



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO

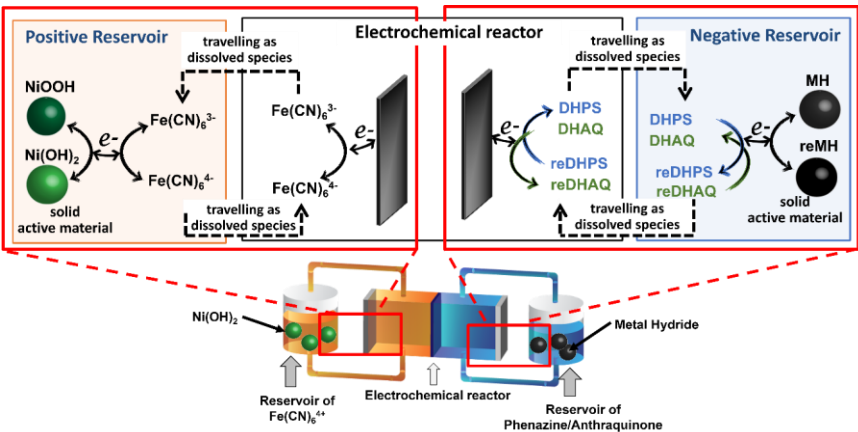
PLAN DE INVESTIGACIÓN

Reglamento de Doctorado. Artículo 14. Plan de investigación: Proyecto y desarrollo de la tesis doctoral.

CURSO ACADÉMICO
2021/2022

NOMBRE DOCTORANDO	Lara Lubián Hernando
PROGRAMA	Electroquímica. Ciencia y Tecnología (Interuniversitario)
TUTOR	Dr. Edgar Ventosa Arbáizar
DIRECTOR (y codirector si procede)	Director: Dr. Edgar Ventosa Arbáizar. Codirector: Dra. María Aránzazu Heras Vidaurre

PLAN DE INVESTIGACIÓN

TÍTULO	Baterías de flujo redox mediadas en medio neutro acuosas.
JUSTIFICACIÓN DEL TEMA OBJETO DE ESTUDIO	Los sistemas de almacenamiento de energía juegan un papel fundamental en la transición ecológica y la descarbonización de sistema eléctrico y el transporte. Entre los distintos sistemas de almacenamiento de energía, las baterías de flujo son una tecnología muy atractiva especialmente para el almacenamiento de energía estacionaria. Sin embargo, existen varias barreras que han impedido la comercialización de dichas baterías de flujo, por ejemplo, uso de materiales críticos, baja densidad de energía, bajo rango de temperatura de trabajo, etc. Por lo tanto, es de vital importancia para la sociedad el desarrollo de nuevas tecnologías de batería de flujo que puedan superar estas limitaciones. Entre las tecnología emergentes con mayor potencia dentro de las baterías de flujo se encuentran las baterías de flujo redox mediadas.[1] En estas baterías, el papel de las especies electroactivas disueltas en el electrolito cambia de ser responsable de almacenar la energía a transportar la carga a partículas sólidas electroactivas confinadas en los tanques externos.[2] El principio de funcionamiento se muestra en la Figura 1, donde se muestra como las especies disueltas (mediator) transportan las cargas hasta las partículas sólidas de alta densidad de energía (booster) confinadas en el tanque. De esta manera se consigue aumentar significativamente la densidad de energía.[3]  Figure 1. Ilustración de principio de funcionamiento de la batería de flujo redox mediada de Níquel – Hidruros Metálicos.

El Plan de Investigación se presenta una única vez. Plazo de Presentación: seis meses desde la fecha de admisión.

Si el Plan de Investigación sufriera alguna modificación –siempre antes de la Defensa de la Tesis Doctoral–, el alumno debe solicitarlo a la Escuela de Doctorado. Requiere la aprobación de la Comisión Académica del Programa de Doctorado.



