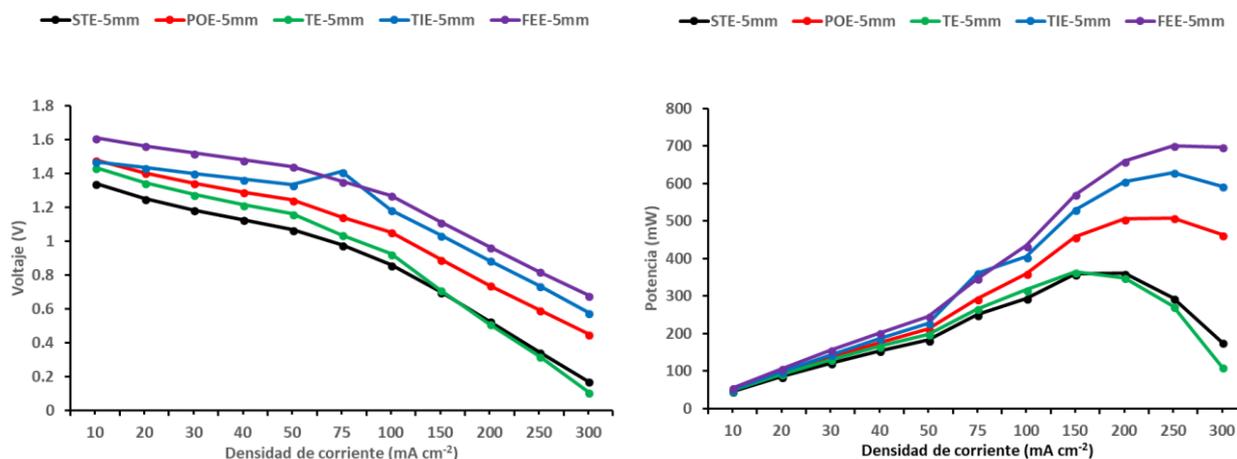


Figura 34: Voltaje y potencia medida de los electrodos de 5 mm en función de su densidad de corriente.

5.4. Comparación de los electrodos estudiados

Una vez obtenidos los resultados de la caracterización de los electrodos, de las medidas electroquímicas y de las medidas en celda completa ya se puede proceder con el análisis de dichos resultados y determinar cuál de éstos es el que mejor comportamiento electroquímico presenta. Tal y como se ha comentado en el apartado 4.3.2, se compararán los electrodos de 2 y 5 mm y el mejor de cada uno se comparará en función de su área superficial.

La caracterización de los electrodos determina la estructura interna de éstos y por lo tanto sólo se pueden hacer suposiciones sobre su posterior comportamiento. Las estructuras más interesantes y complejas son las de los electrodos TIE-2mm, TIE-5mm, FEE-2mm y FEE-5mm. Por lo tanto, se espera que estos electrodos sean los que mejor comportamiento presenten tanto en las medidas electroquímicas como las medidas en celda completa.

Si se analizan las medidas electroquímicas de los electrodos de 2 mm, se puede observar como los cátodos de los electrodos TIE-2mm y TE-2mm son los que mejor pendiente de regresión presentan en sus respectivas curvas de difusión, siendo superior el TIE-2mm. En cambio, los ánodos que mejor comportamiento presentan son el electrodo TE-2mm de forma notable, por lo que le convierte en el electrodo que presenta mejor comportamiento a nivel electroquímico de los electrodos de 2mm. Si se analizan las medidas electroquímicas de los electrodos de 5 mm para los cátodos, los electrodos TIE-

5mm y FEE-5mm son los que mejor pendiente de regresión presentan en sus respectivas curvas de difusión, siendo superior el TIE-5mm. En cambio, para los ánodos, el electrodo FEE-5mm es el que mejor comportamiento presenta y de forma clara, por lo que le convierte en el electrodo que presenta mejor comportamiento a nivel electroquímico de los electrodos de 5mm.

Tal y como se ha comentado en el apartado 4.3.2, el electrodo de 2mm que presenta mejor comportamiento en el ciclado de las baterías es el electrodo TE-2mm, ya que es el que obtiene mejor eficiencia energética y aprovechamiento de electrolito. En cambio, el electrodo de 5mm que presenta mejor comportamiento en el ciclado de las baterías es el FEE-5mm de forma clara y contundente. Además, estos dos electrodos son los que más potencia suministran en función de su grosor, por lo que son los dos electrodos que mejor comportamiento presentan en las medidas de celda completa. Finalmente, se puede observar como los resultados de las medidas electroquímicas coinciden con el comportamiento presentado en las medidas de celda completa.

A continuación, se procede con la comparación de los electrodos TE-2mm y FEE-5mm en función de su peso tal y como se ha comentado anteriormente. Se ha de hacer esta comparación de esta manera puesto que el electrodo de 5 mm parte con ventaja respecto el de 2mm puesto que tiene más volumen. El peso del electrodo de 5mm es de 0,1825 g y el peso del electrodo de 2mm es de 0,0745 g. El electrodo TE-2mm suministra una potencia de 470 mW, que son unos 6.308,9 mW/g. El electrodo FEE-5mm suministra una potencia de 700 mW, que son unos 3.835,6 mW/g. De esta manera, se puede concluir diciendo que el electrodo TE-2mm es el que mejor comportamiento presenta de todo el conjunto de electrodos. Se ha comparado los electrodos de esta forma puesto que uno de los principales inconvenientes que presentan este tipo de baterías es su baja densidad de potencia, la cual limita a este tipo de baterías para aplicaciones móviles y no estacionarias.

5.5. Test de estabilidad y colorimetría

Esta medida tiene el objetivo de ver la estabilidad electroquímica de la batería, midiendo la eficiencia energética de ésta durante un gran número de ciclos. Se ha empleado una batería simétrica con electrodos TE-2mm, ciclando a 100 mA cm⁻² durante 9 días (150 ciclos). Además, también se ha medido la colorimetría del electrolito, que es un indicador del estado de carga de la batería. Esta medida permite ver si se produce una pérdida de carga en el ciclado de la batería y el orden de ésta durante el test de estabilidad realizado sobre los electrodos TE-2mm.

Debido al gran volumen de datos, de los resultados obtenidos, se han analizado los ciclos 1, 5, 10, 15, 25, 50, 100 y 150 para ver la evolución del funcionamiento de la batería. Los resultados de los ciclos mencionados se muestran en las figuras 109-116 del anexo del proyecto.

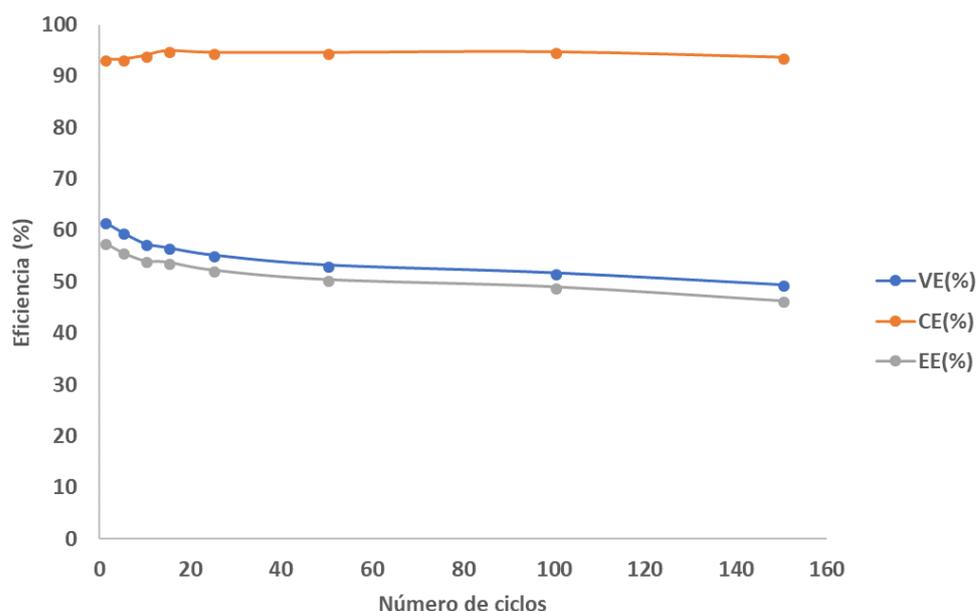


Figura 35: Eficiencias del electrodo TE-2mm en función del número de ciclos.

Tal y como se muestra en la figura 35, la eficiencia del electrodo se mantiene bastante estable a lo largo de los 150 ciclos a una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2} . La eficiencia que mayor caída presenta es la de voltaje, la cual empieza con un 61,76% en el ciclo 1 y acaba con 49,44% en el ciclo 150. Esta caída es provocada por el sobrepotencial que se produce a lo largo de los ciclos por el desbalance del electrolito. Este desbalance provoca una pérdida en la capacidad de carga, la cual no permite cargar y descargar la batería totalmente y por lo tanto aumenta el sobrepotencial de carga a medida que pasan los ciclos. En cambio, el parámetro de la eficiencia de corriente se mantiene entre el 93 y 95% de eficiencia. Esto es debido que, a pesar de esta pérdida de carga, las cargas y descargas son muy parecidas, aunque estas disminuyen a lo largo de los ciclos. Finalmente, se observa como el comportamiento de la eficiencia energética es muy similar al mostrado por la eficiencia de voltaje, aunque no disminuye tanto gracias al buen comportamiento de la eficiencia de corriente. La eficiencia energética disminuye de un 57,65% en el ciclo 1 a un 46,33% en el ciclo 150, perdiendo un 11,32% a lo largo de 150 ciclos.

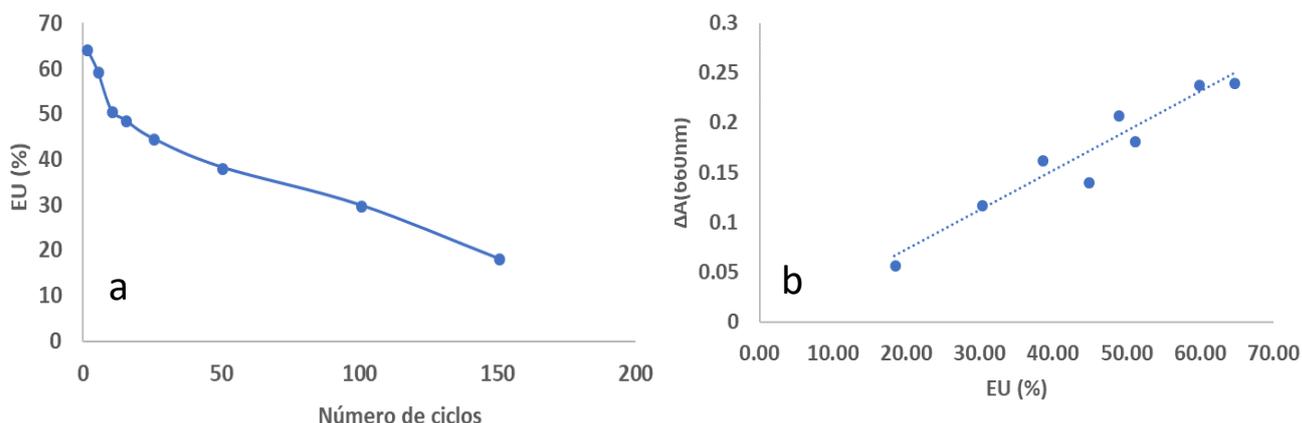


Figura 36: Utilización del electrolito en función del número de ciclos (a) y variación de absorbancia en función de la utilización del electrolito (b) del electrodo TE-2mm.

En la figura 36 (a) se muestra la utilización del electrolito en función del número de ciclos de la batería. Se puede observar un importante descenso de dicho aprovechamiento, ya que en el ciclo 1 empieza con un 64% de capacidad de carga y descarga máxima y en el 150 acaba con un 18%. En la figura 36 (b) se muestra la variación de la absorbancia en función del aprovechamiento del electrolito. Se puede ver como estos dos parámetros están altamente relacionados, puesto que cuanto mayor es esta diferencia de absorbancia, mayor es el grado de aprovechamiento del electrolito.

Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, la pérdida de carga y descarga máxima se produce por el desbalance del electrolito a medida que se cicla la batería. Las diferentes reacciones redox producidas en el ánodo y en el cátodo tienen un coeficiente cinético de difusión distinto, es decir, en cada electrodo la velocidad de la reacción es diferente. En este caso se obtiene un coeficiente cinético de difusión aproximado de 5 para las reacciones producidas en el cátodo y de 10 para el ánodo. Esto conlleva a que el catolito no se cargue y descargue completamente y se vea limitado por el tiempo de carga y descarga del anolito, lo que conlleva una pérdida en la capacidad máxima de carga y descarga.

6. Análisis del impacto medioambiental

En este apartado se detallará el impacto que ha tenido la elaboración de este proyecto sobre el medio ambiente. En este impacto se tendrán en cuenta las emisiones de CO₂ emitidas tanto de forma directa como de forma indirecta y los residuos generados en el medio ambiente.

Las emisiones de CO₂ emitidas directamente en el medio ambiente en este proyecto se pueden estimar como aquellas emitidas por el autor del proyecto al transportarse con su vehículo privado de diésel al centro de trabajo. El transporte utilizado principalmente ha sido el transporte público, pero se estima que el autor ha utilizado su vehículo un 20 % de las veces que ha ido a realizar el proyecto. El modelo del vehículo es un Volkswagen Golf 1.9 TDI del año 2002, el cual tiene unas emisiones de CO₂ “E_{auto}” de 140 g km⁻¹ según (26). La distancia “D” que hay entre la vivienda del autor y el centro de investigación son 25 km, por lo tanto, se puede calcular dichas emisiones de la siguiente manera, siendo “N” el número de desplazamientos por trayecto, “P” la probabilidad de ir en transporte privado y “D” el total de trayectos realizados.

$$E_{directas} = E_{auto} \cdot D \cdot N \cdot P \cdot D = 140 \cdot 25 \cdot 2 \cdot 0,2 \cdot 105 = 147.000 \text{ g de } CO_2 \quad (14)$$

Para el cálculo de las emisiones indirectas se utilizarán los consumos eléctricos utilizados para la elaboración del proyecto, como por ejemplo el consumo del ordenador portátil del autor, de los aparatos de medición y de soporte en el laboratorio y el consumido en el transporte público utilizado por el autor. La potencia del ordenador portátil es de 180W y se utiliza una media de 4 horas diarias. Lo que supone un consumo de 720 Wh diarios. El aparato de medida que más consume es el potenciómetro en el cual se realizan las medidas electroquímicas y en celda completa, ya que está mucho más tiempo en funcionamiento, tiene una potencia de 600W y se estima que está en funcionamiento un total de 6 horas diarias durante el 70% de los días laborables, siendo un consumo de 2.520 Wh diarios. También se han utilizado aparatos de soporte como la bomba hidráulica, el horno tubular y el hidrotérmico, los cuales han consumido un total de 179,1 kWh a lo largo del proyecto. Además, el tren y el tranvía son los vehículos con menos emisiones de CO₂ por pasajero y kilómetro, siendo para cada pasajero unos 14 g km⁻¹ según (27), haciendo un total de 700 g de CO₂ diarios. Por lo tanto, las emisiones emitidas de forma indirecta se calculan a continuación, en las cuales las emisiones de CO₂ por kWh “E_{mix}” son 392 g según el mix energético de España (28).

$$E_{portátil} = C_{portátil} \cdot D \cdot E_{mix} = \frac{720 \cdot 105 \cdot 392}{1000} = 29.635,2 \text{ g de } CO_2 \quad (15)$$

$$E_{medidas} = C_{medidas} \cdot D \cdot E_{mix} = \frac{2520 \cdot 105 \cdot 392}{1000} = 103.723,2 \text{ g de } CO_2 \quad (16)$$

$$E_{soporte} = C_{soporte} \cdot E_{mix} = 179,1 \cdot 392 = 70.207,2 \text{ g de } CO_2 \quad (17)$$

$$E_{transporte} = E_{diarias} \cdot D \cdot (1 - P) = 700 \cdot 105 \cdot 0,8 = 58.800 \text{ g de } CO_2 \quad (18)$$

$$E_{indirectas} = E_{portatil} + E_{medidas} + E_{soporte} + E_{transporte} = 262.365,6 \text{ g de } CO_2 \quad (19)$$

Finalmente, se pueden calcular las emisiones totales sumando las emisiones emitidas de forma directa e indirecta.

$$E_{totales} = E_{directas} + E_{indirectas} = 147.000 + 262.365,6 = 409.365,6 \text{ g de } CO_2 \quad (20)$$

Los residuos generados en el medio ambiente son básicamente el electrolito utilizado en la batería y de los electrodos. Se ha utilizado aproximadamente 500 mL de electrolito compuesto por 1.5 M VOSO₄ y por 3 M H₂SO₄. Las cantidades utilizadas de estos compuestos son 420 g de H₂O, 170 g de VOSO₄ y 4,9 g de H₂SO₄. El residuo generado de los electrodos utilizados se puede estimar en el total de electrodos utilizados (10 de 2 mm y 10 de 5mm) más un 20% adicional para la realización de diferentes medidas o por sustitución. Por lo tanto, el residuo generado se estima de la siguiente manera, siendo “P” el peso de éste, “n” el número de electrodos y “p” el porcentaje adicional utilizado.

$$R_{electrolito} = 420 + 170 + 4,9 = 594,9 \text{ g} \quad (21)$$

$$R_{electrodos} = (P_{2mm} + P_{5mm}) \cdot n \cdot p = (0,0745 + 0,1825) \cdot 10 \cdot 1,2 = 3,09 \text{ g} \quad (22)$$

$$R_{totales} = R_{electrolito} + R_{electrodos} = 597,99 \cong 598 \text{ g de residuos} \quad (23)$$

7. Análisis Económico del proyecto

En este apartado tiene el objetivo de detallar los costes asociados a la elaboración del proyecto y de los medios utilizados en éste. Estos costes se pueden clasificar en función de la naturaleza de éstos, que pueden ser costes por mano de obra, de materiales, maquinaria y energéticos.

En los costes por mano de obra se tienen en cuenta las horas dedicadas por el autor del proyecto, que se supondrá un coste similar al de un ingeniero junior, el asociado al tutor y al director del proyecto, que serán contabilizados como ingenieros senior, y el asociado al técnico especializado en las sesiones de caracterización de materiales. Los precios descritos incluyen los costes asociados a la S.S. y son aproximados. Las horas de formación del autor del proyecto también están incluidas en las horas del técnico operativo.

Tabla 3: Costes asociados al personal del proyecto.

Concepto	Precio por hora (€/h)	Cantidad horas (h)	Precio total (€)
Ingeniero junior	20	600	12.000
Ingeniero senior	30	100	3.000
Técnico operativo	25	45	1.125
		TOTAL	16.125,00

Los costes asociados a los materiales utilizados en el proyecto corresponden a todos aquellos componentes que se han necesitado para la elaboración del proyecto, excepto la maquinaria específica del laboratorio, la cual se determinará más adelante. Algunos componentes pueden ser utilizados durante más tiempo del que han sido utilizados, por lo tanto, se hará un promedio entre las horas utilizadas y la vida útil del producto para estimar el coste del producto asociado al proyecto. La mayoría de los precios de los reactantes del electrolito y del electrodo han sido obtenidos de la página oficial de Sigma Aldrich (29) y Fuel Cell Store (30). Los precios de los aparatos utilizados en el laboratorio han sido facilitados por el personal de IREC, donde están incluidos los costes de mantenimiento.

Tabla 4: Costes asociados al material utilizado en el proyecto.

Concepto	Coste total (€)	Horas utilizadas/Vida útil	Precio total (€)
Ordenador portátil	1.800	0,15	270
Impresión + CD	47,35	1	47,35
Electrodos	56,50	1	56,50
Electrolito	341,29	1	341,29
Membrana	61,60	1	61,60
Celda de 3 electrodos	441,15	0,25	110,30
Celda completa	57,85	0,25	14,46
Bomba	1200	0,1	120
Potenciostato (2 canales)	12.000	0,1	1.200
Horno tubular (tubos i gases)	350	0,25	87,5
Hidrotermal	8.113	0,1	811,3
		TOTAL	3.120,00

Los costes asociados a maquinaria específica de laboratorio han sido obtenidos en la página oficial de la Universidad Politécnica de Cataluña (31) y de la Universidad de Barcelona (32), los cuales están en función del número de horas utilizadas. El coste de esta maquinaria específica no incluye el coste asociado al técnico operativo, el cual está incluido en el apartado de personal. El precio de la tarifa escogido es el de tarifa interna UPC y UB, puesto que este proyecto está realizado en dicha universidad en colaboración con IREC, que tiene convenio cooperativo con la UB. Las horas de formación del autor del proyecto también están incluidas y el coste asociado al mantenimiento y al consumo de energía de la maquinaria ya está incluido en dichas tarifas. El precio mostrado del SEM+EDX se ha obtenido haciendo la media de la tarifa interna de la sesión de SEM de la UPC y la sesión de EDX de la UB.

Tabla 5: Costes asociados a la maquinaria específica utilizada en el proyecto.

Concepto	Precio por hora (€/h)	Cantidad horas (h)	Precio total (€)
SEM+EDX	64,12	30	1.923,60
XRD	36,41	10	364,41
UV-VIS	4,85	5	24,25
		TOTAL	2.312,26

Los costes energéticos asociados a este proyecto son aquellos derivados de la energía necesaria para su desarrollo. Estos costes pueden ser los consumidos por los aparatos de medida, por el ordenador y por el transporte utilizado. Los costes unitarios han sido obtenidos en las referencias (33-35).

Tabla 6: Costes asociados a la energía utilizada en el proyecto.

Concepto	Coste unitario	Consumo	Precio total (€)
Portátil	0,15 (€/kWh)	75,6 (kWh)	11,16
Transporte privado	1,14 (€/l)	51,45 (l)	58,50
Transporte público	0,88 (€/trayecto)	170 (trayectos)	148,75
Potenciostato	0,15 (€/kWh)	264,6 (kWh)	39,07
Bomba	0,15 (€/kWh)	44,1 (kWh)	6,51
Horno tubular	0,15 (€/kWh)	105 (kWh)	15,51
Hidrotermal	0,15 (€/kWh)	30 (kWh)	4,43
		TOTAL	283,93

Por lo tanto, si se realiza la suma de todos los costes del proyecto, el coste aproximado de éste se muestra a continuación. Tal y como se ha mostrado, el coste más significativo corresponde al del personal que trabaja en el proyecto y el menos significativo es el asociado al coste de la energía utilizada en éste.

$$C_{total} = C_{personal} + C_{material} + C_{maquinaria} + C_{energia} = 21.841,19€ \quad (24)$$

Conclusiones

Una vez analizados los resultados, el impacto ambiental y el análisis económico del proyecto, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

Las baterías de flujo de vanadio-redox se presentan como un sistema de almacenamiento energético prometedor, ya sea por su alta eficiencia, por su bajo tiempo de respuesta, por su larga vida útil o por su casi nula autodescarga. Sin embargo, estos sistemas de almacenamiento presentan varios inconvenientes que han provocado que estas no se hayan comercializado de manera extendida en el sector, como su baja densidad de potencia y energía y el alto coste que presentan alguno de sus componentes. Por estos motivos el objetivo de este proyecto es optimizar este tipo de baterías para que estas puedan ser un sistema de almacenamiento energético óptimo en un futuro cercano.

Uno de los componentes que más influyen en el comportamiento de la batería estudiada es el electrodo, ya que en su superficie es dónde se producen las reacciones de reducción y oxidación. Se han estudiado cinco tipos de electrodos diferentes de dos grosores distintos, los cuales han sido tratados con el objetivo de mejorar su área superficial y su comportamiento electroquímico. El estudio se ha centrado en determinar la estructura interna de los electrodos, su comportamiento electroquímico y su comportamiento de en celda completa. Una vez realizadas estas medidas, los electrodos que han presentado mejor comportamiento de cada grosor, han sido comparados y se ha realizado un test de estabilidad sobre el que mejor densidad de potencia ha presentado, ya que este parámetro es uno de los principales inconvenientes que presenta este tipo de baterías. El electrodo que mejor comportamiento ha presentado a lo largo del proyecto ha sido el TE-2mm, que a pesar de que no tuviera la mejor eficiencia de todos, ha sido el que ha presentado mejor densidad de potencia.

El impacto ambiental que se ha producido durante la elaboración del proyecto ha estimado un total de 409,4 kg de emisiones de CO₂. Esta cantidad de emisiones es descomunal, aunque se podría haber reducido si el autor del proyecto hubiese venido todos los días en transporte público, y no sólo el 80% de éstos. El análisis económico del proyecto desvela que se ha invertido una cantidad de 21.841,19€ en la realización del proyecto, siendo el coste del personal el más significativo de los cuatro.

