



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Revisión bibliográfica de compuestos
ferrocenilicos con aplicación en Baterías de Flujo
Redox**

TESINA

Que para obtener el título de

Ingeniero Químico

P R E S E N T A

Daniel De Jesús Nuñez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Yolanda Caballero Arroyo
VOCAL: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet
SECRETARIO: Dra. Elena Klimova
1er. SUPLENTE: Dra. Minerva Monroy Barreto
2° SUPLENTE: Mario Alfredo Garcia Carrillo

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO 207 DEL EDIFICIO F DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Elena Klimova

SUPERVISOR TÉCNICO

Dra. Jessica Jazmín Sánchez García

SUSTENTANTE (S):

Daniel de Jesús Núñez



Lista de abreviaturas y símbolos

Abreviaturas

O: Especie oxidada/ Agente oxidante/ Oxidante.

R: Especie reducida/ Agente reductor/ Reductor.

WE: Electrodo de trabajo/ Electrodo indicador.

RE: Electrodo de referencia.

CE: Electrodo auxiliar.

RFB: Redox Flow battery o batería de flujo redox.

Ipa: Corriente de pico anódica.

Ipc: Corriente de pico catódica.

Å: Amstrong.

CV: Voltamperometría cíclica.

Fc: Ferroceno.

CE: Eficiencia coulombica.

VE: Eficiencia de diferencia de potencial.

EE: Eficiencia energética.

OCP: Potencial de circuito abierto.

ESP: Distribución de potencial electrostático.

NARFB: Batería de flujo redox no acuosa.

BROM: Moléculas orgánicas redox bipolares.

BEE: Electrolito eutéctico biredox.

Símbolos

E_0 : Potencial redox estándar.

E_{cell}^e : Potencial de equilibrio de una celda unitaria.

E_c^e : Potencial de electrodo estándar de la reacción catódica.

E_a^e : Potencial de electrodo estándar de la reacción anódica.

C_{ox} : Concentración de la especie oxidada.

C_{red} : Concentración de la especie reducida.

ΔG_{cell} : Energía libre de Gibbs de la celda.

E_c^e : Potencial de equilibrio de la reacción catódica.

E_a^e : Potencial de equilibrio de la reacción anódica.

$\sum |n|$: Sobre potencial total en la celda.

$\sum |I|R$: Perdida óhmica total.

j : Densidad de corriente.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Electroquímica.....	5
2.2 Caracterización electroquímica (voltamperometría cíclica).	12
2.3 Baterías de flujo redox.....	13
2.4 Ferroceno.....	24
3. FERROCENO CON APLICACIONES EN MATERIALES	26
4. FERROCENO CON APLICACIÓN EN BATERÍAS DE FLUJO REDOX (RFB)	27
5. BATERÍAS DE FLUJO REDOX ORGÁNICAS ACUOSAS (AORFB)	29
5.1 Sulfonato de amonio de ferroceno ($\text{Fc-SO}_3\text{NH}_4$)	29
5.2 1,1'-bis(sulfonato)ferroceno disodico (1,1'-FcDS)	34
5.3 Ferroceno bis(propil sulfito sódico) ($\text{Fc-SO}_3\text{Na}$)	42
5.4 Bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br)	46
5.5 Dicloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc).....	50
5.6 Cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) y N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano1,2-diaminio dibromuro, (FcN_2Br_2):.....	56
6. BATERÍAS DE FLUJO REDOX ORGÁNICAS NO ACUOSAS (NAORFB)	64
6.1 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE)	64
6.2 $\text{Fc}_n\text{Ph-TFSI}$ ($n=2, 4, \text{ y } 6$).....	70
6.3 1-(ferrocenil-metil-amino)antraquinona (FcMeAAQ)	78
6.4 N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI)	83
6.5 N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI).....	91
6.6 Dimetilferroceno (DMFc)	95
6.7 N-ferrocenilftalimida (FcPI)	101
7. DISCUSIÓN	108
8. CONCLUSIONES	114



1. INTRODUCCIÓN

Con la población mundial y la economía en constante crecimiento, la demanda de energía está aumentando rápidamente. Para reducir el uso de los combustibles fósiles, la crisis ambiental y crisis energéticas se proponen nuevas fuentes de energía renovable para cumplir esta demanda en todo el mundo¹. Dentro de las energías renovables, la energía solar y la eólica son de naturaleza intermitente, la energía generada de ambas fuentes no puede ser incorporada directamente a la red existente, de lo contrario, trae inestabilidad y paradas en el suministro energético².

En este contexto, una nueva fuente de generación y almacenamiento de energía, son las baterías de flujo redox (RFB), las cuales destacan como una de las tecnologías más prometedoras debido a sus únicas ventajas en términos de diseño modular independiente, larga vida útil, respuesta rápida y respeto al medio ambiente. Estas baterías se clasifican en acuosas y no acuosas, una característica de las RFB acuosas son su baja densidad de energía debido al estrecho voltaje de la electrólisis del agua, que pone en peligro su competencia con otras tecnologías de almacenamiento de energía. Mientras que las RFB no acuosas usan diversos disolventes. Los compuestos organometálicos, en especial el ferroceno ha sido ampliamente estudiado como una especie activa para RFBs acuosas y no acuosas debido a sus buenas propiedades electroquímicas y su rápida cinética, el cual es muy atractivo debido a su bajo costo de producción.