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO

OBJETIVOS	El objetivo general de esta tesis doctoral es avanzar en la generación de conocimiento en el campo de las baterías de flujo redox mediadas en medio neutro dando lugar a la demostración de un prototipo a escala laboratorio que alcance unos rendimientos por encima del estado del arte. Para alcanzar este objetivo general, se ha definido una serie de objetivos específicos: • Desarrollar técnicas electroanalíticas específicas para evaluar procesos fundamentales en este campo emergente. • Estudiar y mejorar la ciclabilidad de las baterías acuosas basadas en moléculas redox orgánicas. • Establecer un porfolio de moléculas redox solubles con un amplio rango de potenciales redox. • Estudiar aspectos termodinámicos y cinéticos de la transferencia de carga entre la molecular redox disuelta (mediator) y las partículas sólidas electroactivas (booster). • Implementar el conocimiento generado en prototipos de laboratorio de baterías de flujo mediadas.
METODOLOGÍA	La metodología utilizada durante la realización de esta tesis doctoral se agrupa en 4 tareas principales. <u>Tarea 1. Desarrollo de técnicas específicas.</u> El campo de las baterías de flujo redox mediadas es relativamente reciente ya que los primeros trabajos comenzaron a publicarse tan solo hace 5 - 10 años. No es sorprendente que no se hayan desarrollado técnicas específicas para el estudio de los procesos fundamentales de este tipo de batería. Por lo tanto, en la primera tarea se establecerán dos técnicas para estudiar dos tipos de procesos específicos en este campo. Por un lado, se implementará la espectroelectroquímica en baterías de flujo. Para ello, contamos con la colaboración del grupo GAIN liderado por el Prof. Colina. Esta técnica nos permitirá estudiar procesos de degradación de moléculas redox orgánicas, así como evaluar los procesos de transferencia de carga entre las moléculas disueltas y las partículas sólidas electroactivas confinadas en los tanques externos. Por otro lado, se desarrollará una técnica basada en la microscopía electroquímica para estudiar las cinéticas de transferencia de carga. La experiencia del director Dr. Ventosa durante sus estancias en el grupo del Prof. Schuhmann será de gran ayuda para establecer dicha técnica a la aplicación específica.

El Plan de Investigación se presenta una única vez. Plazo de Presentación: seis meses desde la fecha de admisión.

Si el Plan de Investigación sufriera alguna modificación –siempre antes de la Defensa de la Tesis Doctoral–, el alumno debe solicitarlo a la Escuela de Doctorado. Requiere la aprobación de la Comisión Académica del Programa de Doctorado.



Tarea 2. Mejora de la vida útil de baterías acuosas orgánicas.

En una batería de flujo redox mediada, las moléculas orgánicas disueltas actúan como portadores de carga entre el reactor electroquímico y las partículas sólidas electroactivas confinadas en los tanques externos. Por lo tanto, es de fundamental importancia que el sistema de flujo básico compuesto por las moléculas orgánicas, proporcionen una alta reversibilidad y ciclabilidad. Por lo tanto, los principales procesos que contribuyen a la caída de capacidad en las baterías de flujo acuosas orgánicas serán estudiadas para poder ser mejoradas. Con ayuda de técnicas in-line como la espectroelectroquímica y técnicas post-mortem como la resonancia magnética nuclear se evaluarán tres procesos; la estabilidad química de las moléculas orgánicas, el crossover de moléculas a través de la membrana selectiva y el desbalanceo de cargas derivado de procesos electroquímicos irreversibles como la reducción de oxígeno.

Tarea 3. Establecimiento de un porfolio de moléculas redox.

El potencial redox de las moléculas disueltas y las partículas sólidas electroactivas deben ser muy similares para que se dé lugar a la transferencia de carga de forma espontánea. Las moléculas orgánicas presentan la gran ventaja de poder ajustar el potencial redox mediante la incorporación de grupos funcionales. Por ejemplo, el potencial redox de la antraquinona puede moverse hacia potenciales redox más catódicos (negativos) mediante la incorporación de grupos funcionales electro-dadores, mientras que el potencial redox se moverá hacia potenciales más anódicos cuando se incorporan grupos funcionales electro-aceptores. Actualmente se está colaborando con el grupo de síntesis orgánica SINTORG liderado por el Prof. Sanz en el marco del Artículo 83 con una empresa y de un proyecto europeo. Se propone establecer un porfolio de moléculas con potenciales redox que cubran un amplio espectro de potenciales redox. Para ello, las moléculas orgánicas se estudiarán mediante voltamperometría cíclica. Las moléculas más prometedoras serán evaluadas en celda de flujo donde se medirá la evolución de su potencial redox con el estado de carga mediante el uso de un electrodo de referencia y un hilo de platino en el tanque externo. Este screening será fundamental para el correcto desarrollo de las tareas 4 y 5.

Tarea 4. Estudio de procesos de transferencia de carga.

La transferencia de carga entre las moléculas redox disueltas y las partículas sólidas electroactivas debe ser espontáneo y reversible desde el punto de vista termodinámico, además de rápido desde el punto de