Finalmente, si se valoran objetivamente los resultados obtenidos en este proyecto se puede concluir diciendo que este tipo de almacenamiento no está listo para competir directamente con el resto, debido al alto coste de sus componentes principales, su baja densidad de energía, su baja densidad de potencia y su alta pérdida de carga a medida que se cicla la batería. Si se sigue investigando en estos aspectos y se consigue resolver los principales inconvenientes, este tipo de baterías serán un tipo de almacenamiento energético muy prometedor y se posicionará como principal candidato en el sector del almacenamiento energético en un futuro próximo.

Bibliografía

1. Morante, J.R. El almacenamiento de electricidad. 2014. ISBN 9788469598979.
2. Energía y Sociedad. SMARTGRIDS Redes eléctricas inteligentes. Acceso el 23 de febrero de 2018. Disponible en: <http://www.energiaysociedad.es/manenergia/4-5-smart-grids/>
3. IEC. Electrical Energy Storage - White Paper. A: *International Electrotechnical Commission*. 2011, p. 1-78. ISSN 09644733. DOI 10.1002/bse.3280020501.
4. Chile, U.P.C. de. Tecnologías de almacenamiento de energía en Chile. Acceso el 24 de marzo de 2018. Disponible en: http://hrudnick.sitios.ing.uc.cl/alumno12/almacena/Costos_y_Beneficios.html
5. DPTO. INTEGRACIÓN EN RED DE EERR i MICRORRED ATENEA. Baterías De Flujo. Acceso el 14 de abril de 2018. Disponible en: <http://www.cener.com/documentacion/microrred-ficha-407.pdf>
6. Skyllas-Kazacos, M., et al. "New All-Vanadium Redox Flow Cell." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 133, no. 5, May 1986, p. 1057, DOI:10.1149/1.2108706.
7. Kosek Group, "Vanadium Redox Flow Battery" – Acceso el 16 de abril de 2018. Disponible en: <http://www.kosekgroup.cz/equipment/vanadium-redox-flow-battery/>
8. Álvaro Angel, A.-A. i Rosa Liliana, T.-C. Sistema multipotenciostato basado en instrumentación virtual. A: *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. Elsevier, 2014, Vol. 15, núm. 3, p. 321-337. ISSN 14057743. DOI 10.1016/S1405-7743(14)70344-0.
9. Estevez, L. et al. Tunable Oxygen Functional Groups as Electrocatalysts on Graphite Felt Surfaces for All-Vanadium Flow Batteries. A: *ChemSusChem*. 2016, Vol. 9, núm. 12, p. 1455-1461. ISSN 1864564X. DOI 10.1002/cssc.201600198.
10. Kim, K.J. et al. The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. A: *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier B.V., 2011, Vol. 131, núm. 1-2, p. 547-553. ISSN 02540584. DOI 10.1016/j.matchemphys.2011.10.022.
11. Nibel, O. et al. Performance of Different Carbon Electrode Materials: Insights into Stability and Degradation under Real Vanadium Redox Flow Battery Operating Conditions. A: *Journal of The Electrochemical Society* 2017, Vol. 164, núm. 7, p. A1608-A1615. ISSN 0013-4651. DOI 10.1149/2.1081707jes.

12. Vázquez-Galván, J. et al. Hydrogen-Treated Rutile TiO₂ Shell in Graphite-Core Structure as a Negative Electrode for High-Performance Vanadium Redox Flow Batteries. A: *ChemSusChem*. 2017, Vol. 10, núm. 9, p. 2089-2098. ISSN 1864564X. DOI 10.1002/cssc.201700017.
13. Tseng, T.-M. et al. Carbon Felt Coated with Titanium Dioxide/Carbon Black Composite as Negative Electrode for Vanadium Redox Flow Battery. A: *Journal of the Electrochemical Society* 2014, Vol. 161, núm. 6, p. A1132-A1138. ISSN 0013-4651. DOI 10.1149/2.102406jes.
14. Liu, Y. et al. Holey-engineered electrodes for advanced vanadium flow batteries. A: *Nano Energy* Elsevier Ltd, 2018, Vol. 43, núm. October 2017, p. 55-62. ISSN 22112855. DOI 10.1016/j.nanoen.2017.11.012.
15. Elgrishi, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. A: *Journal of Chemical Education* American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc., 2018, Vol. 95, núm. 2, p. 197-206. ISSN 0021-9584. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
16. Lv, Y. et al. Enhanced electrochemical activity of carbon felt for V²⁺/V³⁺ redox reaction via combining KOH-etched pretreatment with uniform deposition of Bi nanoparticles. A: *Electrochimica Acta* Elsevier Ltd, 2017, Vol. 253, p. 78-84. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2017.09.005.
17. Yang, X. et al. The catalytic effect of bismuth for VO₂⁺/VO₂ and V³⁺/V²⁺ redox couples in vanadium flow batteries. A: *Journal of Energy Chemistry* Elsevier B.V., 2017, Vol. 26, núm. 1, p. 1-7. ISSN 20954956. DOI 10.1016/j.jechem.2016.09.007.
18. Suárez, D.J. et al. Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery. A: *ChemSusChem*. 2014, Vol. 7, núm. 3, p. 914-918. ISSN 1864564X. DOI 10.1002/cssc.201301045.
19. Li, B. et al. Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery. A: *Nano Letters*. 2013, Vol. 13, núm. 3, p. 1330-1335. ISSN 15306984. DOI 10.1021/nl400223v.
20. Kim, K.J. et al. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. A: *Journal of Materials Chemistry A* The Royal Society of Chemistry, 2015, Vol. 3, núm. 33, p. 16913-16933. ISSN 2050-7488. DOI 10.1039

21. Gao, X. et al. Spectroscopic Study of Vanadium Electrolytes in Vanadium Redox Flow Battery (VRFB). A: *ECS Transactions* the Electrochemical Society, 2013, Vol. 45, núm. 26, p. 25-36. ISSN 1938-6737. DOI 10.1149/04526.0025ecst.
22. Petchsingh, C. et al. Spectroscopic Measurement of State of Charge in Vanadium Flow Batteries with an Analytical Model of V^{IV} - V^{V} Absorbance. A: *Journal of The Electrochemical Society* The Electrochemical Society, 2016, Vol. 163, núm. 1, p. A5068-A5083. ISSN 0013-4651. DOI 10.1149/2.0091601jes.
23. Buckley, N., Gao, X. i Lynch, R. Vanadium Redox Flow Battery: Optical, State-of-Charge Sensor. Acceso el 23 de abril de 2018. Disponible en: <https://montanamarketing.ie/wp-content/uploads/2013/05/In-situ-SoC-and-Concentration-Measurement.pdf>
24. Choi, N.H., Kwon, S. -k. i Kim, H. Analysis of the Oxidation of the V(II) by Dissolved Oxygen Using UV-Visible Spectrophotometry in a Vanadium Redox Flow Battery. A: *Journal of the Electrochemical Society*. The Electrochemical Society, 2013, Vol. 160, núm. 6, p. A973-A979. ISSN 0013-4651. DOI 10.1149/2.145306jes.
25. Sakurai, K. i Mishawka, M. X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile. A: *Analytical Chemistry* American Chemical Society, 2010, Vol. 82, núm. 9, p. 3519-3522. ISSN 0003-2700. DOI 10.1021/ac9024126.
26. AC, C. Golf 1.9 TDI 90 CV 2002 Emisiones de CO₂. Acceso el 15 de mayo de 2018. Disponible en: <http://carerac.com/emisiones/volkswagen/golf.html>
27. Ecoembes. Emisiones de CO₂ del sector del transporte Acceso el 21 de mayo de 2018. Disponible en: <https://www.ecoembes.com/es/planeta-recicla/blog/que-emite-menos-co2-el-coche-el-tren-o-el-avion>.
28. Catalunya, G. de. Emissions per kWh segons el mix energètic espanyol de 2017. Acceso el 25 de mayo de 2018. Disponible en: http://canvclimatic.gencat.cat/es/reduex_emissions/com-calculer-emissions-de-geh/factors_demissio_associats_a_lenergia/.
29. Sigma Aldrich. Catálogo de reactantes químicos. Acceso el 15 de mayo de 2018. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=H2O&interface=All&N=0&mode=matchpartialmax&lang=es®ion=ES&focus=product>
30. Store, F.C. Carbon Felts types. Acceso el 15 de mayo de 2018. Disponible en: <http://www.fuelcellstore.com/avcarb-c100-soft-carbon-felt>.

31. Universitat Politècnica de Catalunya. Tarifas de sesiones experimentales de la UPC. Acceso el 27 de mayo de 2018. Disponible en: https://multiscale.upc.edu/es/infraestructura-1/servicios-y-tarifas/tarifas_es.pdf.
32. TARIFES UB 2017. Acceso el 27 de mayo de 2018. Disponible en: [http://www.ub.edu/finances/tarifas/tarifas 2018/tarifas 2018 26042018 complet.pdf.felt](http://www.ub.edu/finances/tarifas/tarifas%202018/tarifas_2018_26042018_complet.pdf.felt).
33. Luz, T. gas. Tarifas electricidad España. Acceso el 29 de mayo de 2018. Disponible en: <https://tarifasgasluz.com/faq/precio-kwh>.
34. Macro, D. Precio Diésel España 2018. Acceso el 27 de mayo de 2018. Disponible en: <https://www.datosmacro.com/energia/precios-gasolina-diesel-calefaccion/espana>.
35. Jove, C. Tarifa Joven Transporte público. Acceso el 27 de mayo de 2018. Disponible en: <https://www.tmb.cat/es/barcelona/tarifas-metro-bus-abonos/t-jove>.

Anexo A: Resultados obtenidos para cada tipo de electrodo

A1. Voltametrías Cíclicas

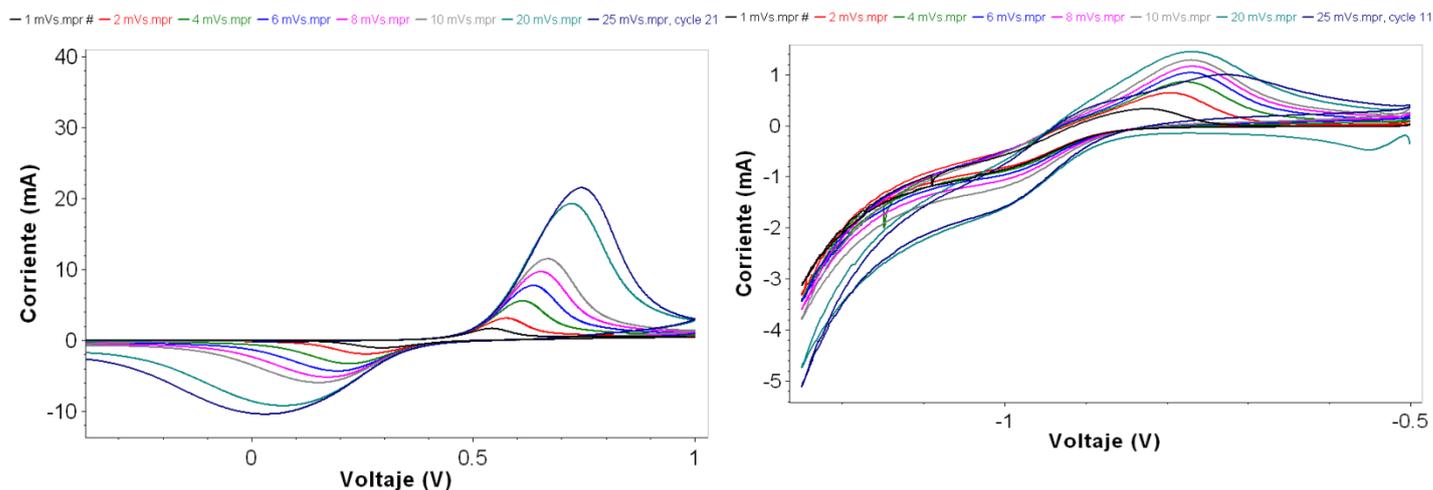


Figura 37: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo STE-2mm.

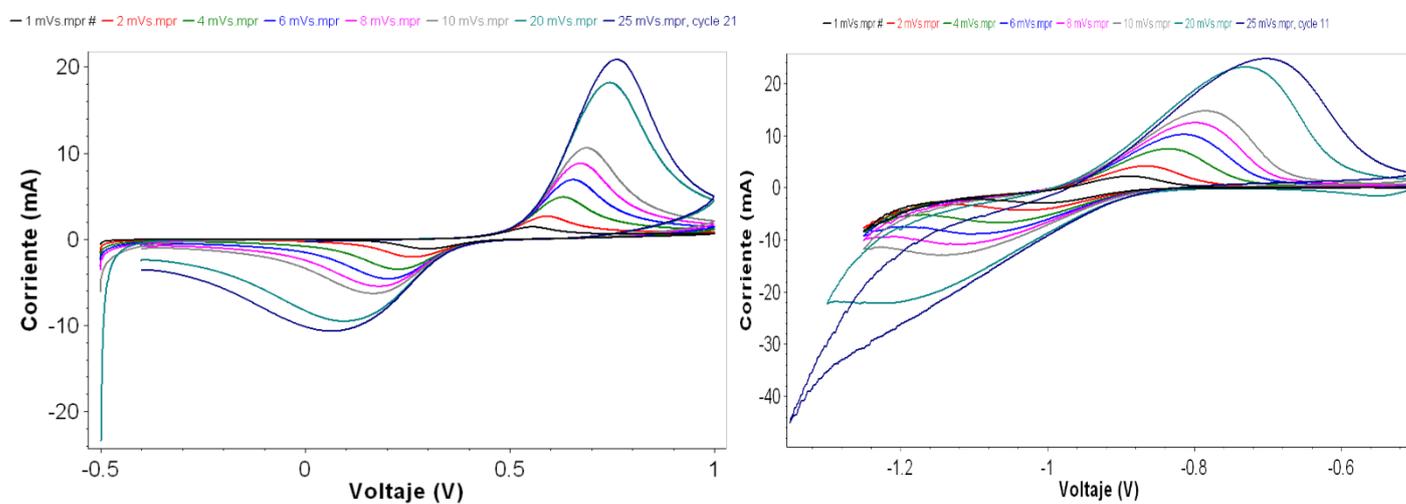


Figura 38: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo POE-2mm.

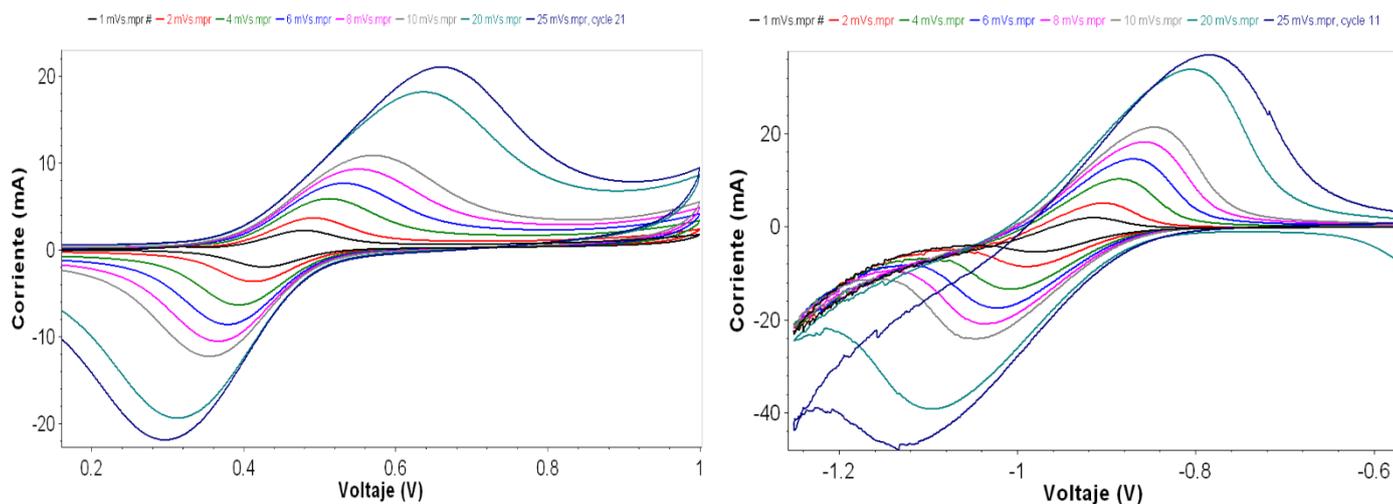


Figura 39: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo TE-2mm.

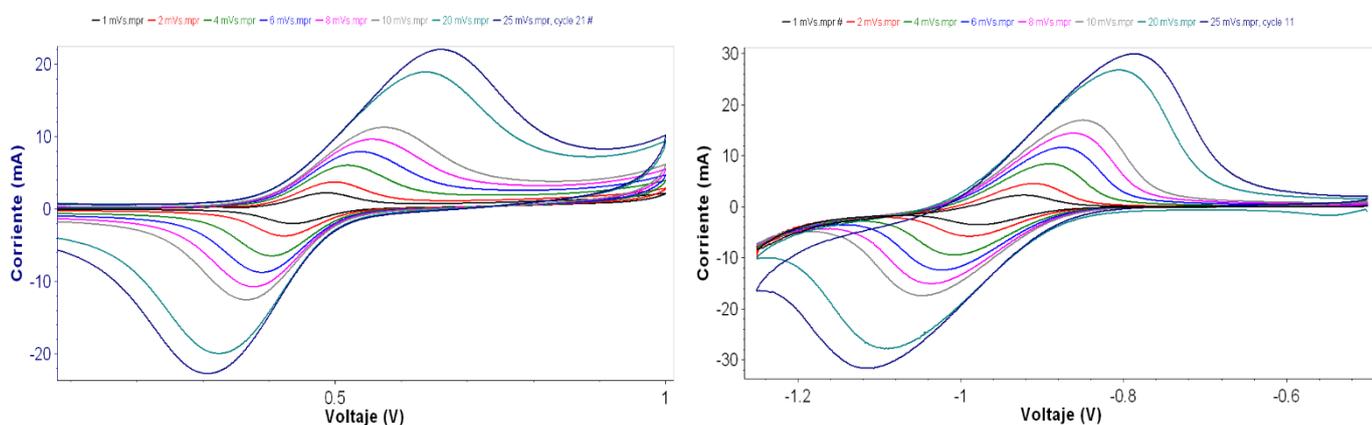


Figura 40: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo TIE-2mm.

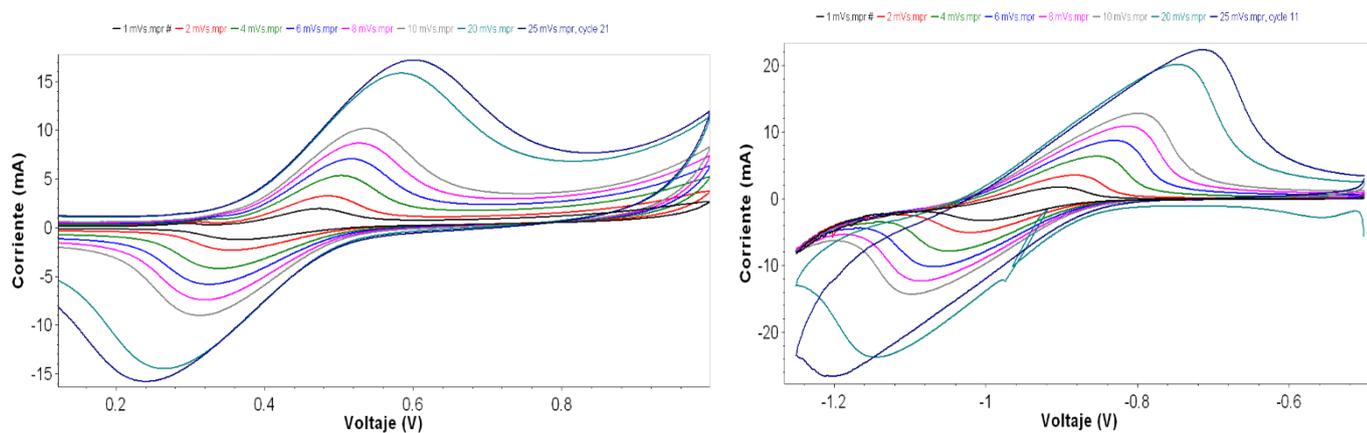


Figura 41: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo FEE-2mm.

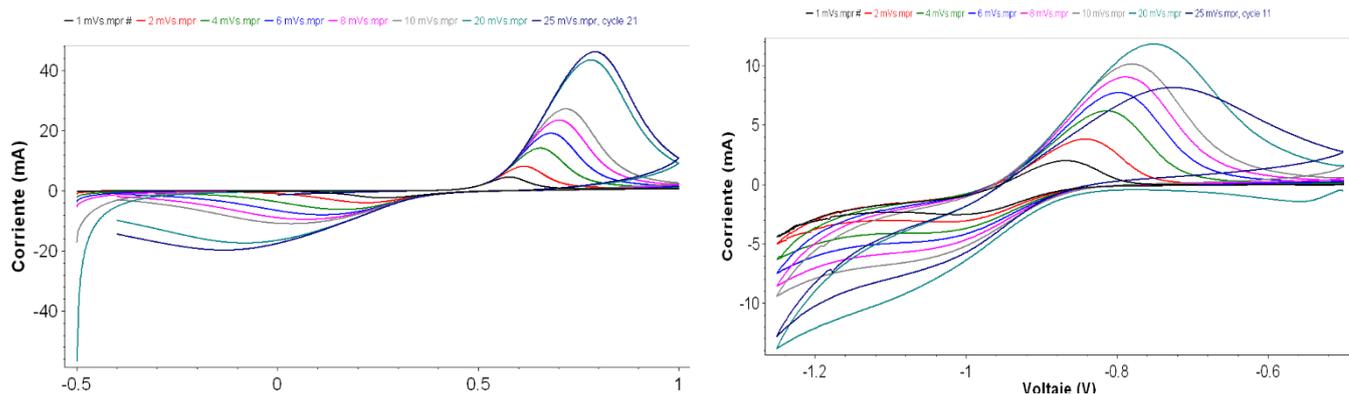


Figura 42: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo STE-5mm.

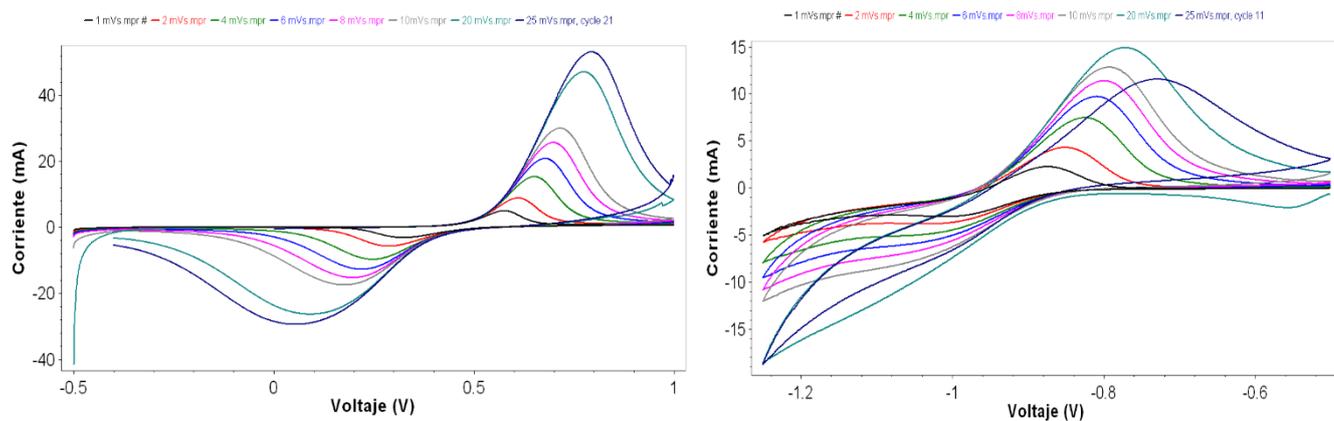


Figura 43: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo POE-5mm.

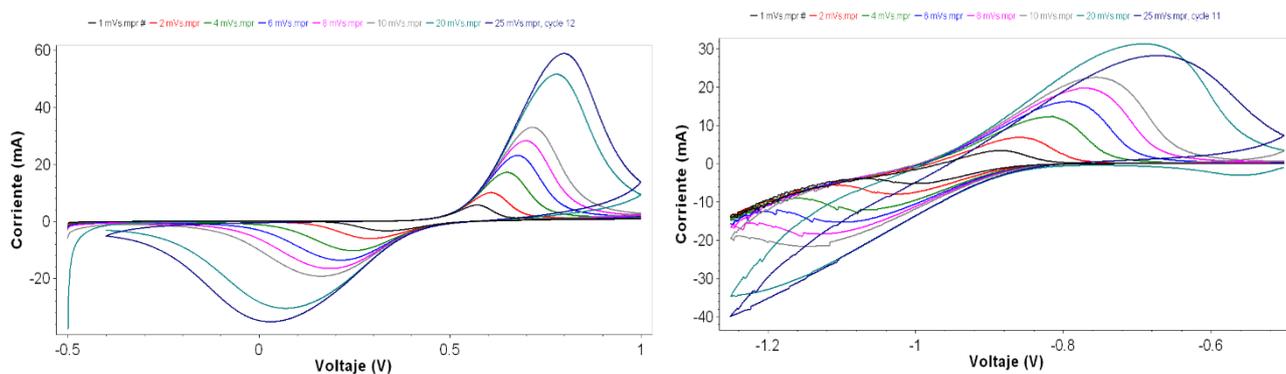


Figura 44: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo TE-5 mm.

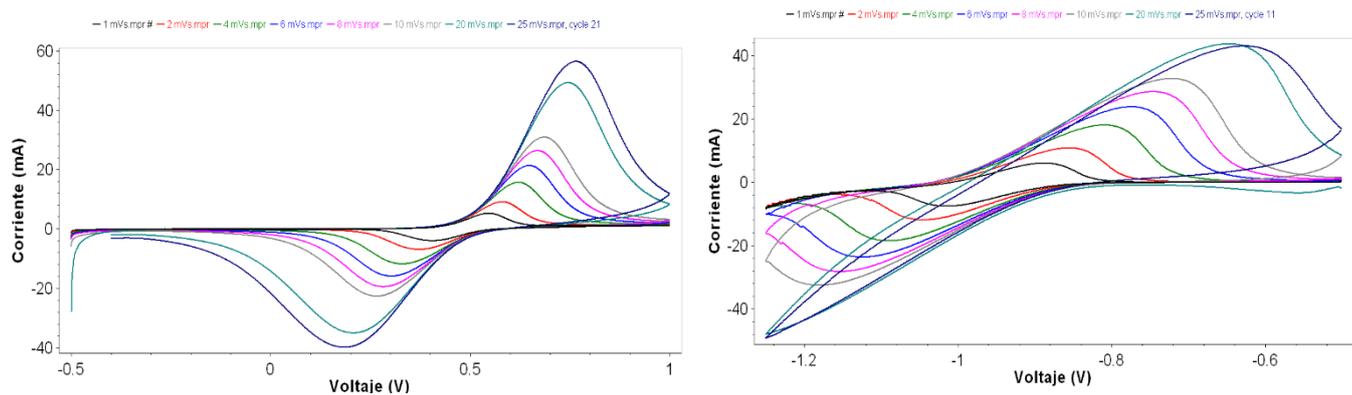


Figura 45: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo TIE-5mm.

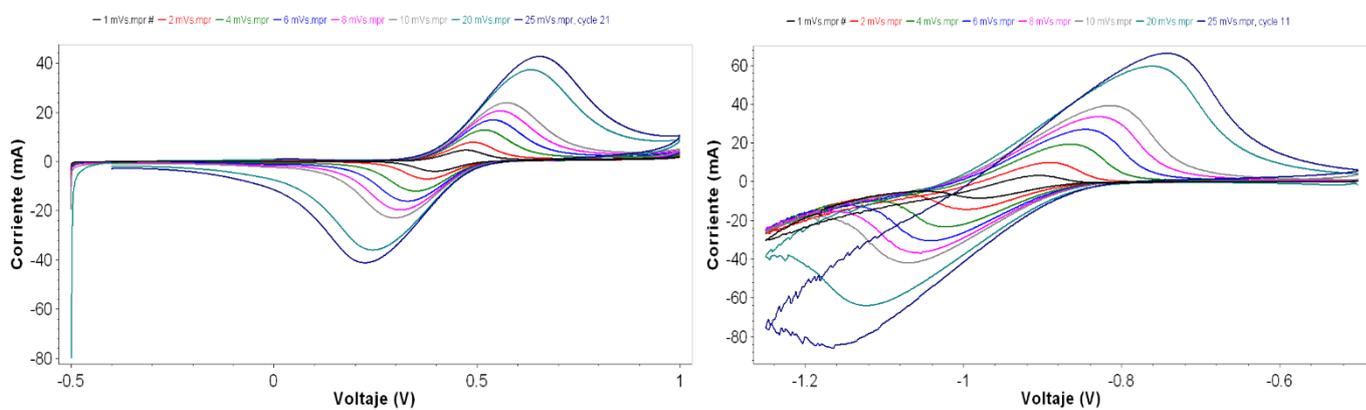


Figura 46: Voltametrías cíclicas del cátodo y ánodo del electrodo FEE-5mm.

A2. Curvas de difusión

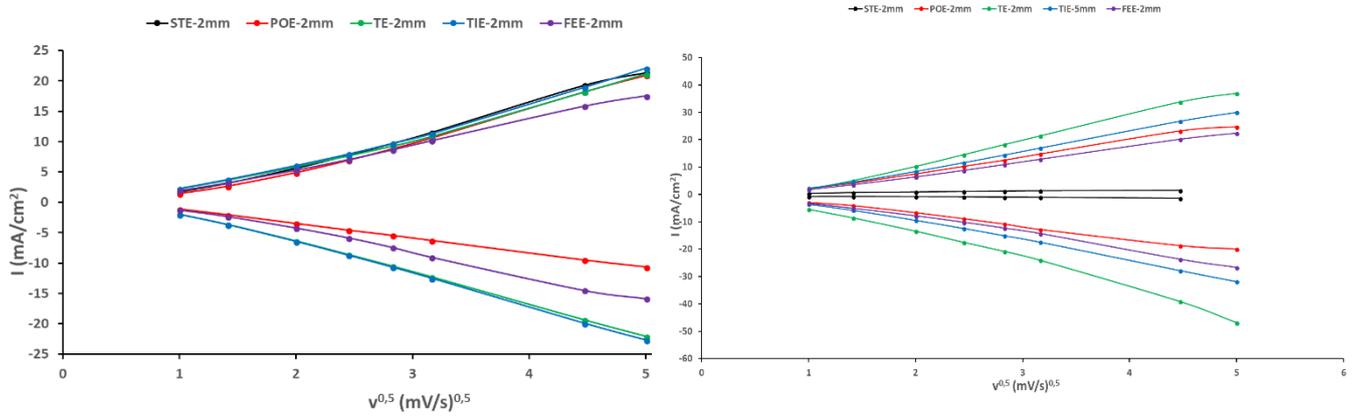


Figura 47: Curvas de difusión de los cátodos y ánodos de los electrodos de 2 mm.

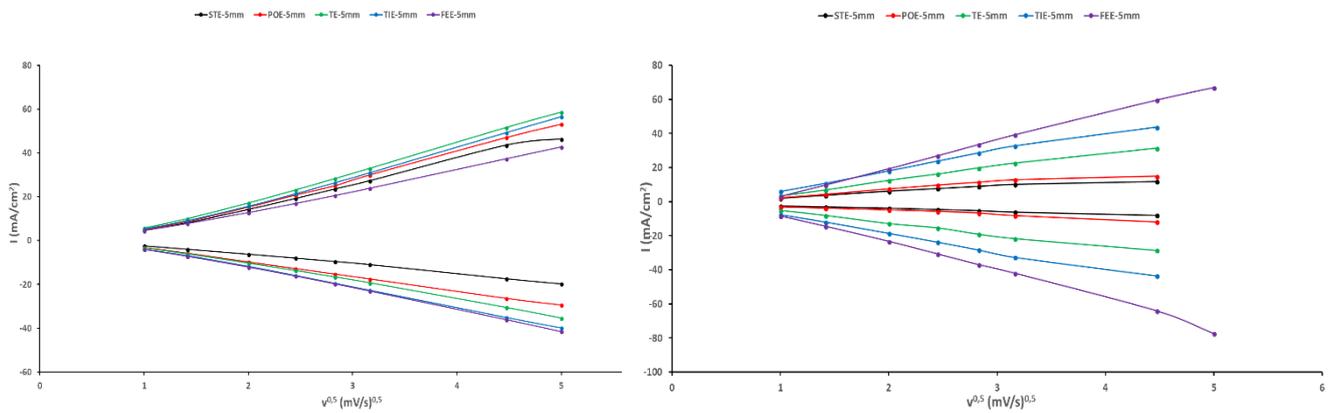


Figura 48: Curvas de difusión de los cátodos y ánodos de los electrodos de 5 mm.

A3. Ciclados de las baterías

A.3.1 Electrodo STE-2mm

A.3.1.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2}

A continuación, se muestra en la figura 49 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

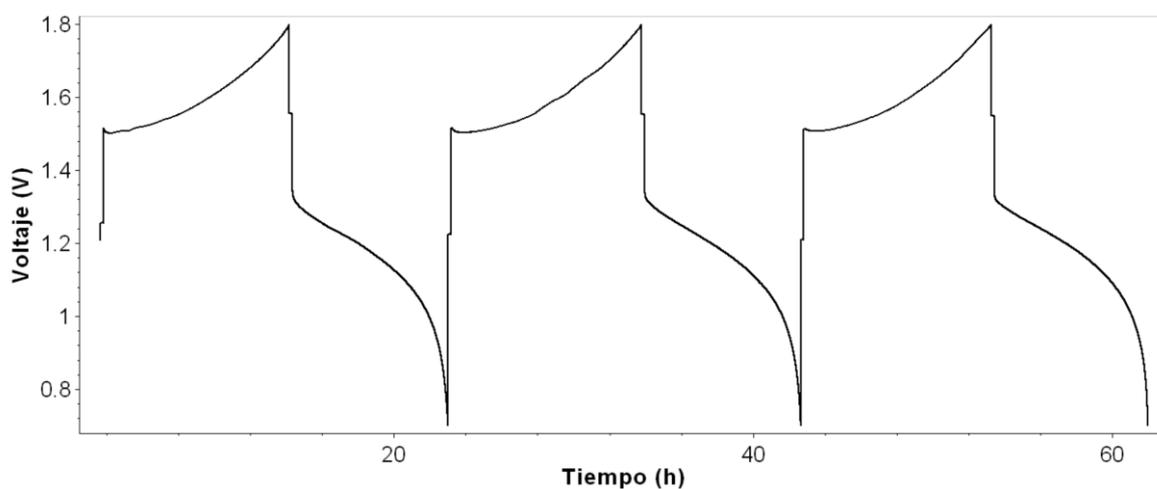


Figura 49: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,58	1,18	74,5
Segundo ciclo	1,58	1,18	74,7
Tercer ciclo	1,58	1,19	75,5

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

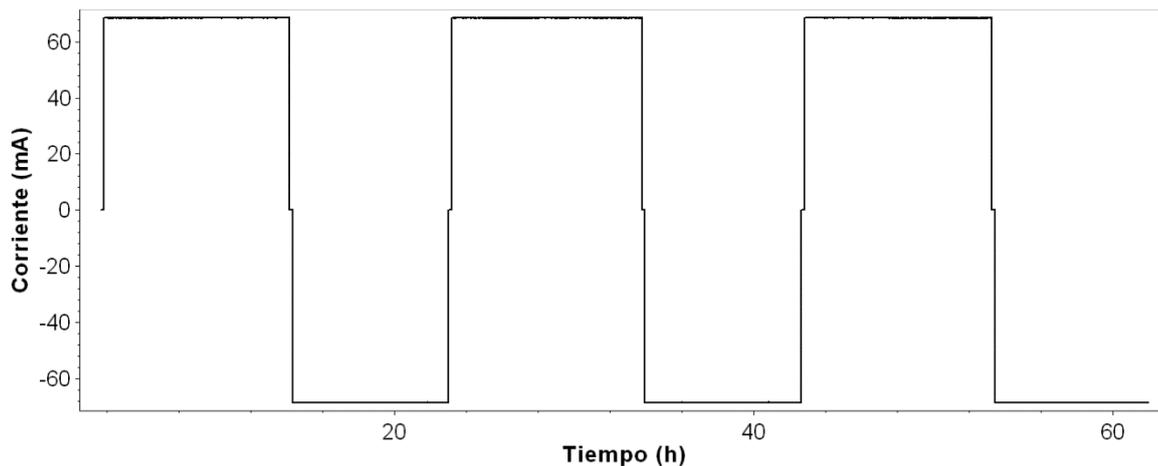


Figura 50: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor de la capacidad de almacenamiento en los procesos de carga y descarga, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	708,4	593,4	83,8
Segundo ciclo	725,2	594,9	82,0
Tercer ciclo	714,4	584,6	81,8

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 844,24 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 21 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	83,9	70,3
Segundo ciclo	85,9	70,5
Tercer ciclo	84,6	69,2

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,58	1,18	708,4	593,4	62,4
Segundo ciclo	1,58	1,18	725,2	594,9	61,3
Tercer ciclo	1,58	1,19	714,4	584,6	61,7

A.3.1.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 51 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

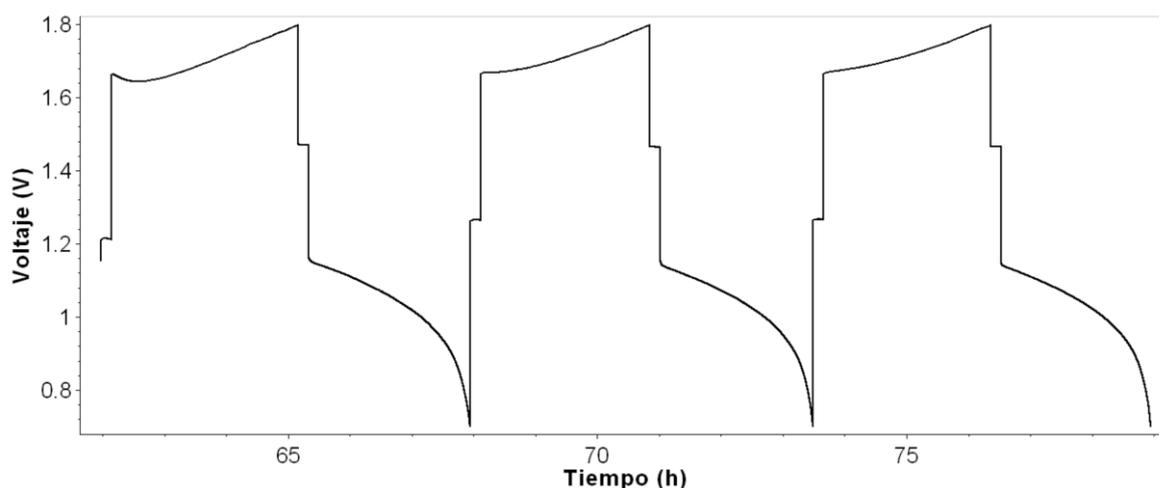


Figura 51: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,70	1,06	62,7
Segundo ciclo	1,71	1,05	61,5
Tercer ciclo	1,71	1,05	61,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

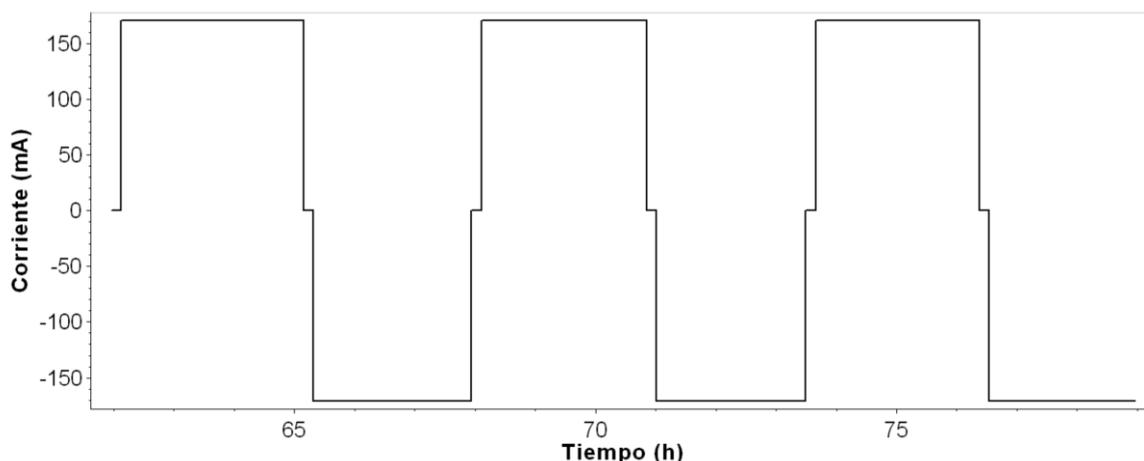


Figura 52: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor de la capacidad de almacenamiento en los procesos de carga y descarga, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	517,2	448,1	86,7
Segundo ciclo	469,1	423,0	90,2
Tercer ciclo	463,8	414,9	89,5

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $844,24 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 21 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	61,3	53,1
Segundo ciclo	55,6	50,1
Tercer ciclo	54,9	49,1

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,69	1,06	517,2	448,1	54,1
Segundo ciclo	1,71	1,05	469,1	423,0	55,4
Tercer ciclo	1,71	1,05	463,8	414,9	54,8

A.3.1.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2}

Tal y como se puede observar en las figuras 53 y 54, los electrodos sin tratar no han soportado una densidad de carga de 100 mA cm^{-2} . Uno de los objetivos que plantea el tratamiento de los Electrodos es precisamente que estos puedan admitir densidades de corriente superiores a los Electrodos sin tratamiento.

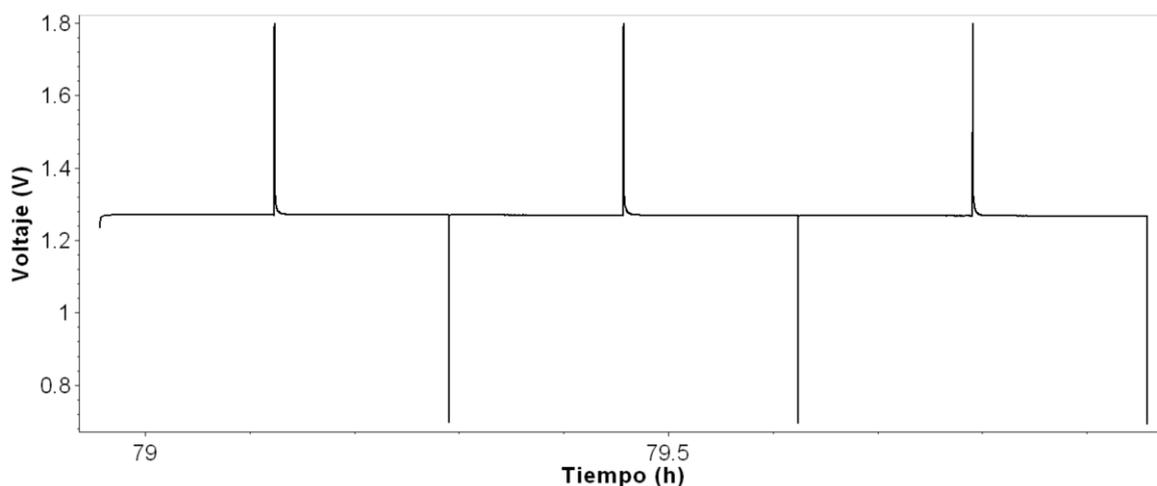


Figura 53: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

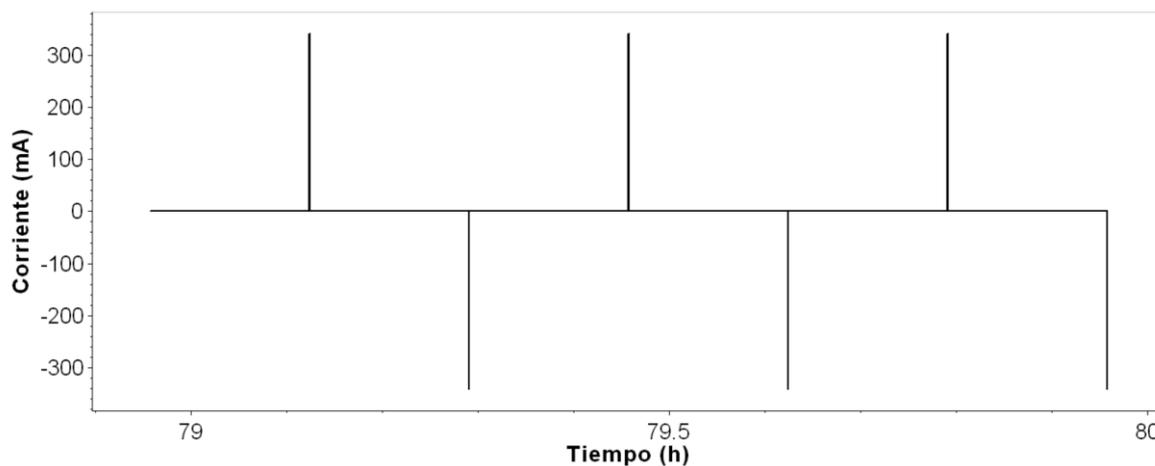


Figura 54: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm sin tratar a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.3.2 Electrodo POE-2mm

A.3.2.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm^{-2}

A continuación se muestra en la figura 55 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga y descarga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

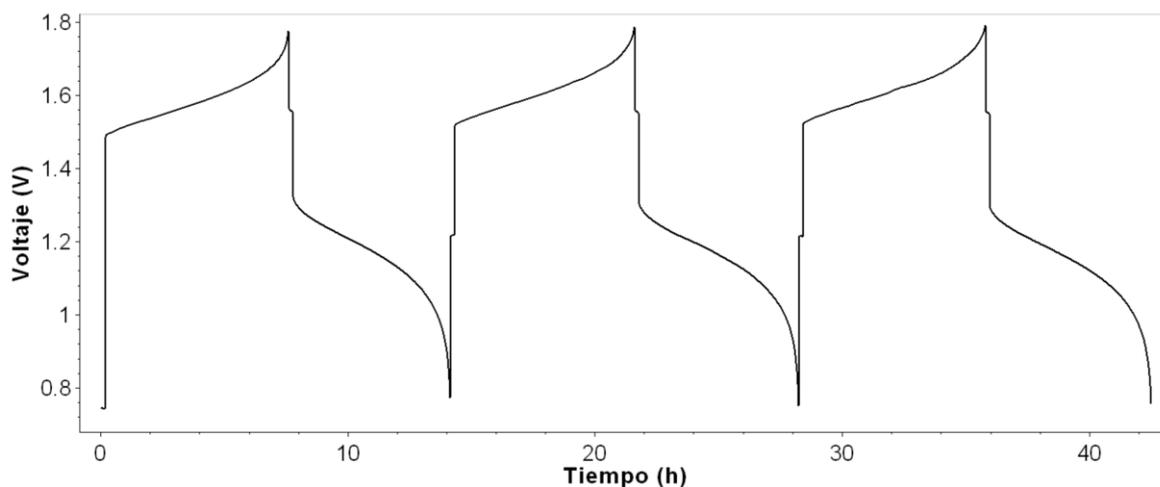


Figura 55: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,58	1,17	74,3
Segundo ciclo	1,61	1,16	72,5
Tercer ciclo	1,61	1,15	71,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

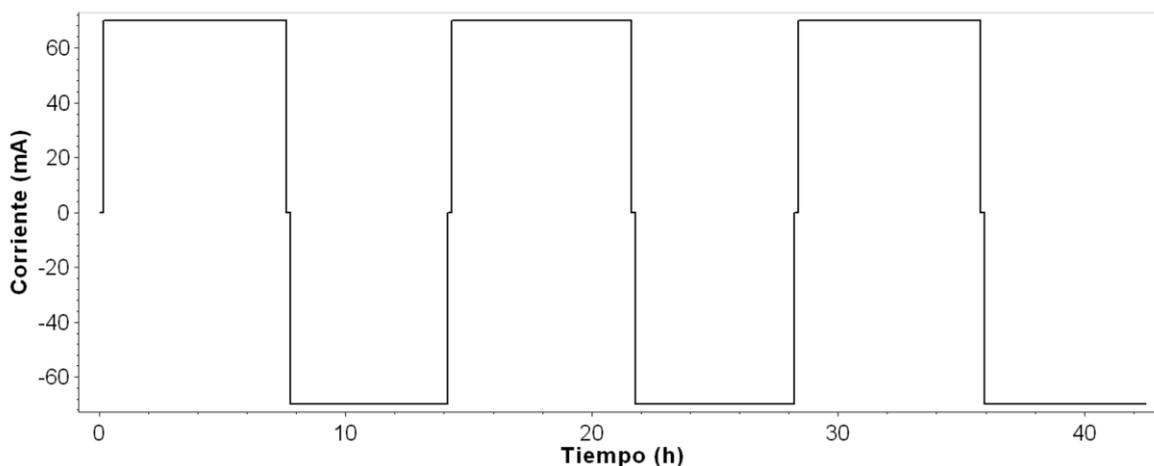


Figura 56: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor de la capacidad de almacenamiento en los procesos de carga y descarga, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	520,4	445,6	85,6
Segundo ciclo	510,7	452,2	88,5
Tercer ciclo	518,0	457,3	88,3