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO

	vista cinético. En esta tarea se evaluará la idoneidad de pares mediador – booster desde el punto de vista termodinámicos, siendo este parámetro el primer filtro en la búsqueda de nuevos pares. La evolución del potencial redox en equilibrio con el estado de la carga es fundamental. Para el caso de moléculas redox disueltas, se realizará utilizando una celda de flujo y mediando el potencial redox del electrolito en el tanque externo. En el caso de partículas sólidas electroactivas (booster), se realizará mediante la preparación de una película fina utilizando la técnica de galvanostatic intermiten tritation technique (GITT) en celda de tres electrodos. Los aspectos cinéticos se evaluarán mediante la microscopía electroquímica de barrido. En particular, se utilizará la técnica desarrollada en la tarea anterior que se basa en el uso de recessed microelectrodes. <u>Tarea 5. Implementación de conocimiento en prototipos de laboratorio.</u> En esta tarea final, se implementará el conocimiento generado en las tareas anteriores para desarrollar prototipos a escala laboratorio. Se utilizarán prototipos con una única celda de 10 cm² (aprox. 1 V y 0.5 W) y un volumen de tanque externo de unos 10 mL, siendo capaces de almacenar 0.5 Wh. El empaquetamiento de las partículas electroactivas será estudiado ya que juega un papel fundamental tanto en la cinética como en la densidad de energía. Se fabricarán “monolitos” porosos de partículas sólidas evaluando la influencia de la porosidad y la creación de canales artificiales en la fluidez, cinética y la densidad de energía alcanzadas. Cuando sea posible, se utilizarán celdas de flujo simétricas, por ejemplo ferrocianuro – ferricianuro, para simplificar el análisis antes de optimizar las condiciones de trabajo en celda de flujo completa. Se evaluaron parámetros vitales de funcionamiento como la eficiencia energética, la densidad de energía y la vida útil para poder compararlos con el estado del arte.
MEDIOS Y RECURSOS MATERIALES DISPONIBLES	Para el desarrollo de esta tesis, se dispone de todos los medios y recursos materiales disponibles en el grupo de investigación ProElectro liderado por el Dr. Ventosa, por ejemplo: caja de guantes, cicladores de baterías, potencióstatos, impresora 3-D SLD, cámara climática, etc. Además, se tendrá acceso a equipos adicionales de dos grupos con los que se colabora estrechamente. Por parte del grupo de investigación GAIN (Prof. Colina) se tendrá acceso a equipo y conociendo en espectroelectroquímica. Y por parte del grupo de investigación SINTORG (Prof. Sanz) se tendrá acceso a moléculas nuevas y técnicas de caracterización como la resonancia magnética nuclear.

El Plan de Investigación se presenta una única vez. Plazo de Presentación: seis meses desde la fecha de admisión.

Si el Plan de Investigación sufriera alguna modificación –siempre antes de la Defensa de la Tesis Doctoral-, el alumno debe solicitarlo a la Escuela de Doctorado. Requiere la aprobación de la Comisión Académica del Programa de Doctorado.



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO

PLANIFICACIÓN TEMPORAL AJUSTADA A TRES AÑOS	Se plantea un cronograma en el que se detalla la planificación de las 5 tareas durante los próximos 3 años. <table border="1"><thead><tr><th>Tarea</th><th>Año 1</th><th>Año 2</th><th>Año 3</th></tr></thead><tbody><tr><td>T1</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>T2</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>T3</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>T4</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>T5</td><td></td><td></td><td></td></tr></tbody></table>	Tarea	Año 1	Año 2	Año 3	T1				T2				T3				T4				T5			
Tarea	Año 1	Año 2	Año 3																						
T1																									
T2																									
T3																									
T4																									
T5																									
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1. Ventosa E, Guarnieri M, Trov A, Flox C, Marcilla R, Soavi F, et al. Redox flow batteries : Status and perspective towards sustainable stationary energy storage. J Power Sources. 2021;481. 2. Ventosa E. Mediated Alkaline Flow Batteries: From Fundamentals to Application. ACS Appl Energy Mater. 2019;2(11):8328–8336. 3. Páez T, Zhang F, Muñoz MÁ, Lubian L, Xi S, Sanz R, et al. The Redox-Mediated Nickel – Metal Hydride Flow Battery. 2022;2102866:1–7.																								

Lugar y fecha de entrega

En Burgos, a 3 de Mayo de 2021

DOCTORANDO

DIRECTOR

(firma)

(firma)

La Comisión Académica del Programa de Doctorado en su sesión de fecha:

RESUELVE:

- ☐ Valorar favorablemente el Plan de Investigación
- ☐ Valorar desfavorablemente el Plan de Investigación:

Burgos, (fecha /date)

El Coordinador del Programa de Doctorado

El Plan de Investigación se presenta una única vez. Plazo de Presentación: seis meses desde la fecha de admisión.

Si el Plan de Investigación sufriera alguna modificación –siempre antes de la Defensa de la Tesis Doctoral-, el alumno debe solicitarlo a la Escuela de Doctorado. Requiere la aprobación de la Comisión Académica del Programa de Doctorado.



UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO

Fdo.:

El Plan de Investigación se presenta una única vez. Plazo de Presentación: seis meses desde la fecha de admisión.

Si el Plan de Investigación sufriera alguna modificación –siempre antes de la Defensa de la Tesis Doctoral-, el alumno debe solicitarlo a la Escuela de Doctorado. Requiere la aprobación de la Comisión Académica del Programa de Doctorado.