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 844,24 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 21 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	58,8	50,4
Segundo ciclo	57,7	51,1
Tercer ciclo	58,6	51,7

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,58	1,17	520,4	445,6	63,7
Segundo ciclo	1,61	1,16	510,7	452,2	64,2
Tercer ciclo	1,61	1,15	518,0	457,3	63,1

A.3.2.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 57 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

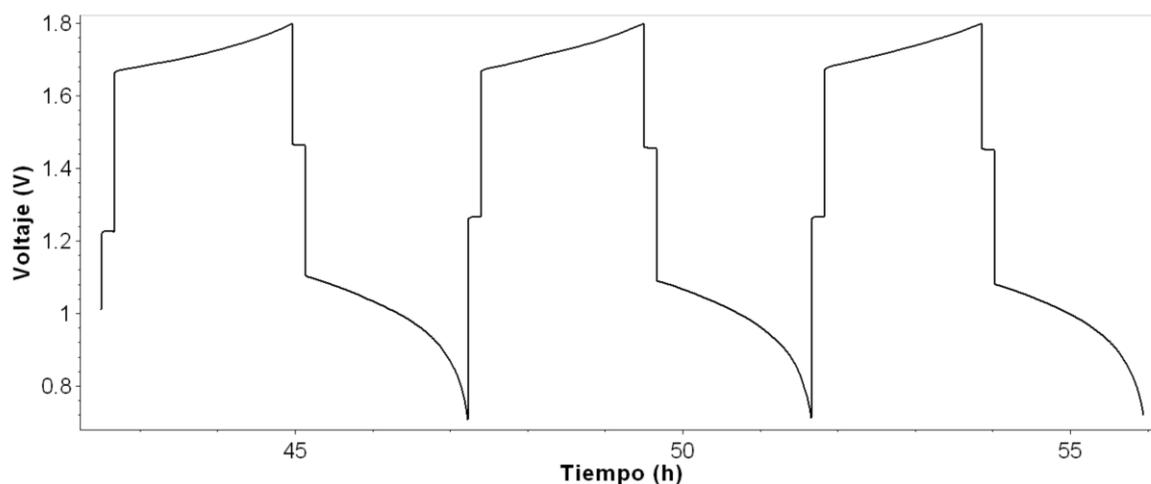


Figura 57: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,71	1,02	59,3
Segundo ciclo	1,72	1,01	58,4
Tercer ciclo	1,73	1,00	57,8

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

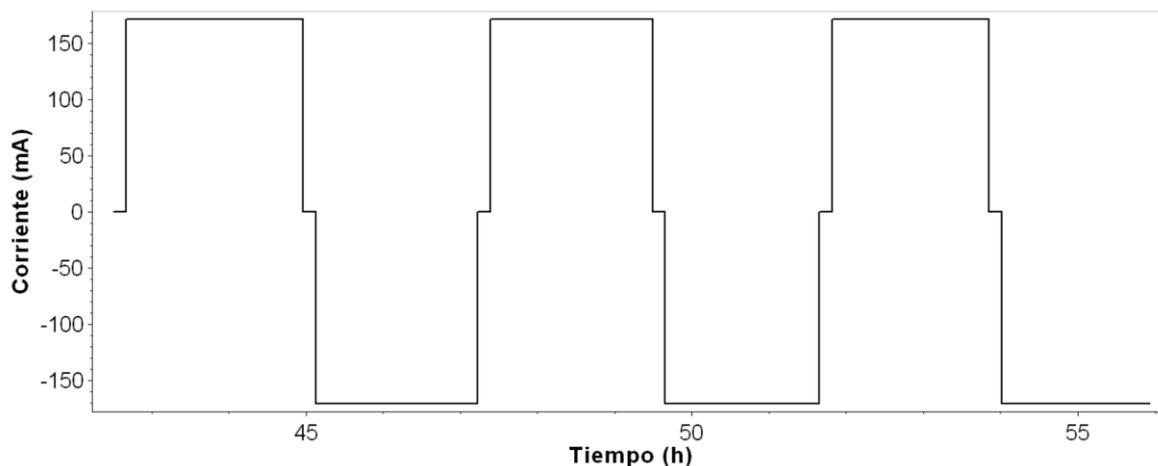


Figura 58: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor de la capacidad de almacenamiento en los procesos de carga y descarga, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	393,4	358,1	91,0
Segundo ciclo	360,1	340,5	94,6
Tercer ciclo	347,9	328,6	94,4

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $844,24 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 21 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	44,5	40,5
Segundo ciclo	40,7	38,5
Tercer ciclo	39,4	37,2

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,71	1,02	393,4	358,1	53,9
Segundo ciclo	1,72	1,01	360,1	340,5	55,2
Tercer ciclo	1,73	1,00	347,9	328,6	54,6

A.3.2.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm⁻²

Tal y como se puede observar en las figuras 59 y 60, los electrodos sin tratar no han soportado una densidad de carga de 100 mA cm⁻². Uno de los objetivos que plantea el tratamiento de los Electrodo es precisamente que estos puedan admitir densidades de corriente superiores a los Electrodo sin tratamiento.

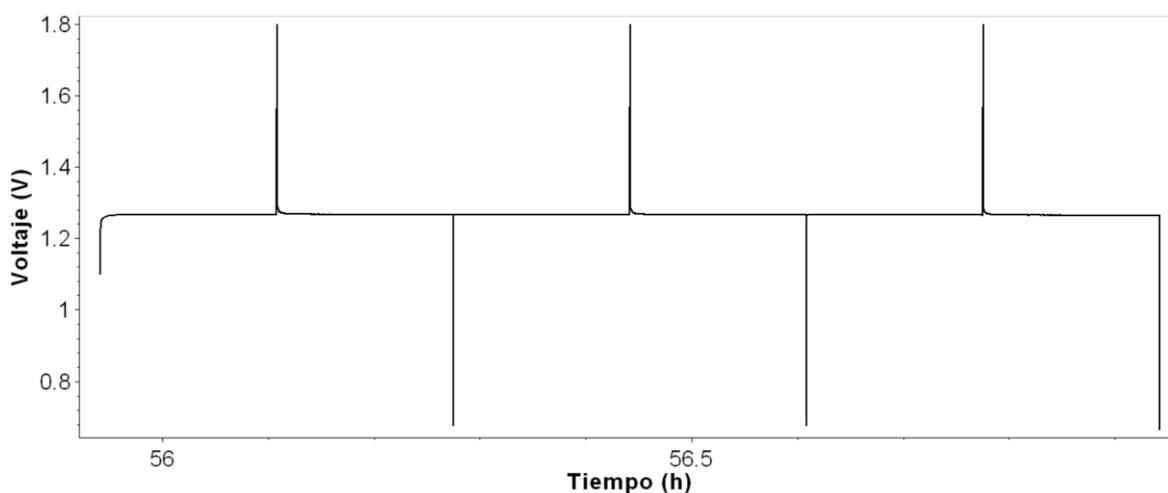


Figura 59: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 100 mA cm⁻².

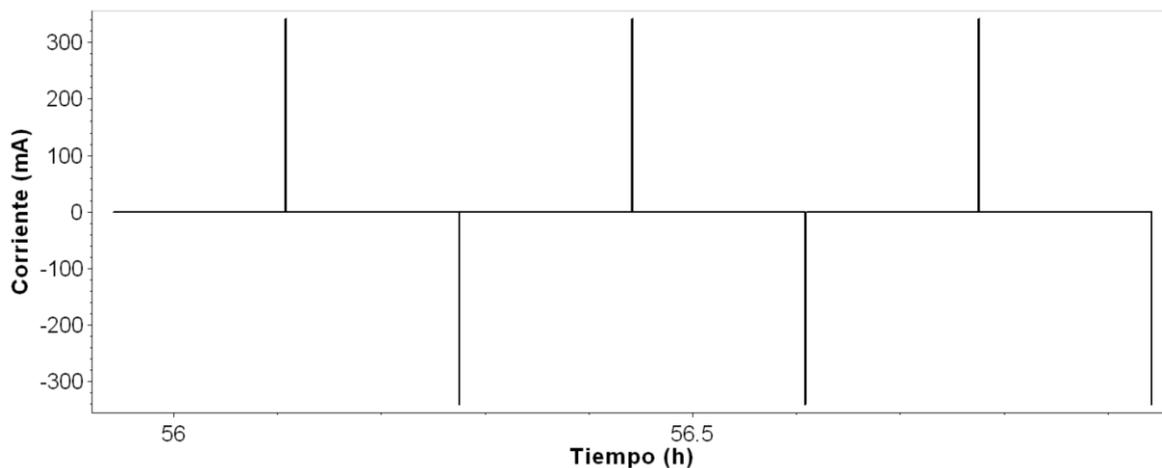


Figura 60: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado con plasma de oxígeno a una densidad de 100 mA cm⁻².

A.3.3 Electrodo TE-2mm

A.3.3.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 61 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

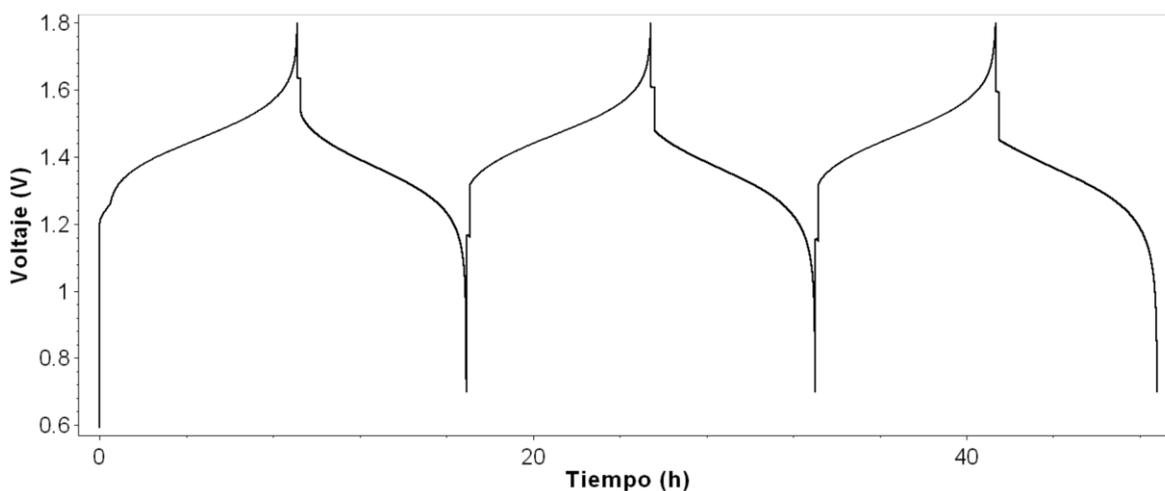


Figura 61: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,45	1,36	93,5
Segundo ciclo	1,47	1,35	91,4
Tercer ciclo	1,48	1,33	90,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

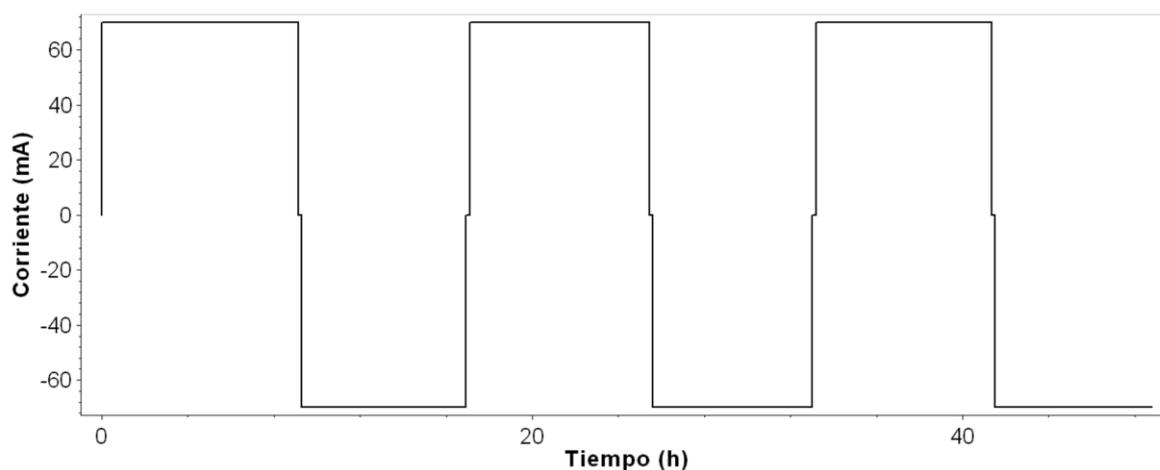


Figura 62: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	638,2	533,5	83,6
Segundo ciclo	584,4	518,5	88,7
Tercer ciclo	571,2	509,4	89,2

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $643,23 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 16 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	99,2	83,0
Segundo ciclo	90,9	80,6
Tercer ciclo	70,3	88,8

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los rendimientos mostrados, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,45	1,36	1,45	1,36	78,1
Segundo ciclo	1,47	1,35	1,47	1,35	81,1
Tercer ciclo	1,48	1,33	1,48	1,33	80,6

A.3.3.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 63 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

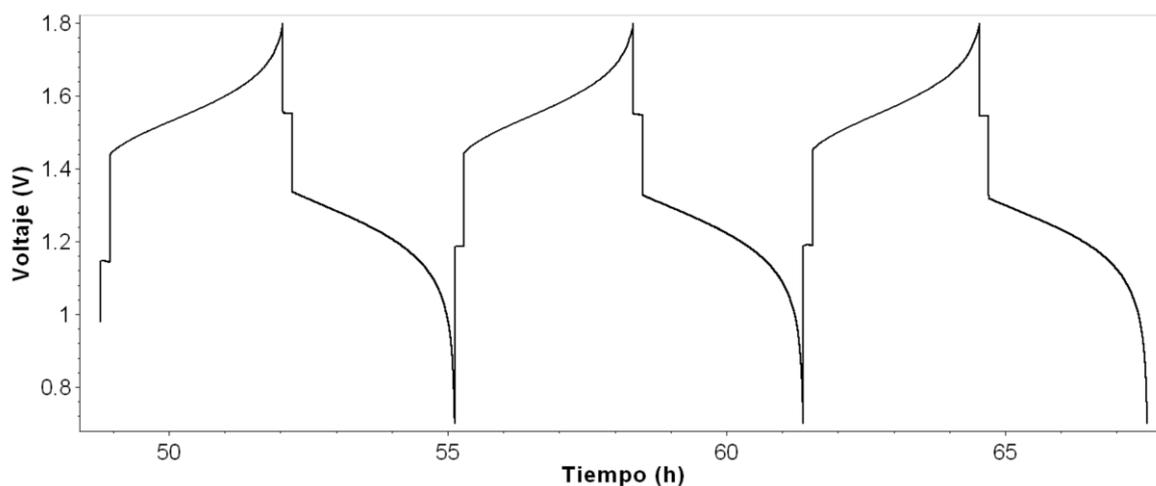


Figura 63: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,56	1,24	79,3
Segundo ciclo	1,57	1,23	78,4
Tercer ciclo	1,57	1,22	77,8

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

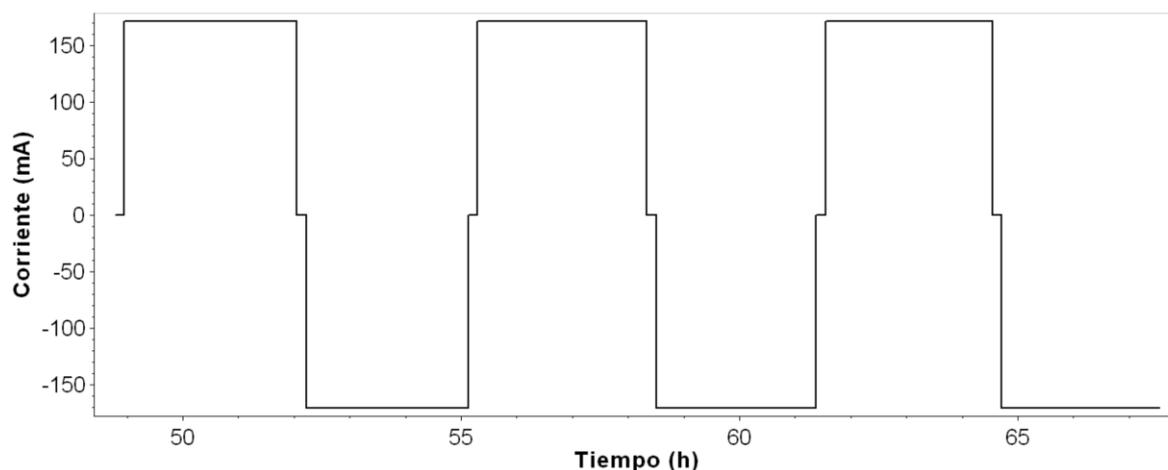


Figura 64: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

Se obtiene el rendimiento de carga para los distintos ciclos tal y como se muestra a continuación. Seguidamente se muestran los resultados obtenidos.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	531,6	497,1	93,5
Segundo ciclo	520,1	491,0	94,4
Tercer ciclo	513,0	484,7	94,5

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $643,23 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 16 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	82,6	77,3
Segundo ciclo	80,9	76,3
Tercer ciclo	79,8	75,4

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,56	1,24	531,6	497,1	74,12
Segundo ciclo	1,57	1,23	520,1	491,0	74,01
Tercer ciclo	1,57	1,22	513,0	484,7	73,50

A.3.3.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 65 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

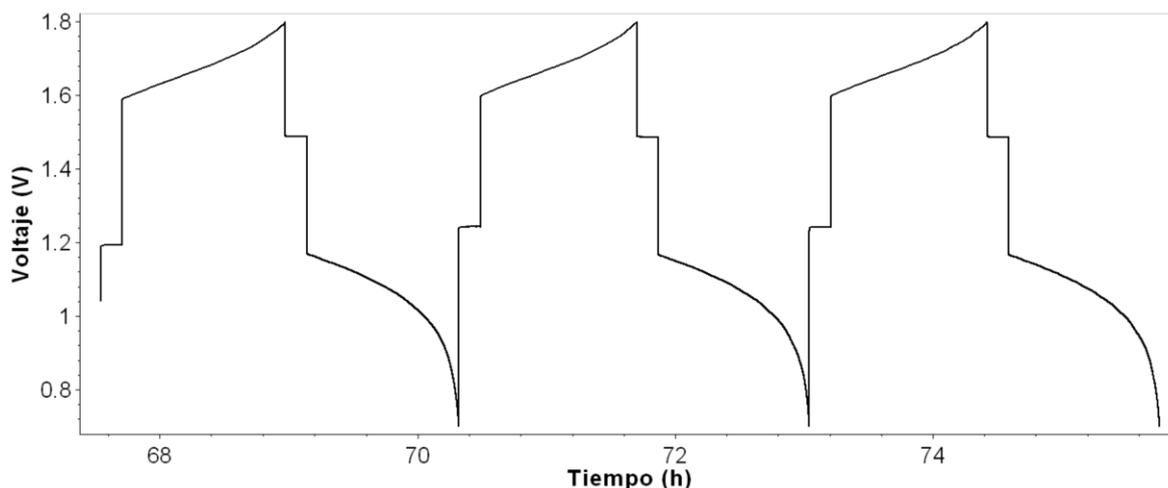


Figura 65: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,68	1,08	64,7
Segundo ciclo	1,68	1,08	64,4
Tercer ciclo	1,68	1,08	64,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

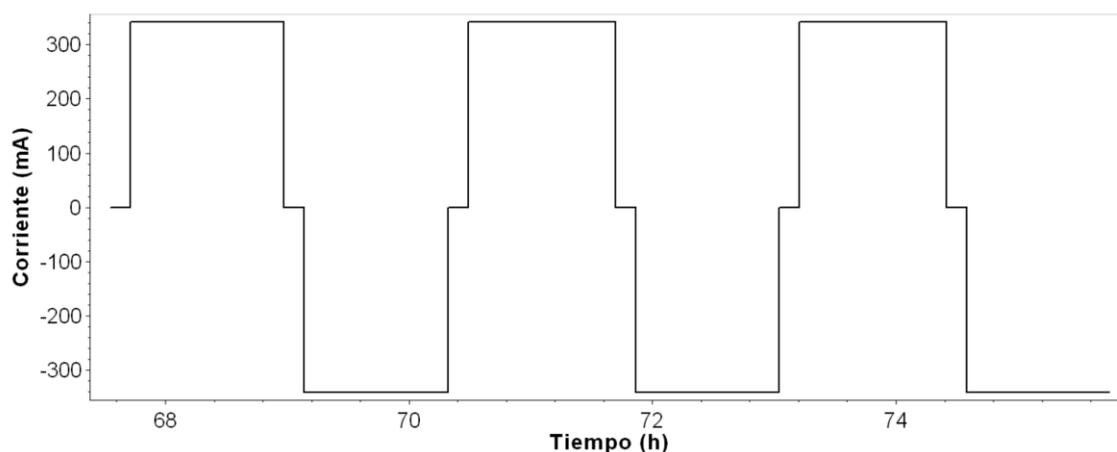


Figura 66: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm tratado térmicamente a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	432,4	403,2	93,2
Segundo ciclo	415,2	400,7	96,5
Tercer ciclo	414,8	400,0	96,4

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $643,23 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 16 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	67,2	62,7
Segundo ciclo	64,6	62,3
Tercer ciclo	64,5	62,2

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,68	1,08	432,4	403,2	60,3
Segundo ciclo	1,68	1,08	415,2	400,7	62,2
Tercer ciclo	1,68	1,08	414,8	400,0	62,0

A.3.4 Electrodo TIE-2mm

A.3.4.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 67 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

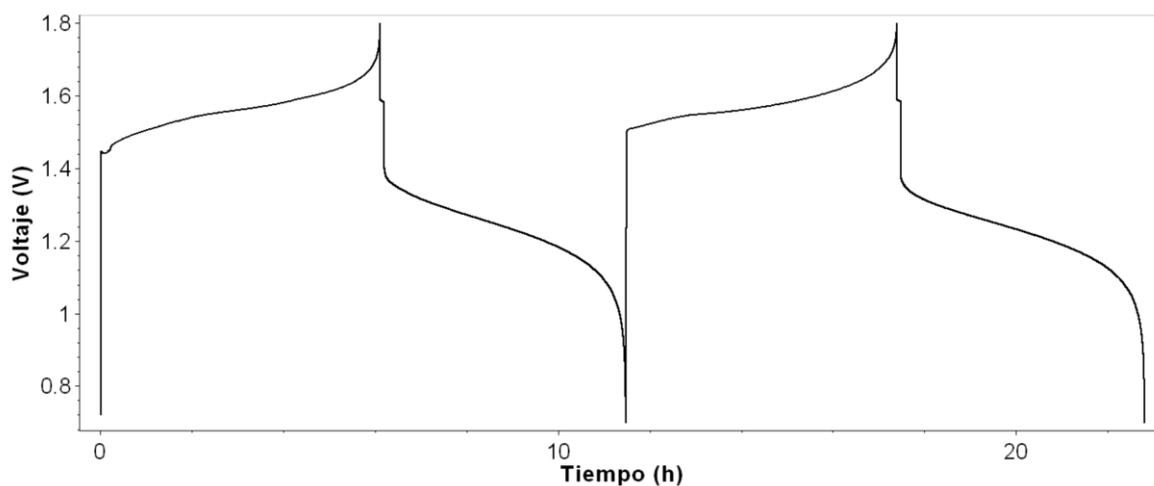


Figura 67: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,56	1,24	79,3
Segundo ciclo	1,57	1,23	78,2

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

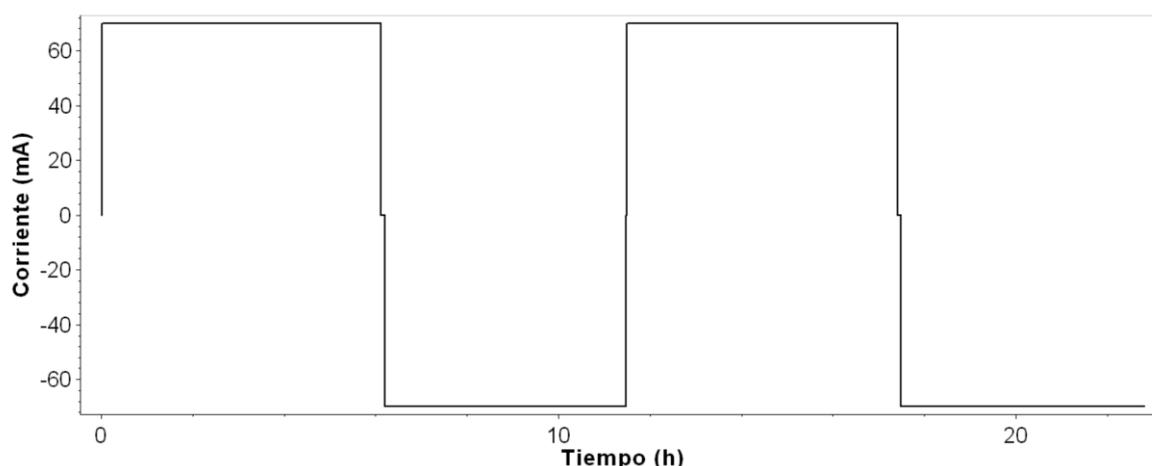


Figura 68: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	427,2	369,3	86,4
Segundo ciclo	413,7	372,2	90,0

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 603,03 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	70,8	61,2
Segundo ciclo	68,6	61,7

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,56	1,24	427,2	369,3	68,6
Segundo ciclo	1,57	1,23	413,7	372,2	70,4

A.3.4.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 69 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

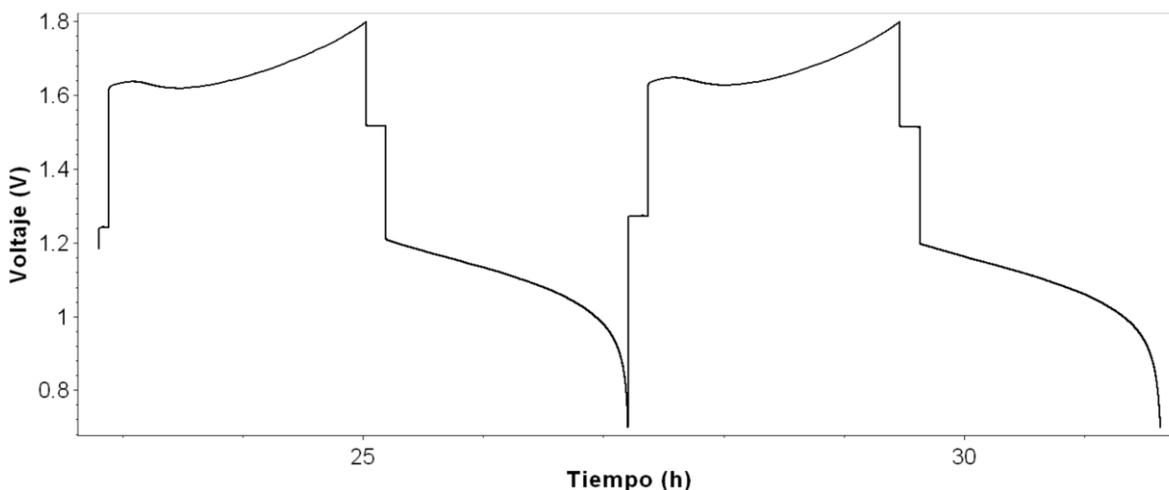


Figura 69: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,64	1,11	67,8
Segundo ciclo	1,65	1,10	67,1

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

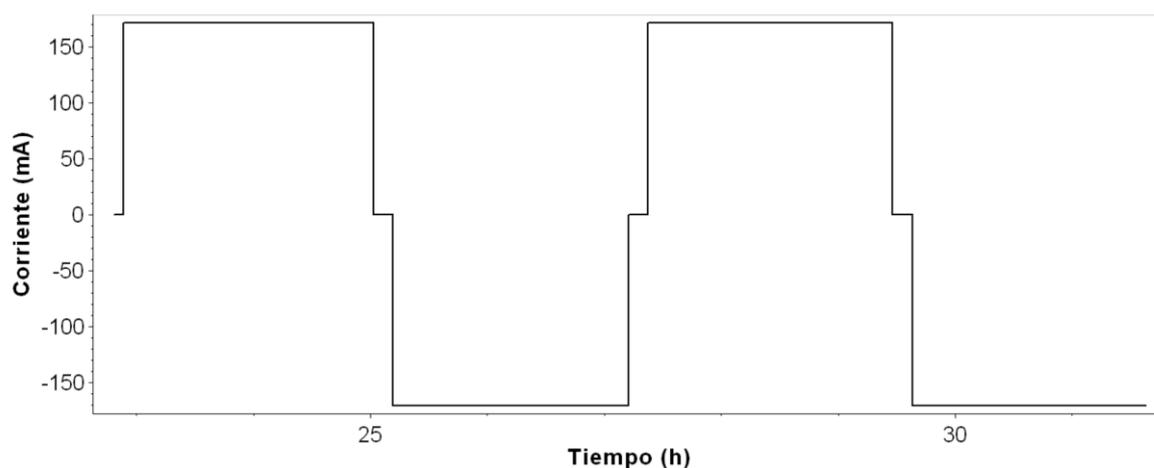


Figura 70: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	366,0	343,6	93,9
Segundo ciclo	358,7	341,2	95,1

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 603,03 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	60,7	57,0
Segundo ciclo	59,5	56,6

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,64	1,11	366,0	343,6	63,7
Segundo ciclo	1,65	1,10	358,7	341,2	63,8

A.3.4.3 Para una densidad de corriente de 100mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 71 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

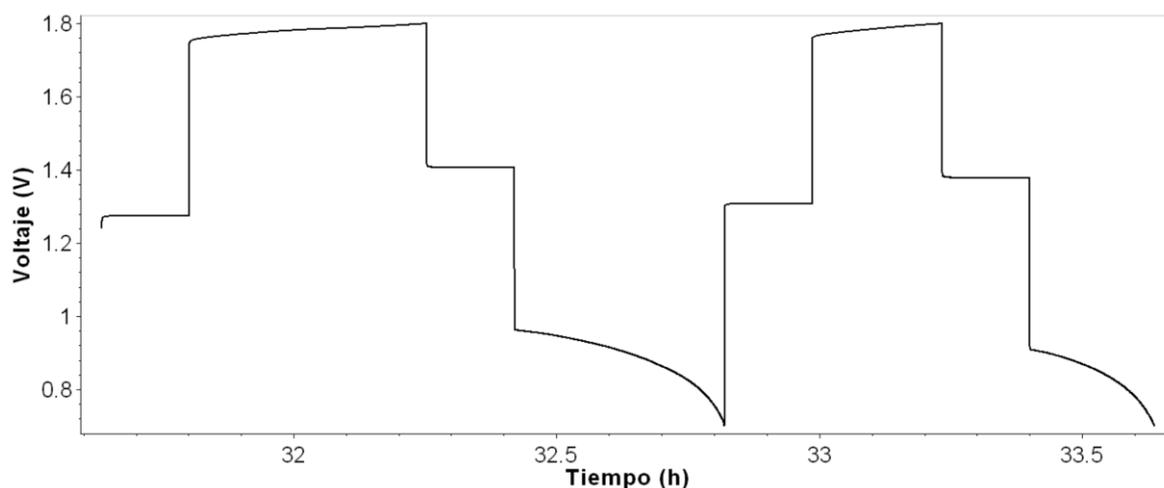


Figura 71: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,78	0,91	50,9
Segundo ciclo	1,78	0,86	48,1

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

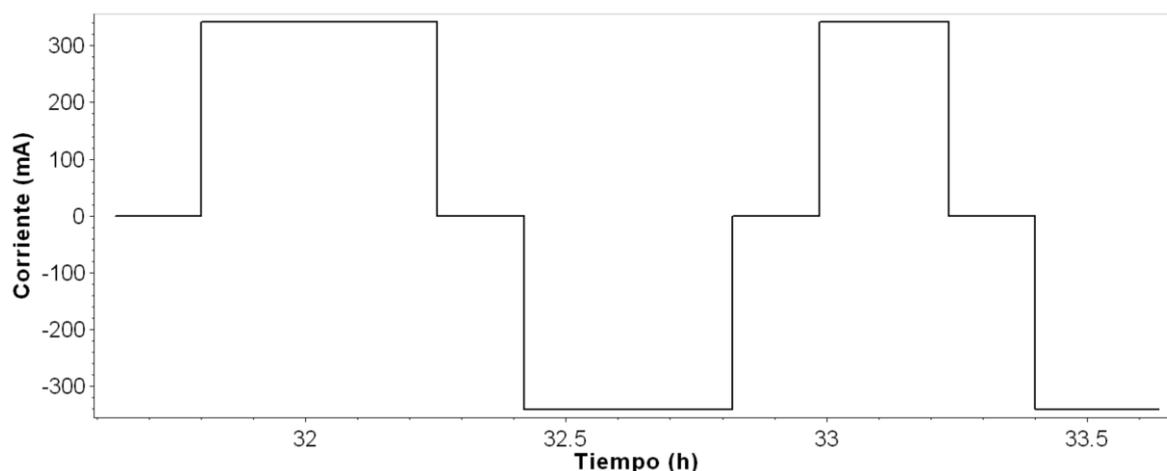


Figura 72: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	557,1	491,3	88,2
Segundo ciclo	305,1	291,5	95,6

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 603,03 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	92,4	81,5
Segundo ciclo	50,6	48,3

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,78	0,91	557,1	491,3	44,85
Segundo ciclo	1,78	0,86	305,1	291,5	45,94

A.3.5 Electrodo FEE-2mm

A.3.5.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 73 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

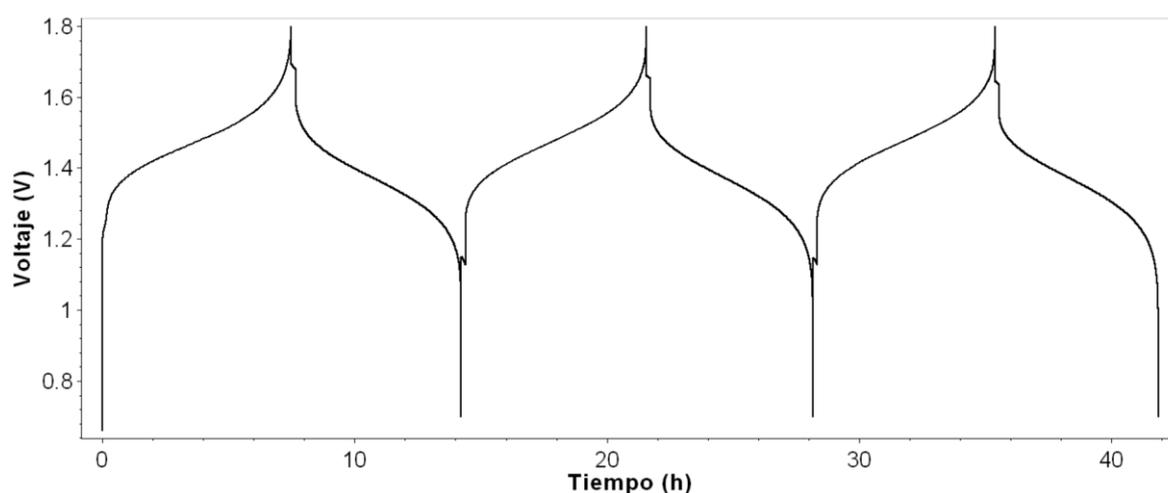


Figura 73: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,48	1,37	92,3
Segundo ciclo	1,48	1,36	92,1
Tercer ciclo	1,48	1,36	91,6

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

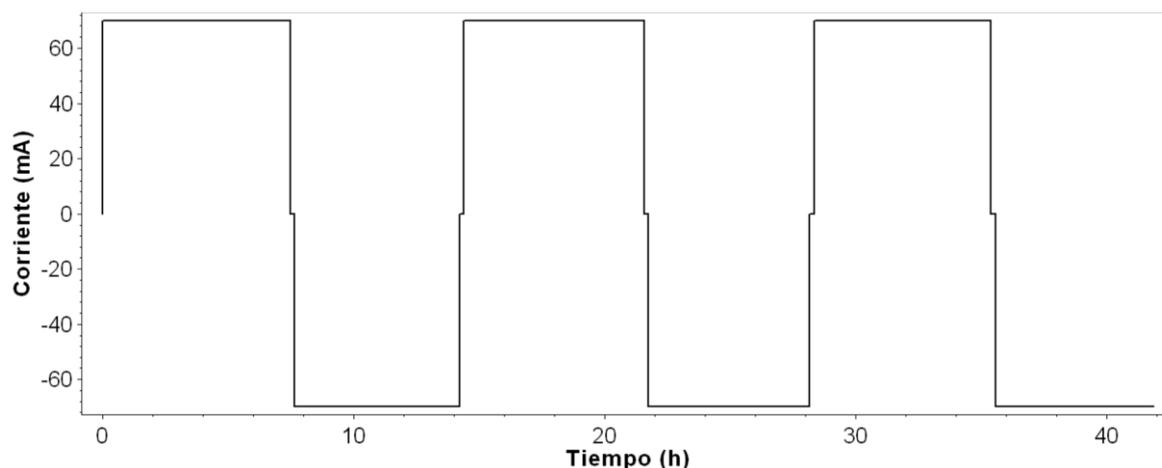


Figura 74: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	523,9	459,5	87,7
Segundo ciclo	502,7	449,9	89,5
Tercer ciclo	494,2	441,0	89,2

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 562,83 mA·h, ya que el volumen de electroluto utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	93,1	81,6
Segundo ciclo	89,3	79,9
Tercer ciclo	87,8	78,4

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,48	1,37	523,9	459,5	81,0
Segundo ciclo	1,48	1,36	502,7	449,9	82,4
Tercer ciclo	1,48	1,36	494,2	441,0	81,8

A.3.5.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 75 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

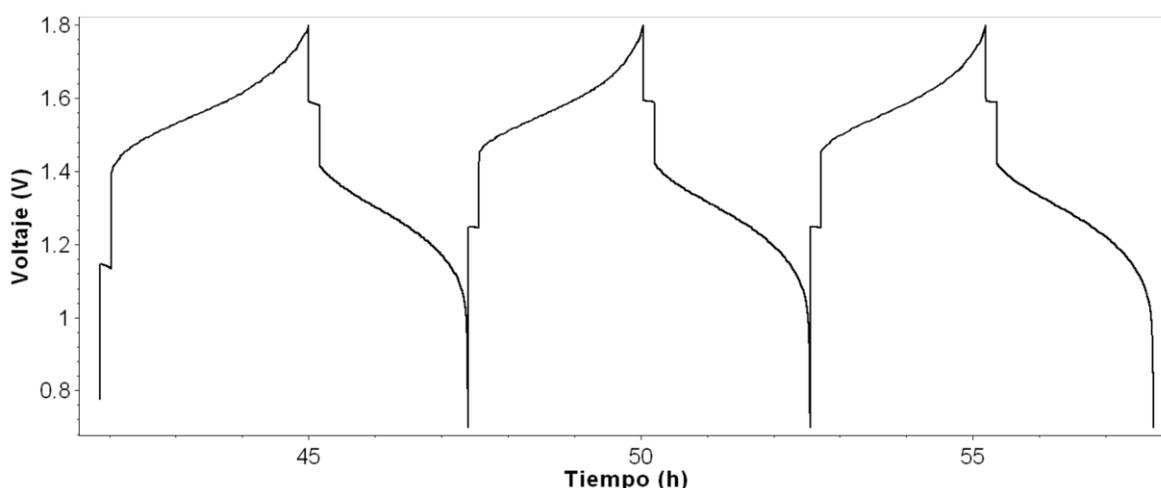


Figura 75: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,57	1,23	81,3
Segundo ciclo	1,58	1,28	81,2
Tercer ciclo	1,58	1,28	80,7

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

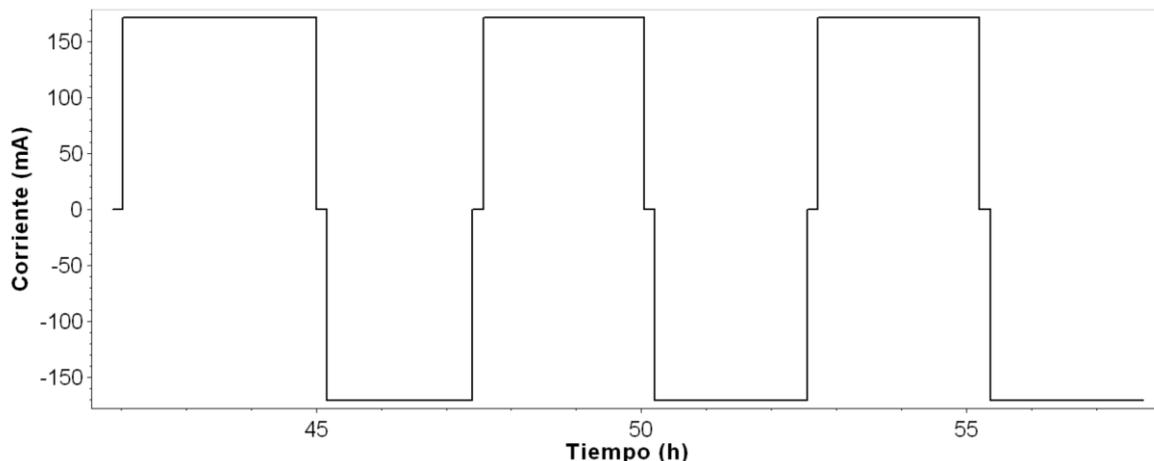


Figura 76: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	509,3	381,7	74,9
Segundo ciclo	423,2	400,6	94,7
Tercer ciclo	424,9	402,5	94,7

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 562,83 mA·h, ya que el volumen de electroluto utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	90,5	67,8
Segundo ciclo	75,2	71,2
Tercer ciclo	75,5	71,5

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,57	1,23	509,3	381,7	60,9
Segundo ciclo	1,58	1,28	423,2	400,6	76,9
Tercer ciclo	1,58	1,28	424,9	402,5	76,4

A.3.5.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 77 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

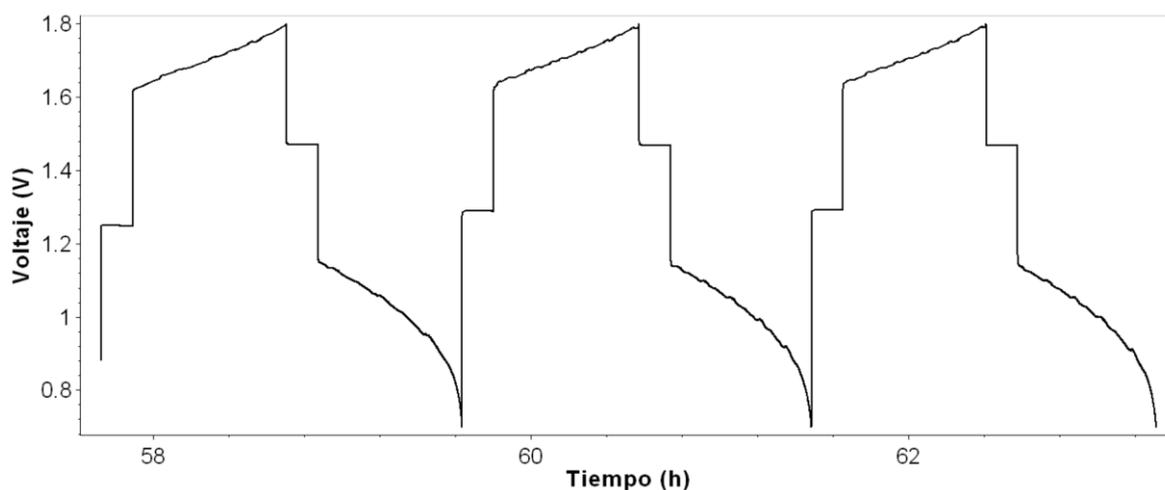


Figura 77: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,70	1,04	61,1
Segundo ciclo	1,71	1,03	60,3
Tercer ciclo	1,71	1,03	60,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

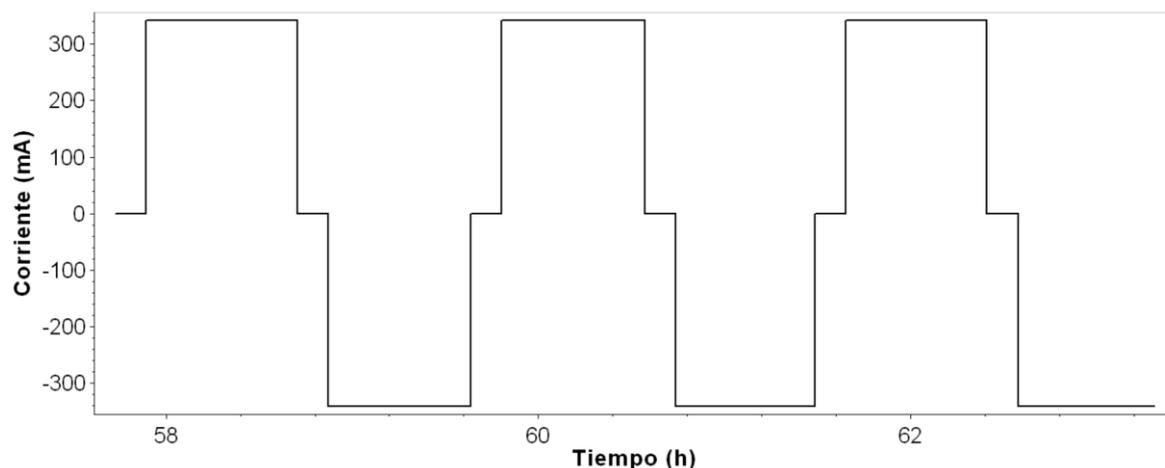


Figura 78: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 2 mm pretratados con térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	278,6	260,8	93,6
Segundo ciclo	263,6	254,8	96,6
Tercer ciclo	259,4	250,9	96,7

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 562,83 mA·h, ya que el volumen de electroluto utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	49,5	46,3
Segundo ciclo	46,8	45,3
Tercer ciclo	46,1	44,6

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,70	1,04	278,6	260,8	57,2
Segundo ciclo	1,71	1,03	263,6	254,8	58,3
Tercer ciclo	1,71	1,03	259,4	250,9	58,3

A.3.6 Electrodo STE-5mm

A.3.6.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 79 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

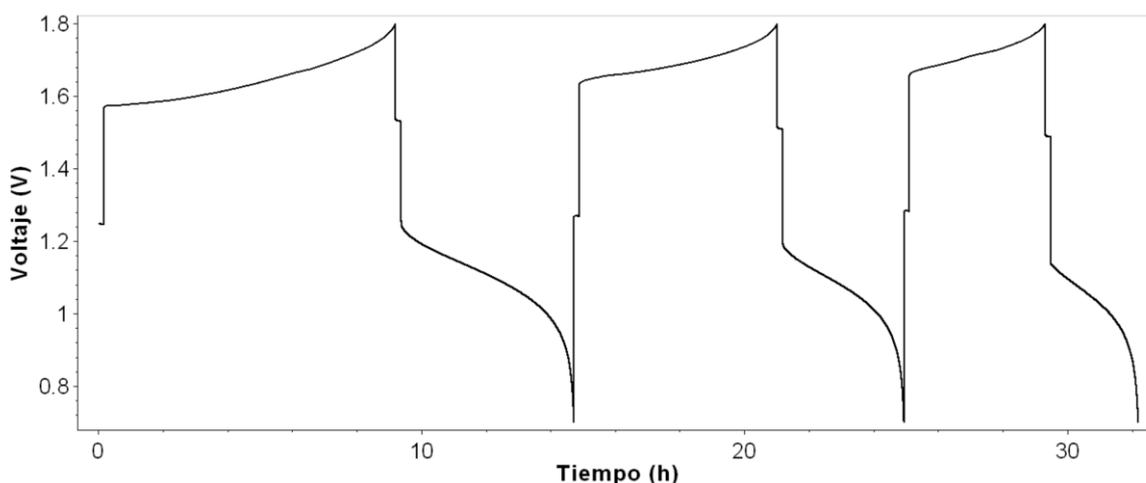


Figura 79: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,63	1,11	67,9
Segundo ciclo	1,69	1,10	65,1
Tercer ciclo	1,71	1,04	60,7

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

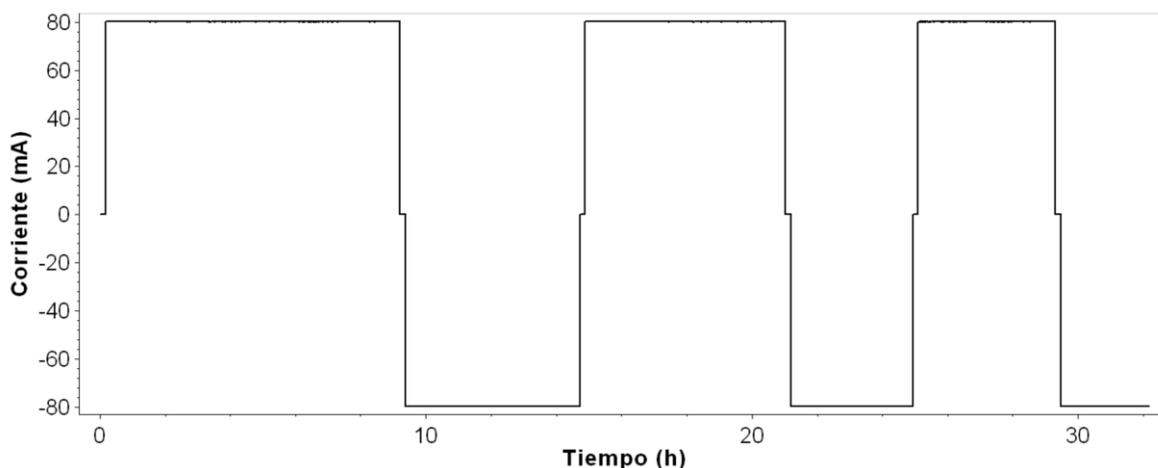


Figura 80: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	725,1	426,3	58,8
Segundo ciclo	492,3	299,1	60,8
Tercer ciclo	337,6	215,6	63,9

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $1005,05 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electroluto utilizado es de 25 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	72,1	42,4
Segundo ciclo	49,0	29,8
Tercer ciclo	33,6	21,5

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,63	1,11	725,1	426,3	39,9
Segundo ciclo	1,69	1,10	492,3	299,1	39,6
Tercer ciclo	1,71	1,04	337,6	215,6	38,8

A.3.6.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

Tal y como se puede observar en las figuras 81 y 82, los electrodos sin tratar no han soportado una densidad de carga de 50 mA cm⁻². Uno de los objetivos que plantea el tratamiento de los Electrodos es precisamente que estos puedan admitir densidades de corriente superiores a los Electrodos sin tratamiento.

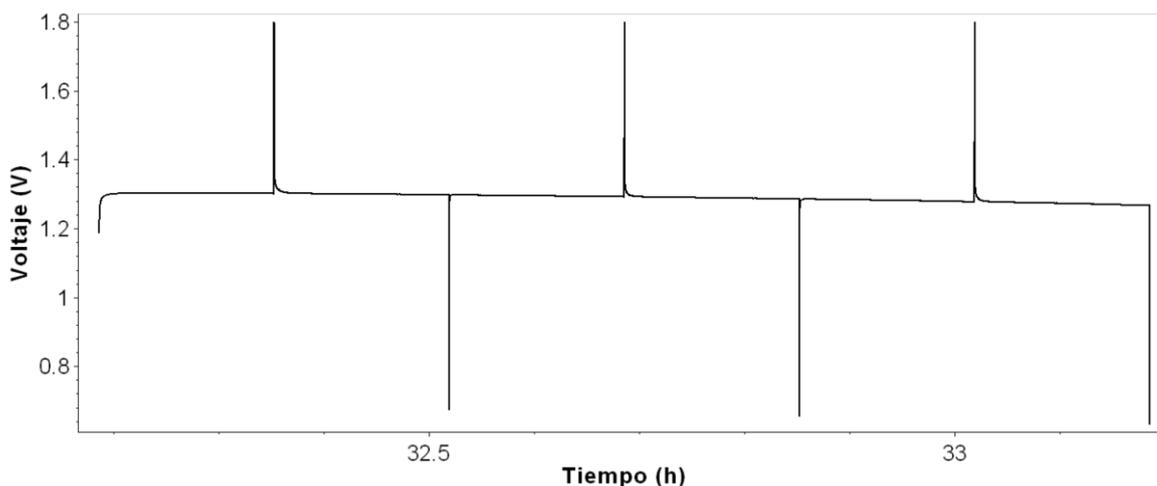


Figura 81: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 50 mA cm².

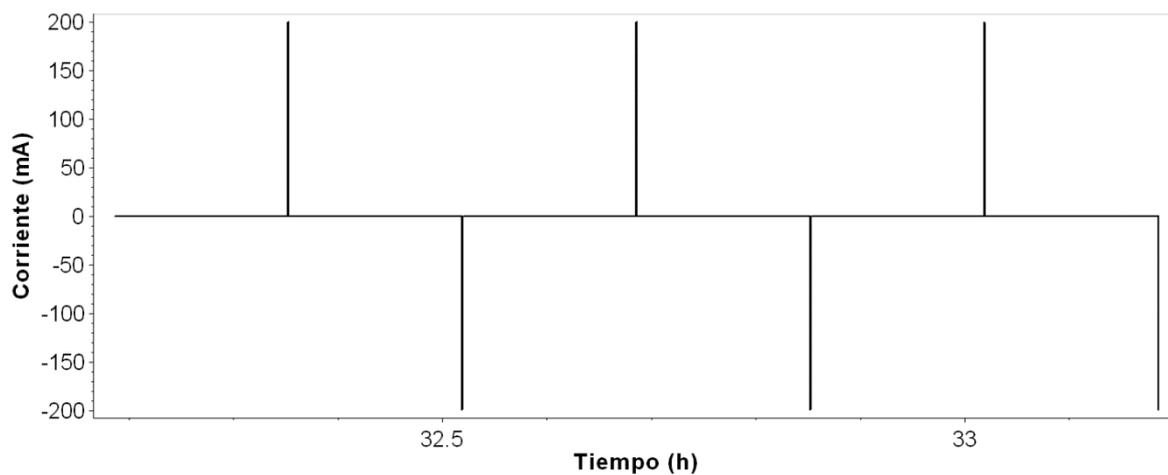


Figura 82: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

A.3.6.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2}

Tal y como se puede observar en las figuras 83 y 84, los electrodos sin tratar tampoco han soportado una densidad de carga de 100 mA cm^{-2} .

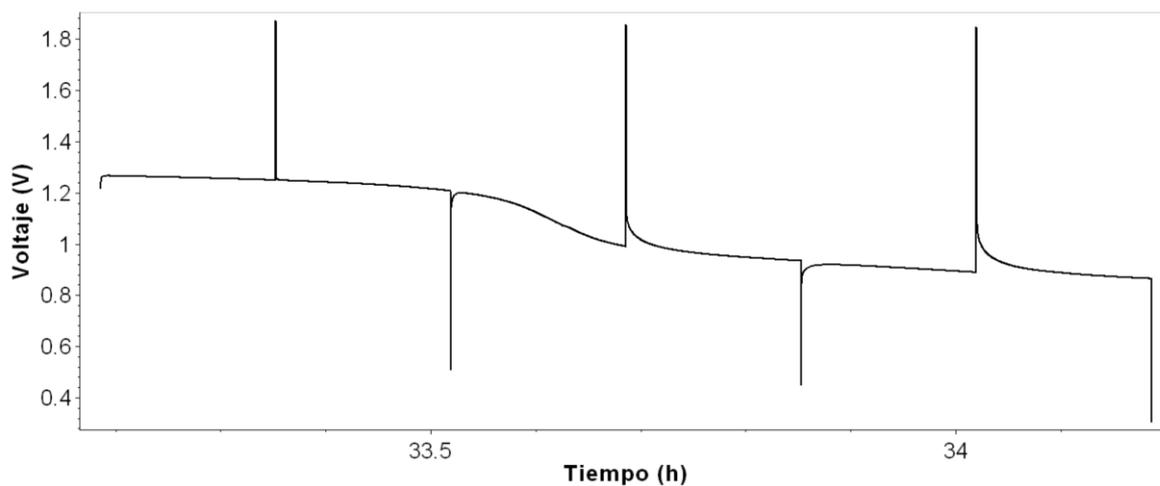


Figura 83: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

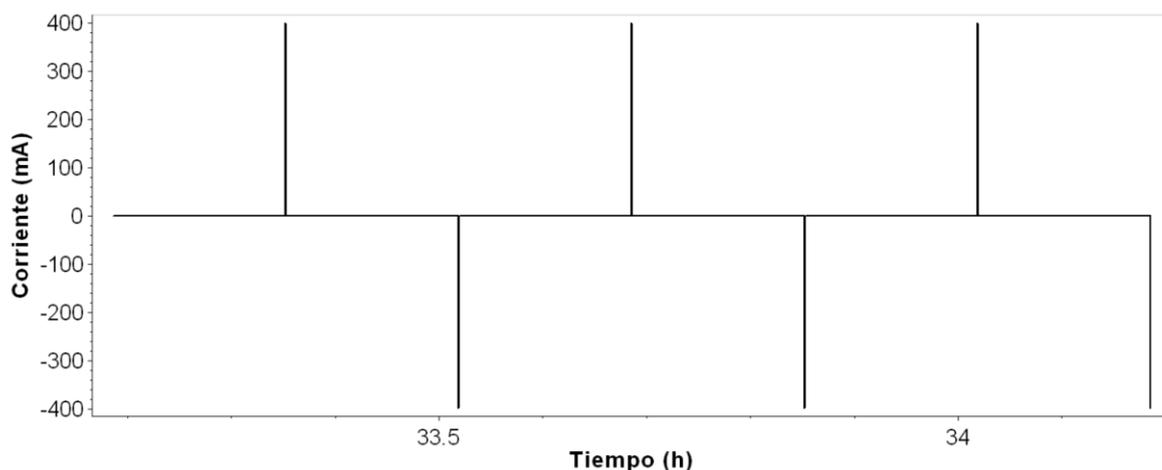


Figura 84: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm sin tratar a una densidad de 100 mA cm⁻².

A.3.7 Electrodo POE-5mm

A.3.7.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 85 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

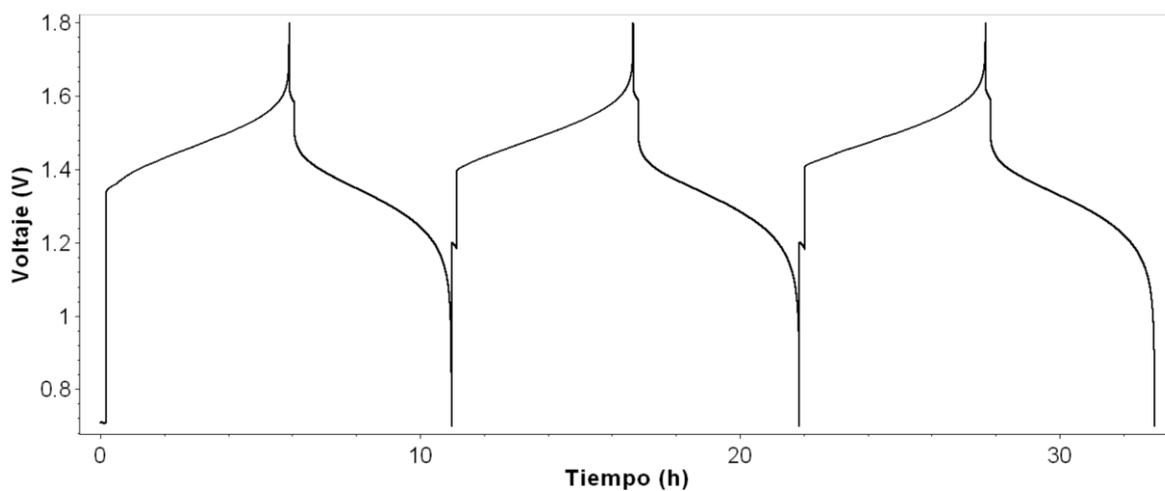


Figura 85: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,47	1,33	90,5
Segundo ciclo	1,49	1,32	88,0
Tercer ciclo	1,50	1,31	87,7

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

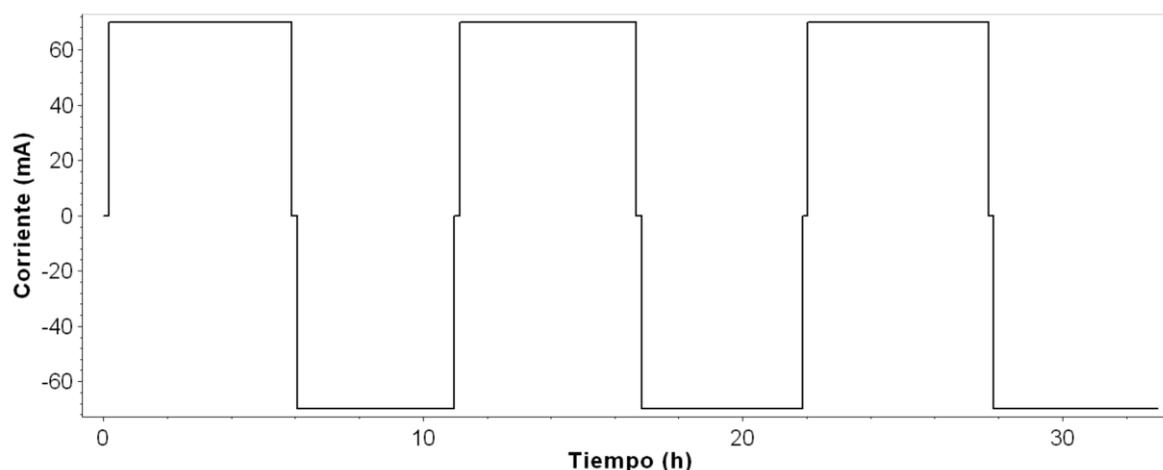


Figura 86: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	401,9	343,8	85,5
Segundo ciclo	386,3	352,3	91,2
Tercer ciclo	395,9	358,5	90,6

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $562,83 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	71,4	61,1
Segundo ciclo	68,6	62,6
Tercer ciclo	70,3	63,67

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,47	1,33	401,9	343,8	77,4
Segundo ciclo	1,49	1,32	386,3	352,3	80,3
Tercer ciclo	1,50	1,31	395,9	358,5	79,4

A.3.7.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 87 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

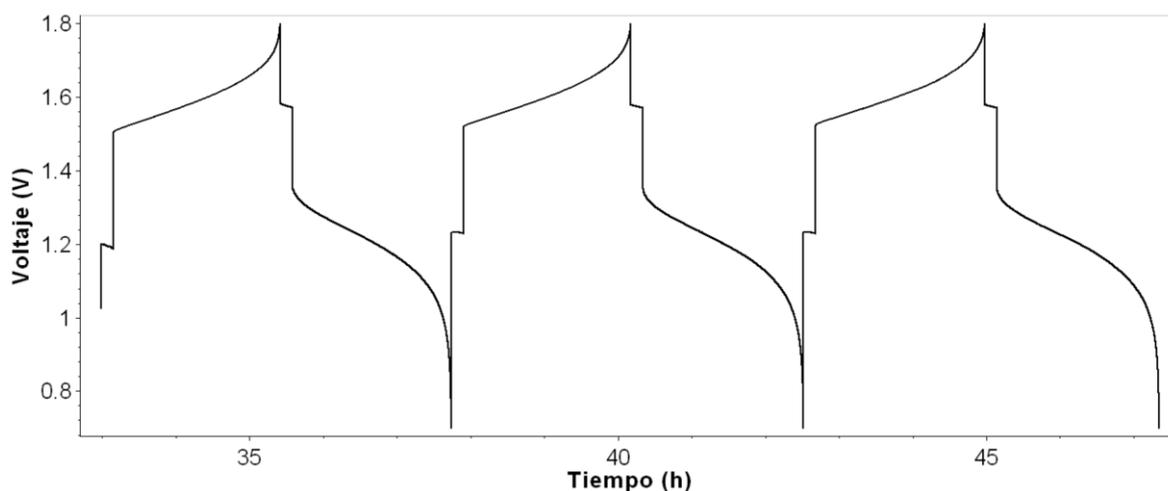


Figura 87: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,59	1,21	76,1
Segundo ciclo	1,60	1,20	75,2
Tercer ciclo	1,60	1,20	75,0

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

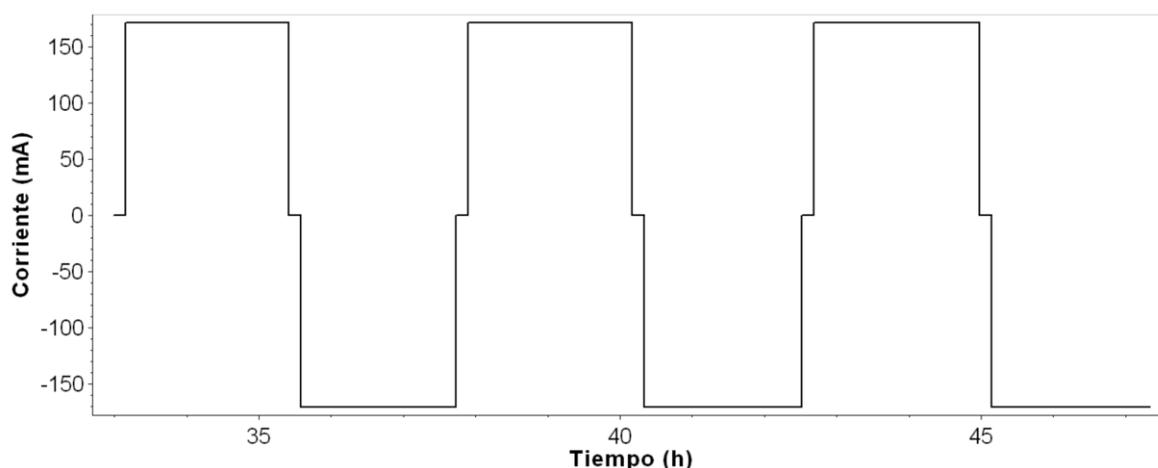


Figura 88: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	387,6	367,8	94,9
Segundo ciclo	389,3	371,4	95,4
Tercer ciclo	393,3	375,2	95,4

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 562,83 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	68,9	65,4
Segundo ciclo	69,2	66,0
Tercer ciclo	70,3	69,9

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,59	1,21	387,6	367,8	72,2
Segundo ciclo	1,60	1,20	389,3	371,4	71,8
Tercer ciclo	1,60	1,20	393,3	375,2	71,5

A.3.7.3 Para una densidad de corriente de 100mA cm^{-2}

A continuación se muestra en la figura 89 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

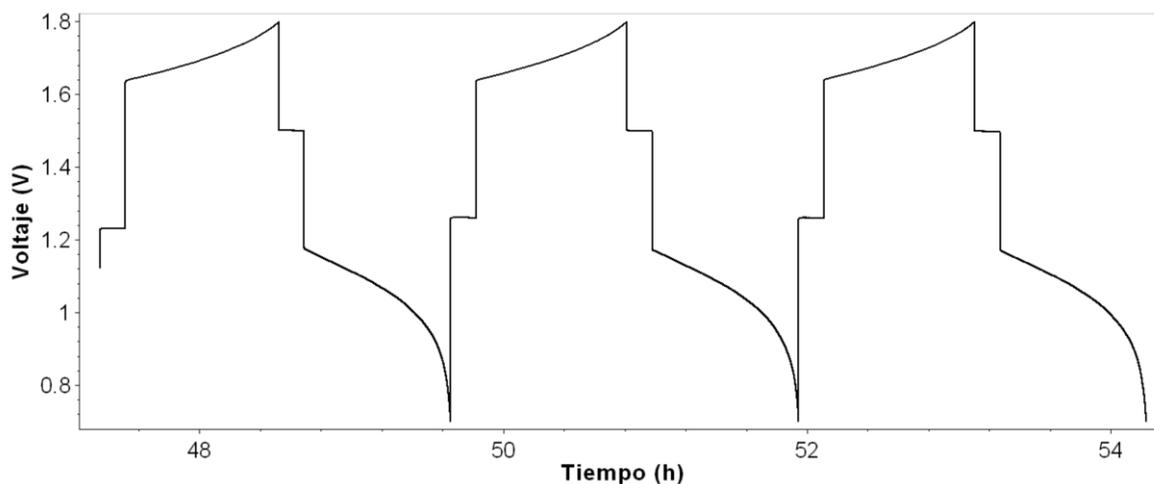


Figura 89: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,69	1,08	63,4
Segundo ciclo	1,70	1,08	63,5
Tercer ciclo	1,70	1,07	63,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

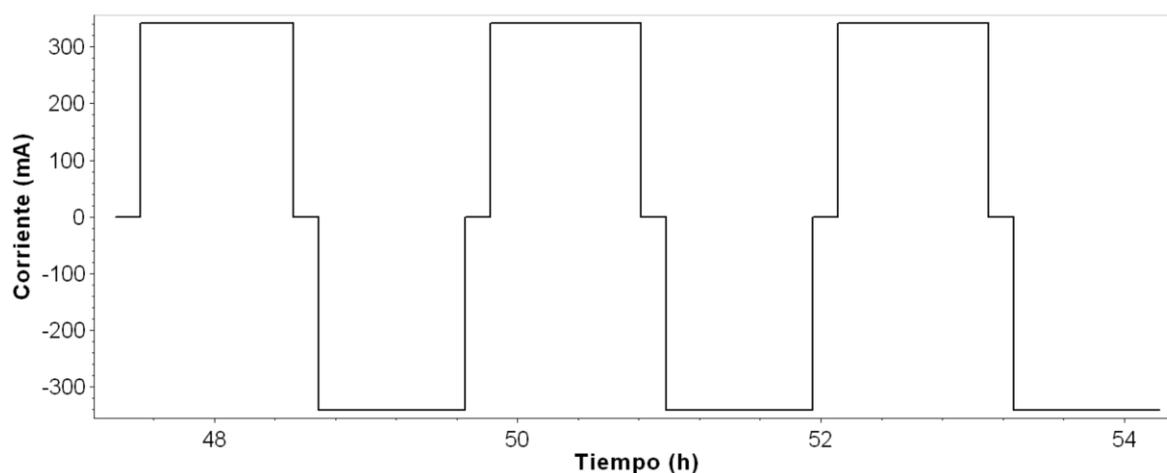


Figura 90: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados con plasma de oxígeno a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	345,4	329,5	95,4
Segundo ciclo	340,1	329,2	96,8
Tercer ciclo	339,9	328,8	96,8

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $562,83 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 14 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	61,4	58,5
Segundo ciclo	60,4	58,5
Tercer ciclo	60,4	58,5

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,69	1,08	345,4	329,5	60,5
Segundo ciclo	1,70	1,08	340,1	329,2	61,4
Tercer ciclo	1,70	1,07	339,9	328,8	61,2

A.3.8 Electrodo TE-5mm

A.3.8.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 91 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

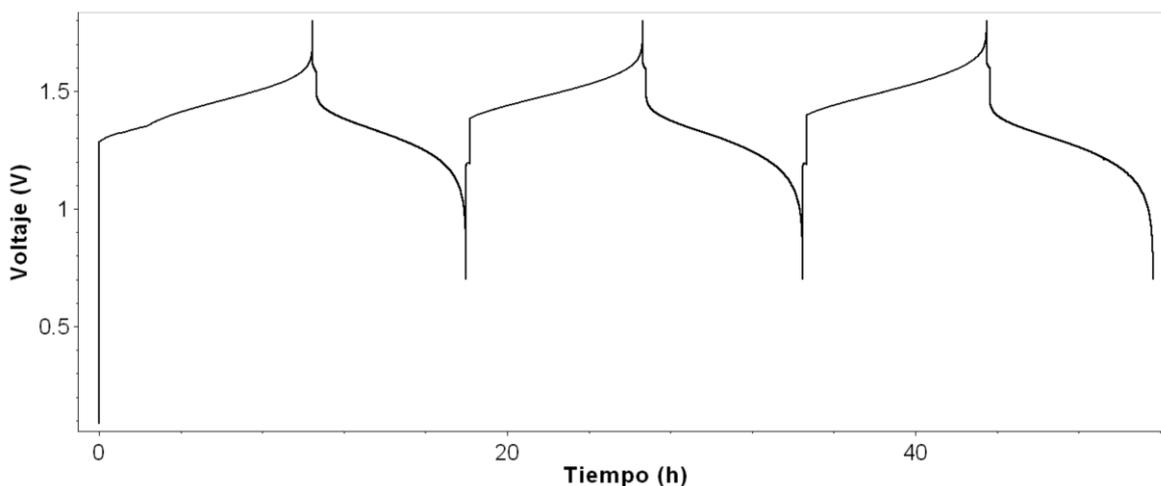


Figura 91: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,44	1,31	90,9
Segundo ciclo	1,50	1,29	86,8
Tercer ciclo	1,51	1,28	84,3

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

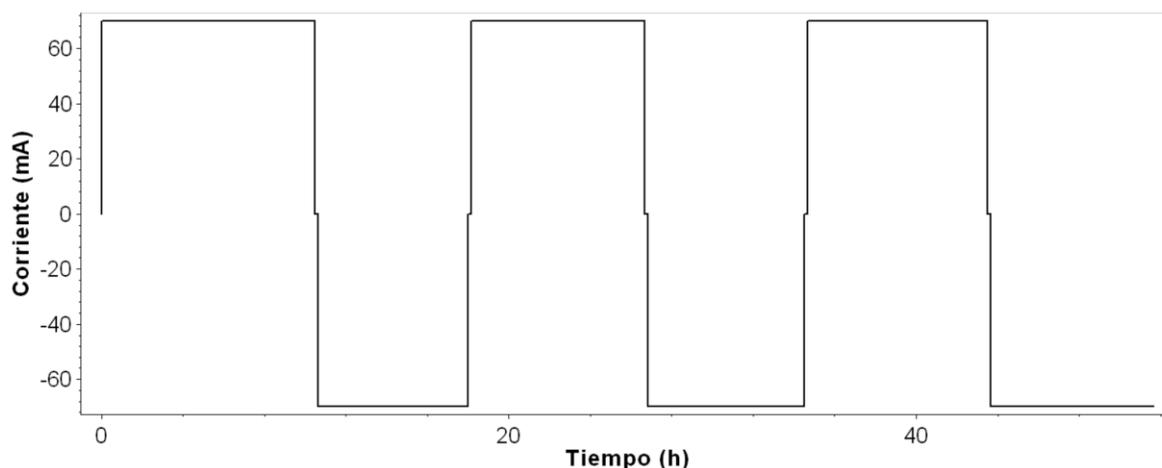


Figura 92: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	733,0	514,3	70,2
Segundo ciclo	594,8	537,3	90,3
Tercer ciclo	619,0	559,2	90,3

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $763,84 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 19 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	96,0	63,8
Segundo ciclo	77,9	78,4
Tercer ciclo	81,0	73,2

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,44	1,31	733,0	514,3	77,4
Segundo ciclo	1,50	1,29	594,8	537,3	80,3
Tercer ciclo	1,51	1,28	619,0	559,2	76,2

A.3.8.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 93 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

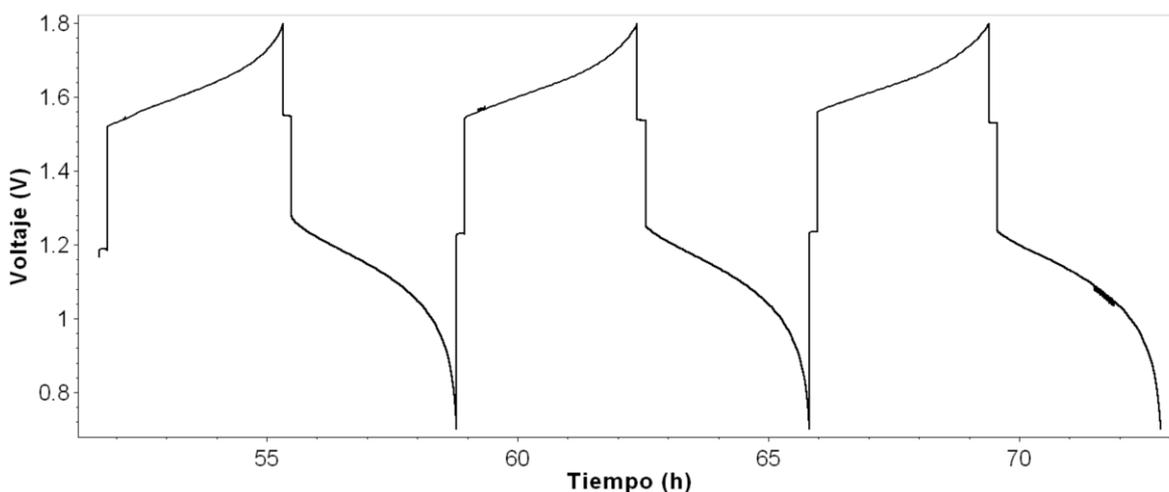


Figura 93: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,62	1,14	70,4
Segundo ciclo	1,63	1,12	68,9
Tercer ciclo	1,64	1,12	68,0

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

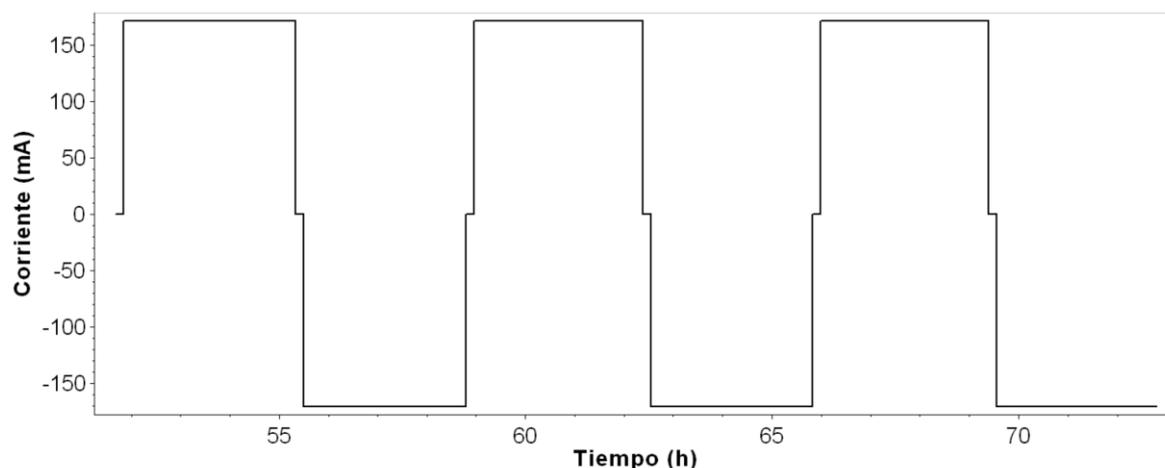


Figura 94: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	598,8	560,6	93,6
Segundo ciclo	588,0	556,8	94,7
Tercer ciclo	583,7	555,6	95,2

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 763,84 mA·h, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 19 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	78,4	73,4
Segundo ciclo	77,0	72,9
Tercer ciclo	76,4	72,7

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,62	1,14	598,8	560,6	65,9
Segundo ciclo	1,63	1,12	588,0	556,8	65,2
Tercer ciclo	1,64	1,12	583,7	555,6	64,7

A.3.8.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 95 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

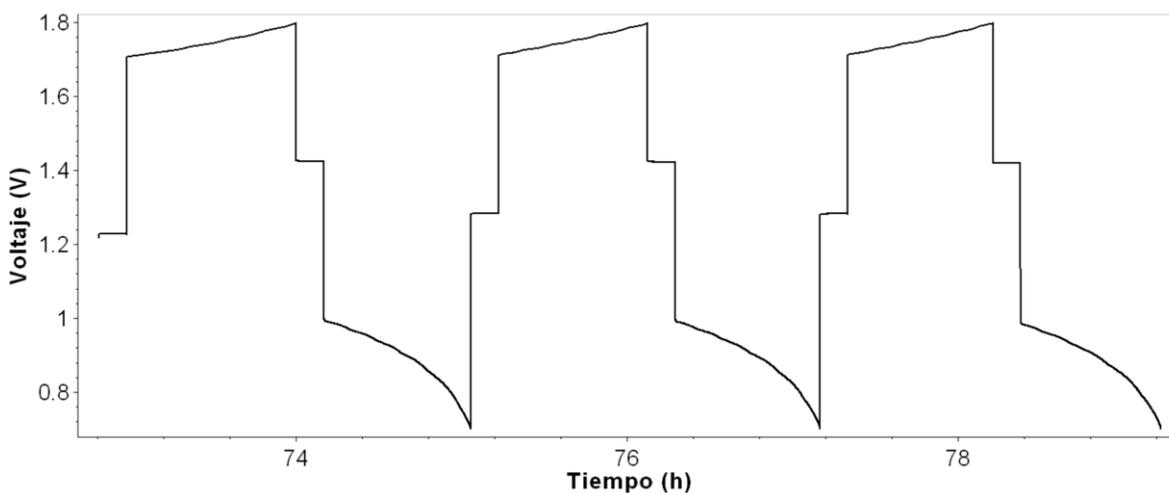


Figura 95: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,74	0,92	52,5
Segundo ciclo	1,75	0,91	52,2
Tercer ciclo	1,75	0,91	52,0

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

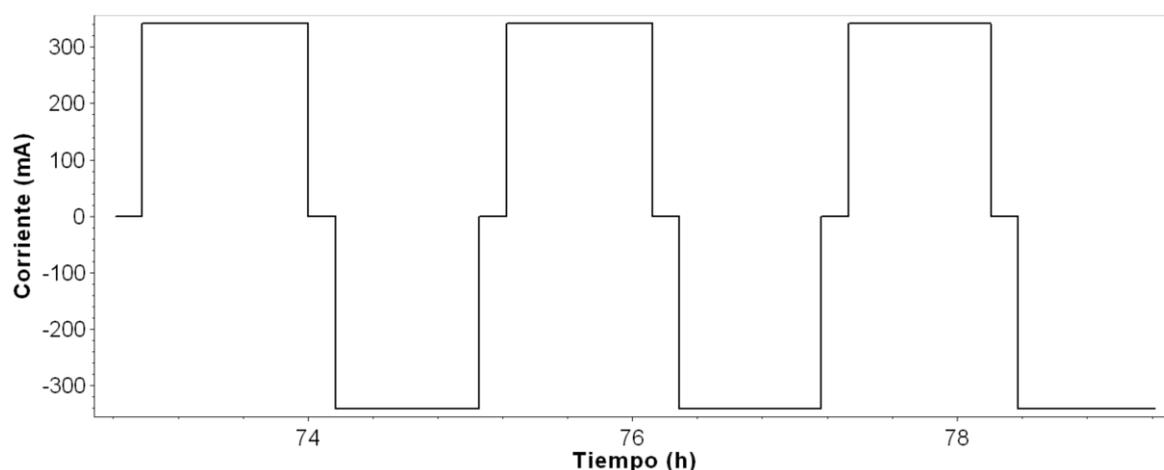


Figura 96: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm tratados térmicamente a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	350,6	303,1	86,5
Segundo ciclo	308,6	298,6	96,8
Tercer ciclo	300,2	289,3	96,4

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $763,84 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 19 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	45,9	39,7
Segundo ciclo	40,4	39,1
Tercer ciclo	39,3	37,9

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,74	0,92	350,6	303,1	45,40
Segundo ciclo	1,75	0,91	308,6	298,6	50,49
Tercer ciclo	1,75	0,91	300,2	289,3	50,03

A.3.9 Electrodo TIE-5mm

A.3.9.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 97 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

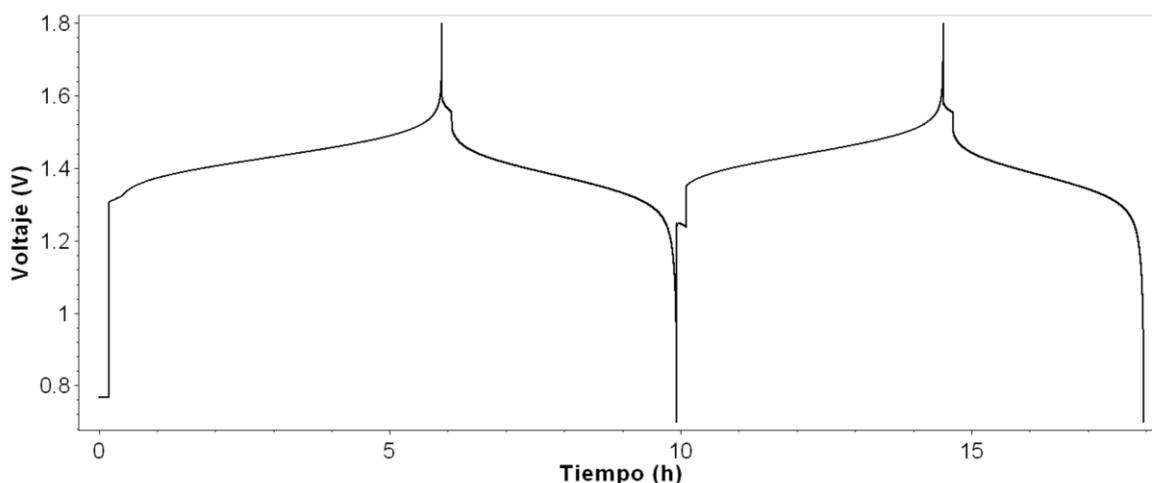


Figura 97: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,43	1,38	96,0
Segundo ciclo	1,44	1,38	95,2

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

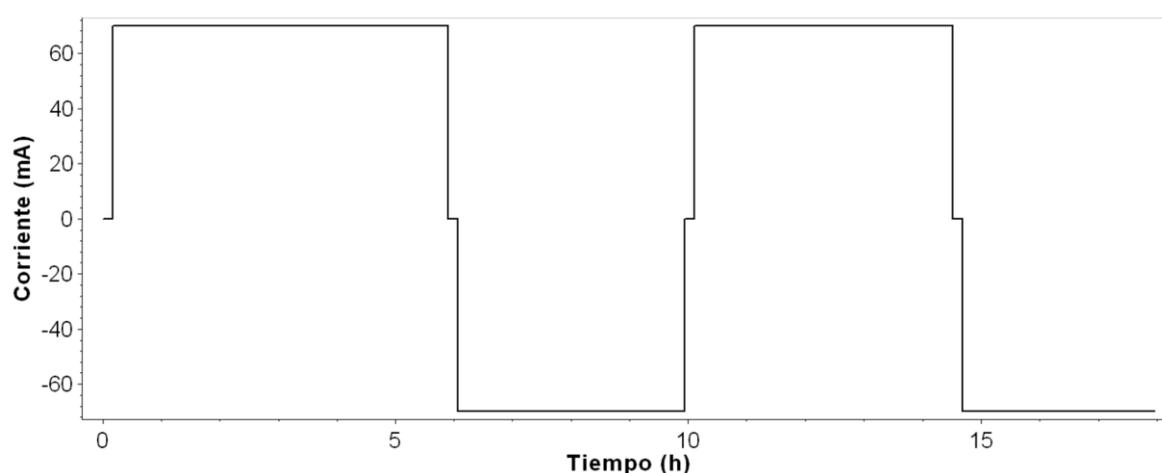


Figura 98: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	401,4	270,6	67,4
Segundo ciclo	309,7	229,3	74,1

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $924,65 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 23 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	43,4	29,3
Segundo ciclo	33,5	24,8

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,43	1,38	401,4	270,6	64,8
Segundo ciclo	1,44	1,38	309,7	229,3	70,5

A.3.9.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 99 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

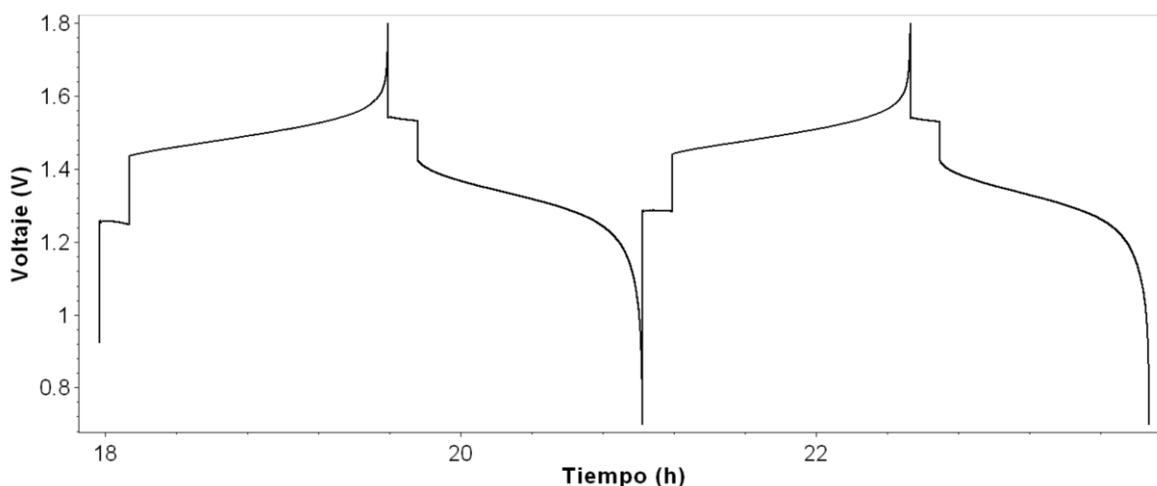


Figura 99: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,50	1,32	88,4
Segundo ciclo	1,50	1,32	88,2

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

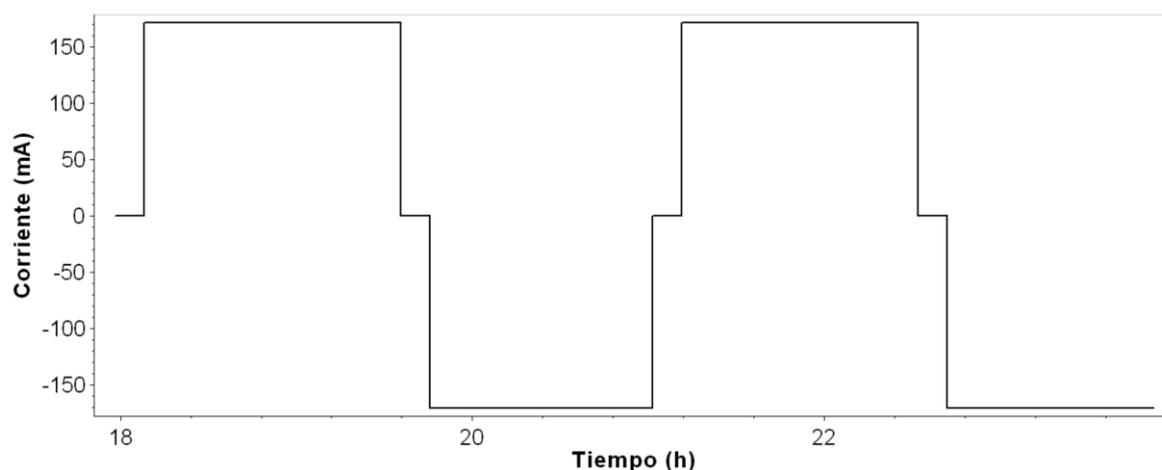


Figura 100: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	249,7	216,0	86,6
Segundo ciclo	230,0	200,8	87,3

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $924,65 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 23 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	27,0	23,4
Segundo ciclo	24,9	21,7

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,50	1,32	249,7	216,0	76,44
Segundo ciclo	1,50	1,32	230,0	200,8	77,02

A.3.9.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 101 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

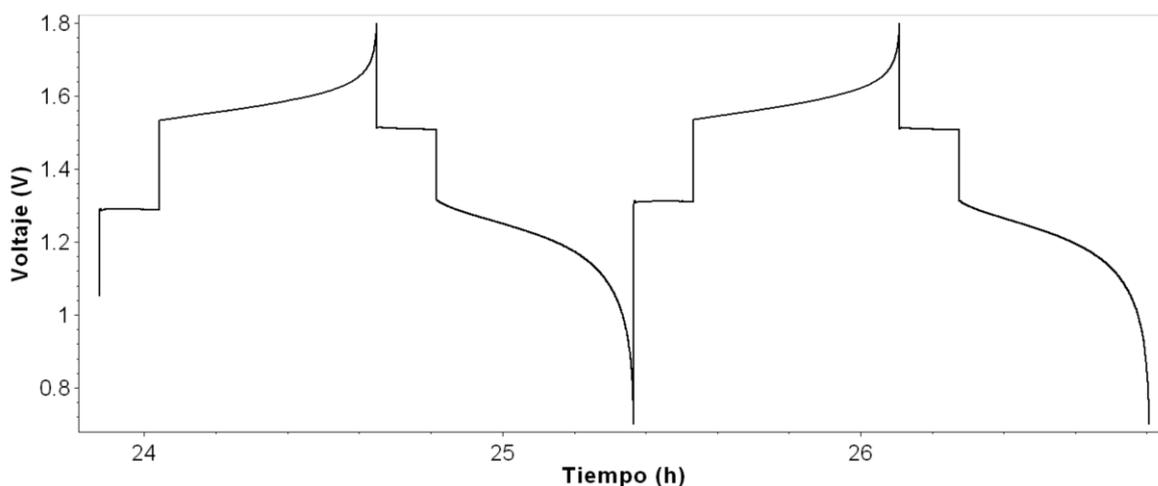


Figura 101: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,57	1,23	77,9
Segundo ciclo	1,58	1,22	77,4

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm⁻².

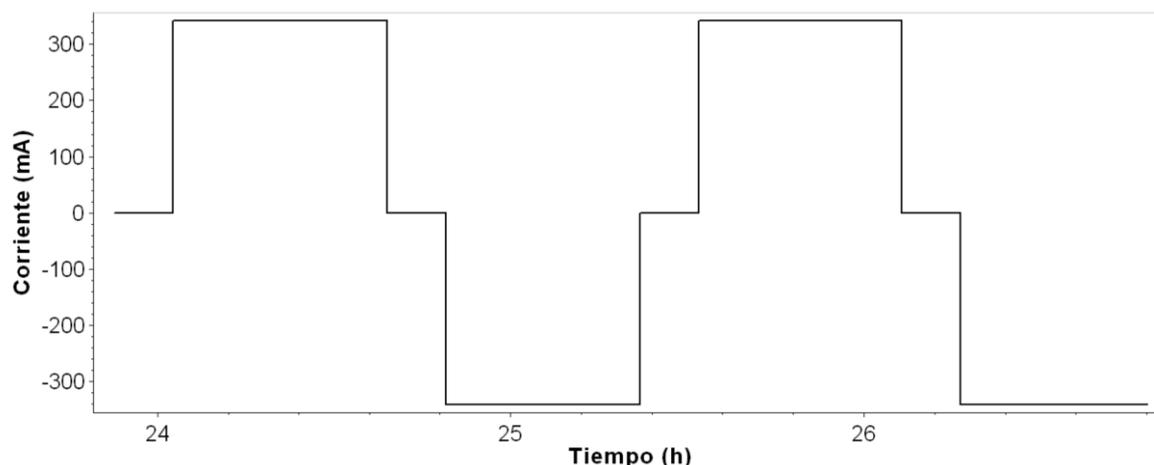


Figura 102: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados con plasma de oxígeno y tratados con titanio a una densidad de 100 mA cm⁻².

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	207,5	188,0	90,6
Segundo ciclo	196,4	181,1	92,2

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de 924,65 mA·h, ya que el volumen de electroluto utilizado es de 23 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	27,0	20,3
Segundo ciclo	21,2	19,6

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,57	1,23	207,5	188,0	70,5
Segundo ciclo	1,58	1,22	196,4	181,1	71,3

A.3.10 Electrodo FEE-5mm.

A.3.10.1 Para una densidad de corriente de 20 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 103 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

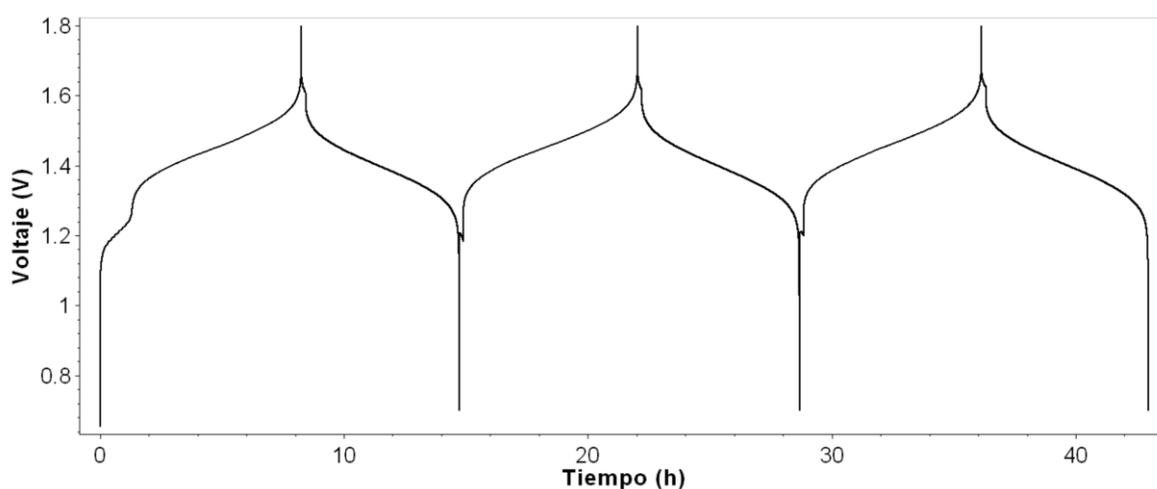


Figura 103: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 20 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,45	1,40	96,1
Segundo ciclo	1,46	1,40	95,8
Tercer ciclo	1,46	1,40	95,7

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 20 mA cm⁻².

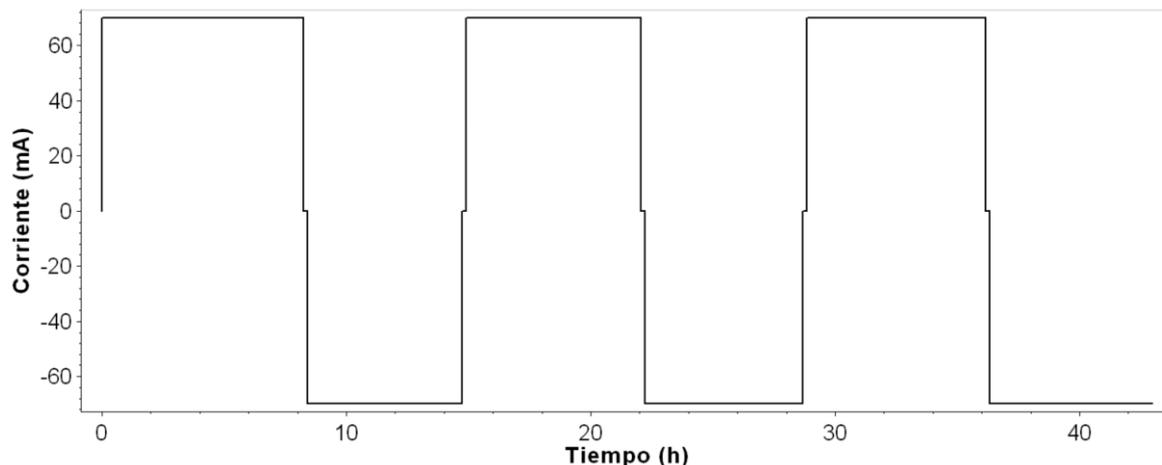


Figura 104: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 20 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	578,0	440,9	76,3
Segundo ciclo	501,3	452,4	90,3
Tercer ciclo	511,6	466,5	91,2

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $603,03 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	95,8	73,1
Segundo ciclo	83,1	75,0
Tercer ciclo	84,8	77,3

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,45	1,40	578,0	440,9	73,3
Segundo ciclo	1,46	1,40	501,3	452,4	86,4
Tercer ciclo	1,46	1,40	511,6	466,5	87,3

A.3.10.2 Para una densidad de corriente de 50 mA cm⁻²

A continuación se muestra en la figura 105 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

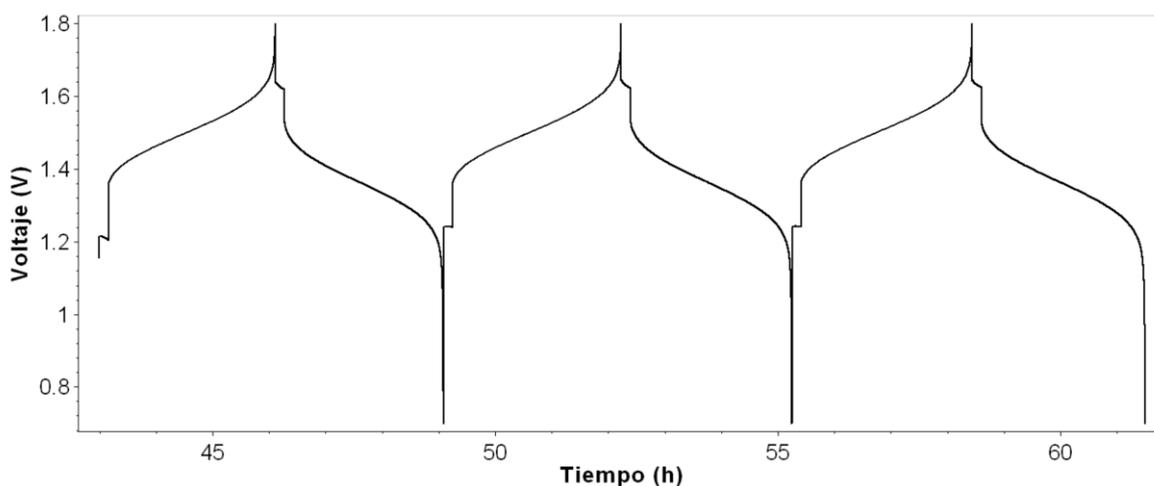


Figura 105: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 50 mA cm⁻².

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,51	1,36	90,1
Segundo ciclo	1,51	1,36	90,0
Tercer ciclo	1,51	1,36	89,8

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 50 mA cm⁻².

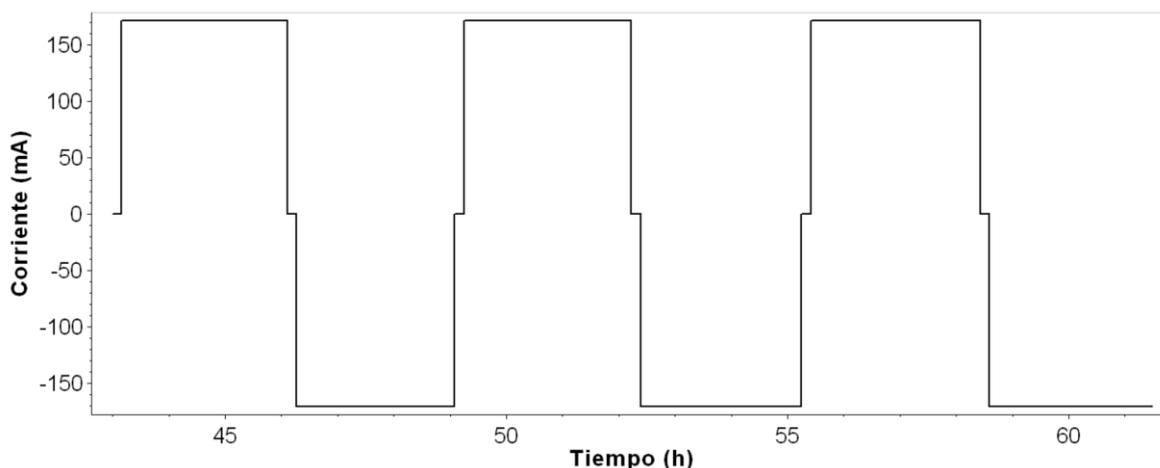


Figura 106: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 50 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	504,5	479,7	95,1
Segundo ciclo	510,1	487,2	95,5
Tercer ciclo	516,6	494,1	95,6

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $603,03 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	83,6	79,5
Segundo ciclo	84,6	80,8
Tercer ciclo	85,6	81,9

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,51	1,36	504,5	479,7	85,6
Segundo ciclo	1,51	1,36	510,1	487,2	86,0
Tercer ciclo	1,51	1,36	516,6	494,1	85,9

A.3.10.3 Para una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2}

A continuación se muestra en la figura 107 la representación de la variación de la tensión a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

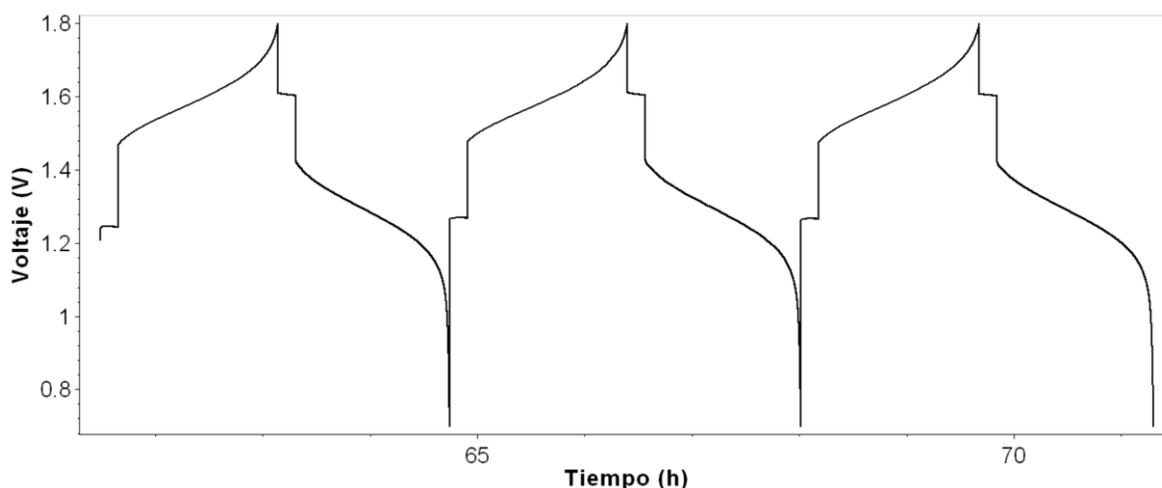


Figura 107: Variación de la tensión a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo el valor medio de la tensión para el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de voltaje.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	VE (%)
Primer ciclo	1,59	1,28	80,7
Segundo ciclo	1,59	1,28	80,6
Tercer ciclo	1,59	1,28	80,2

Seguidamente se muestra la representación de la variación de la corriente a lo largo del tiempo para los distintos ciclos de carga a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

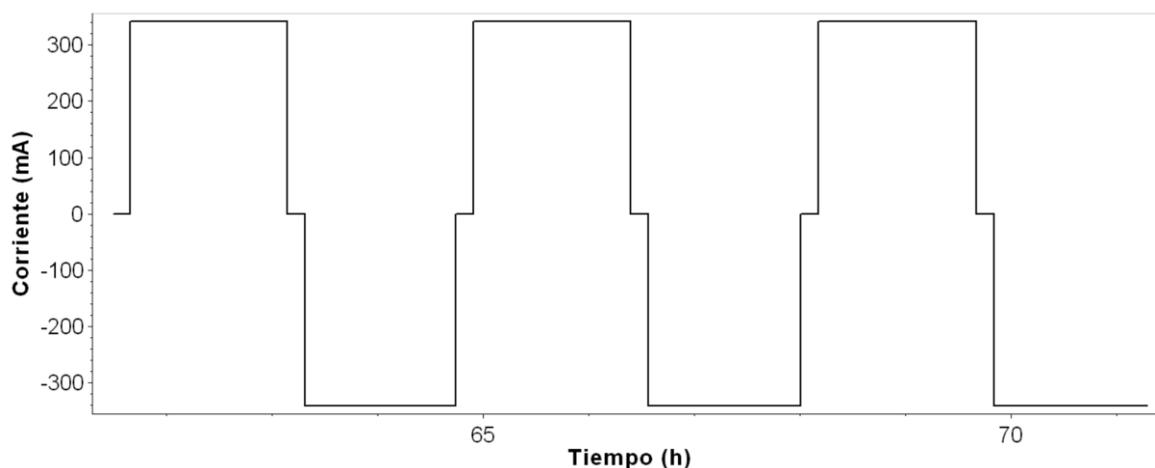


Figura 108: Variación de la corriente a lo largo del tiempo de la batería con electrodos de 5 mm pretratados térmicamente y tratados con hierro a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

Obteniendo la capacidad de almacenamiento en el periodo de carga y descarga en los distintos ciclos, se obtienen los siguientes rendimientos de corriente.

Ciclo	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	CE (%)
Primer ciclo	507,9	489,7	96,4
Segundo ciclo	509,4	494,7	97,1
Tercer ciclo	512,0	497,3	97,1

También se puede obtener la eficiencia de utilización del electrolito a partir de la carga teórica, la cuál tiene un valor de $603,03 \text{ mA}\cdot\text{h}$, ya que el volumen de electrolito utilizado es de 15 mL.

Ciclo	EU carga (%)	EU descarga (%)
Primer ciclo	84,2	81,2
Segundo ciclo	84,4	82,0
Tercer ciclo	84,9	82,4

Finalmente se puede calcular el rendimiento energético a partir de los dos rendimientos mostrados anteriormente, se muestran a continuación los resultados obtenidos.

Ciclo	Vmed carga (V)	Vmed descarga (V)	Q carga (mA·h)	Q descarga (mA·h)	EE (%)
Primer ciclo	1,59	1,28	507,9	489,7	77,8
Segundo ciclo	1,59	1,28	509,4	494,7	78,2
Tercer ciclo	1,59	1,28	512,0	497,3	77,9

A4. Test de estabilidad y colorimetría

A.4.1 Ciclo 1

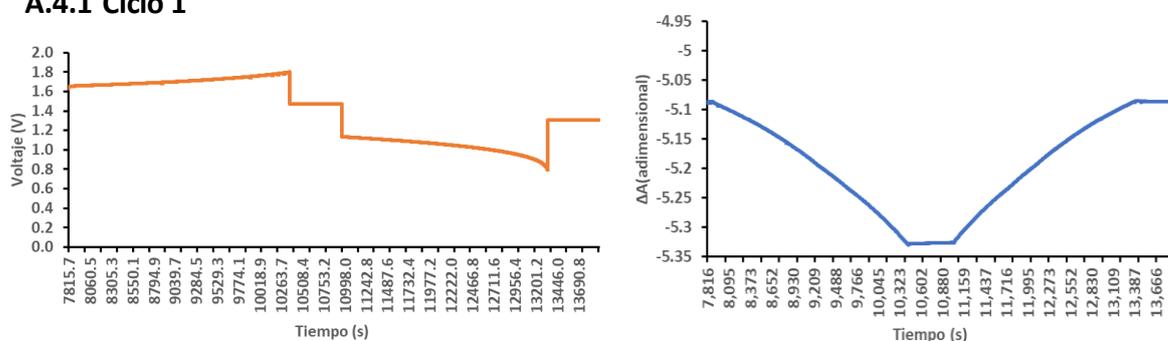


Figura 109: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 1 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.2 Ciclo 5

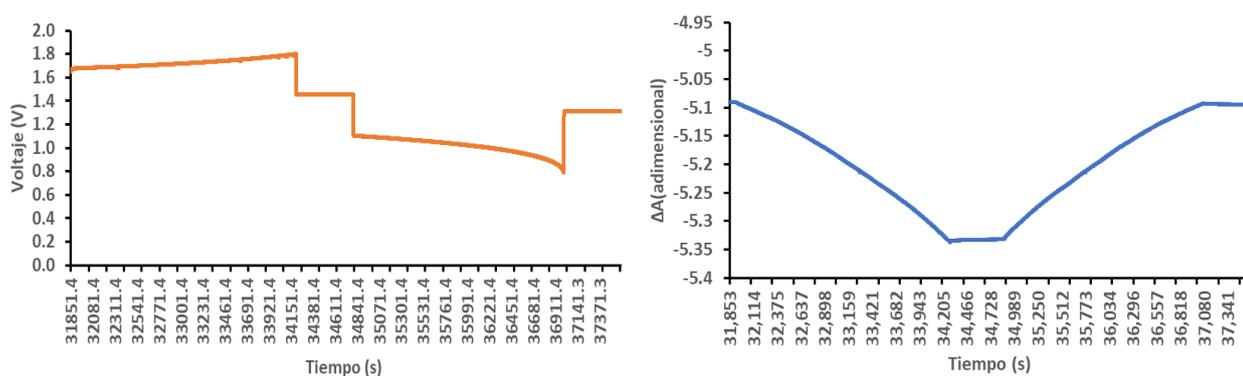


Figura 110: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 5 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.3 Ciclo 10

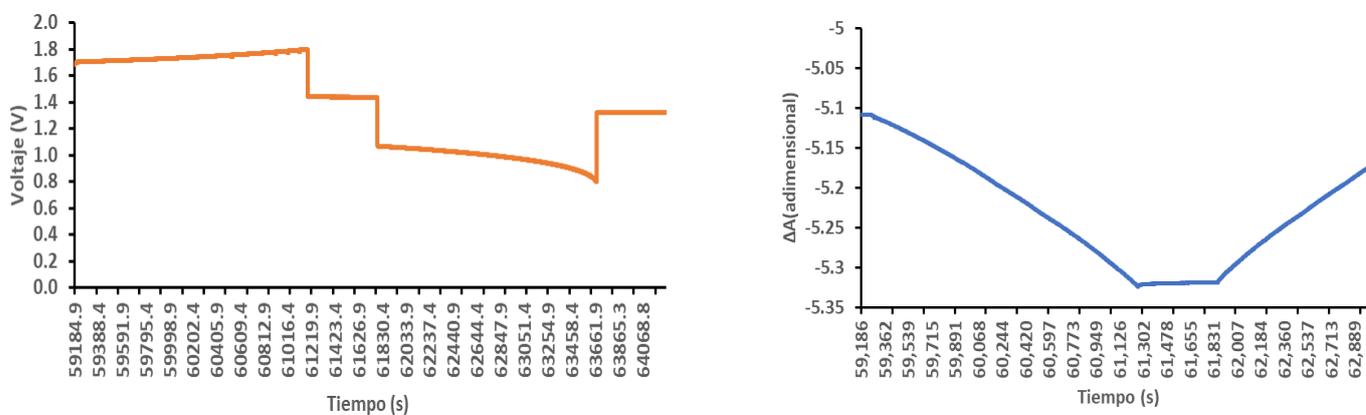


Figura 111: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 10 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.4 Ciclo 15

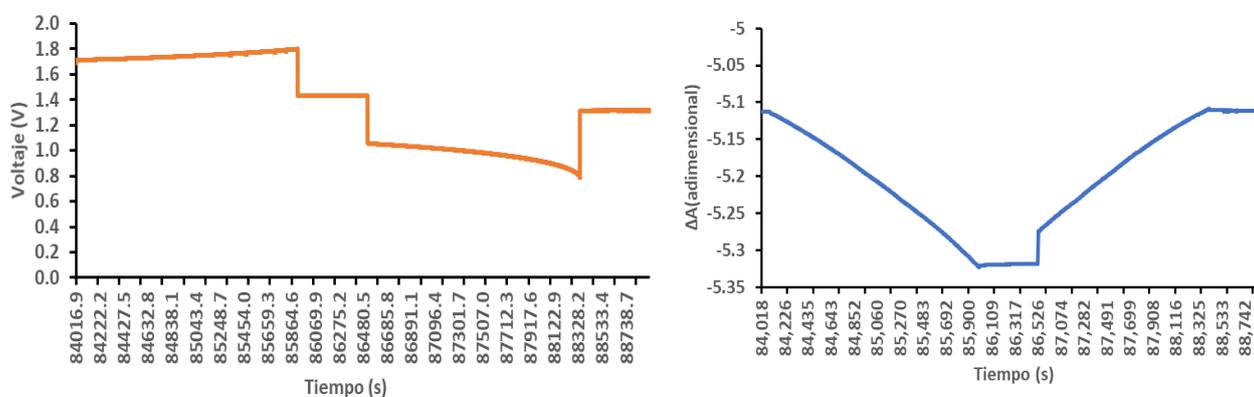


Figura 112: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 15 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.5 Ciclo 25

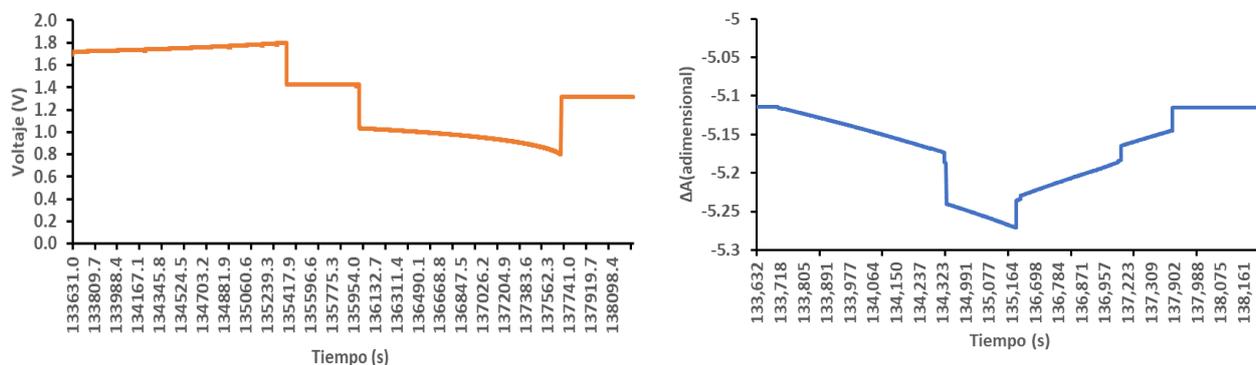


Figura 113: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 25 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.6 Ciclo 50

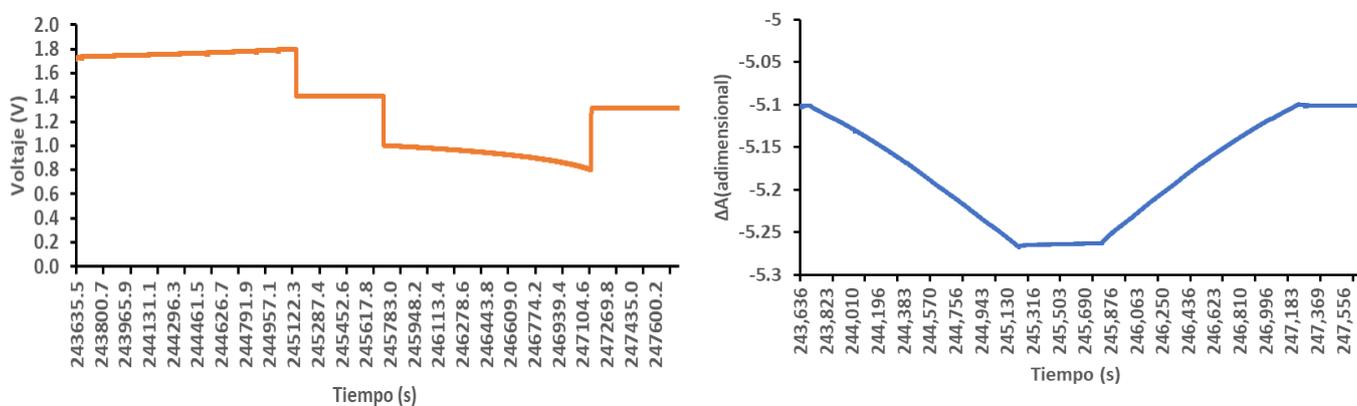


Figura 114: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 50 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.7 Ciclo 100

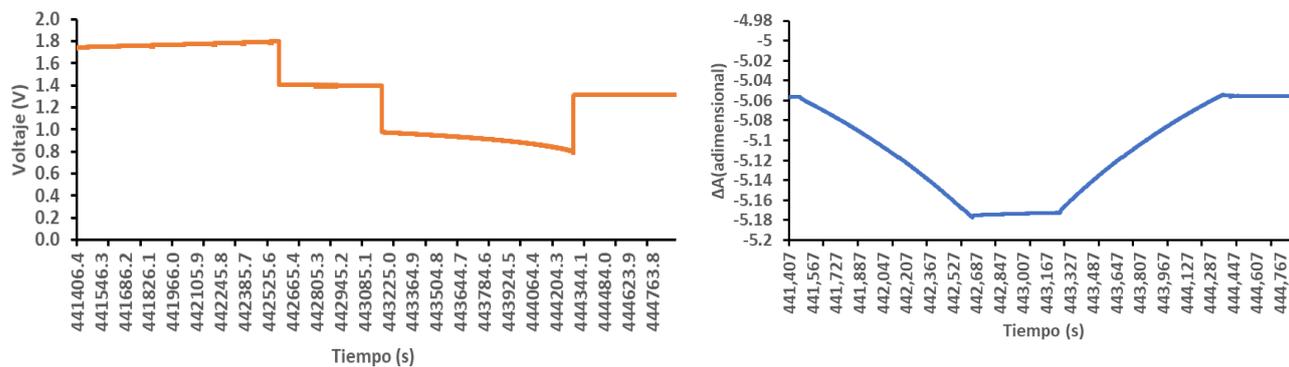


Figura 115: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 100 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .

A.4.8 Ciclo 150

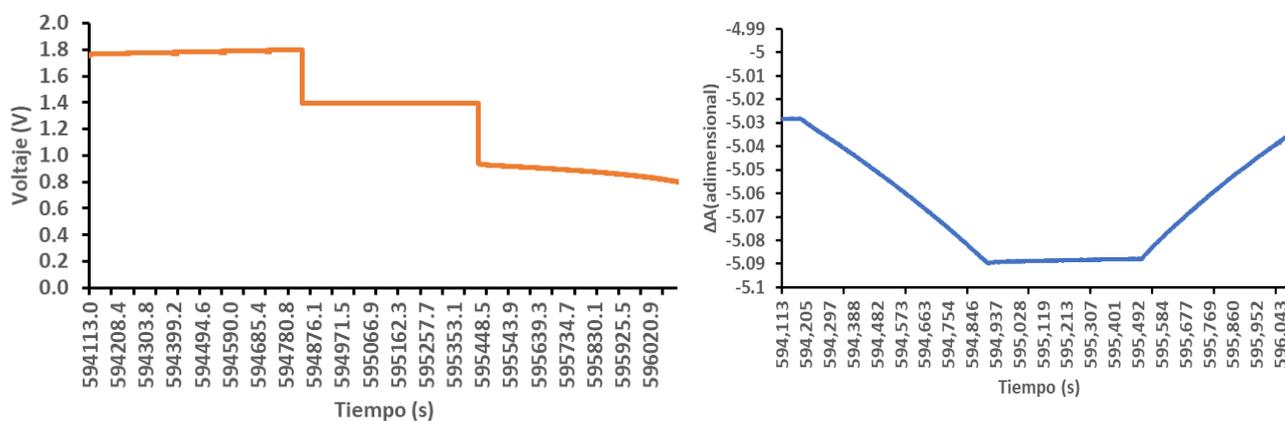


Figura 116: Variación del voltaje y de la absorbancia del anolito para una longitud de onda de 660 nm del ciclo 150 a lo largo del tiempo de la batería con electrodos TE-2mm a una densidad de 100 mA cm^{-2} .