En este trabajo de investigación bibliográfica, se recopila la información sobre el funcionamiento de las baterías de flujo redox y la sinergia que le da el ferroceno al ser incorporado como un sustituyente ya sea en el ánodo o en el cátodo para una mejor diferencia de potencial, se abarcan las RFB's acuosas y no acuosas con las características principales de sus propiedades electroquímicas con la finalidad de hacer una comparación de sus propiedades que nos ayude a la predicción de nuevas estructuras que favorezcan su aplicación como RFB para ser utilizadas en un futuro como una tecnología verde.

¹ H.E Murdock, T.A.D. Gibb, F. Appavou, A. Brown, B. Epp, B. Kondev, Sawin, J. (2019). *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*, 20129.

² G.L. Soloveichik. (2015). *Chemical Reviews*, 11533-11558.



2. ANTECEDENTES

2.1 Electroquímica

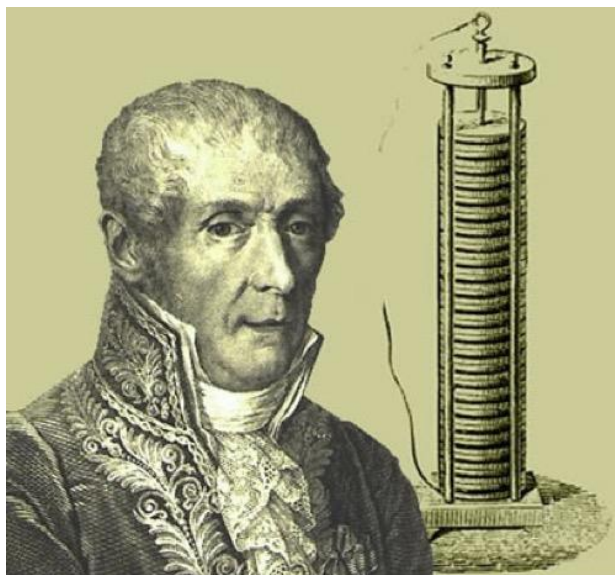


Figura 1: Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta y la pila voltaica.

A finales de 1799 Alessandro Volta inventó la pila eléctrica y comunicó su invento a la Royal Society de Londres en 1800. Los estudios que le llevaron a desarrollar este revolucionario dispositivo comenzaron en 1792, después de que Volta leyera los trabajos de Luigi Galvani sobre la existencia de una electricidad intrínseca en los organismos vivos.³

Con el descubrimiento de una fuente sostenible de corriente eléctrica, se sentaron las bases para el rápido desarrollo del área de la ciencia que ahora se conoce como electroquímica. En 1835, Michael Faraday ya había definido el ánodo, el cátodo, el electrodo, el electrolito y el ion: conceptos sin los cuales es prácticamente imposible cualquier descripción definitiva de la electroquímica.⁴

Hay diversas investigaciones que están en progreso para desarrollar nuevas baterías con más energía, capacidad de recarga más rápida, más ligeras y a menor costo. En el centro de dicho desarrollo están las reacciones de oxidación-reducción que dan energía a las baterías. La electroquímica es el estudio de las relaciones entre la electricidad

³ M. Piccolino, *Trends in Neurosci.*, 23 (2000) 157-151.

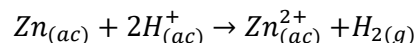
⁴ C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier, (2007).



y las reacciones químicas e incluye el estudio de los procesos espontáneos y no espontáneos.

En cualquier reacción redox debe ocurrir tanto la oxidación como la reducción. Si una sustancia se oxida, entonces la otra se debe reducir. La sustancia que hace posible que otra se oxide se llama agente oxidante o simplemente oxidante. El agente oxidante adquiere los electrones de la otra sustancia y entonces se reduce. Un agente reductor, o simplemente reductor, es una sustancia que cede electrones y, en consecuencia, ocasiona que otra sustancia se reduzca. Por lo tanto, el agente reductor se oxida en el proceso.

En la siguiente ecuación, $H^+_{(ac)}$ (la especie que se reduce) es el agente oxidante, y $Zn_{(s)}$ (la especie que se oxida) es el agente reductor.⁵



A continuación, se presenta la terminología utilizada en el campo de la electroquímica^{3,6}.

Redox: proceso que implica tanto una reducción como una oxidación.



Pareja redox: especie química que tiene al menos dos estados de oxidación y que, por tanto, puede actuar como especie reducida u oxidada (según el estado de oxidación); por ejemplo: Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Oxidación: se refiere al proceso en el que una especie química pierde uno o más electrones; es la inversa de la reducción.

Agente oxidante/ Oxidante (O): la especie química que sufre la reducción, permitiendo la oxidación de una especie diferente.

⁵ T. L. Brown, Química la Ciencia Central, Pearson Hispanoamérica, 2014.

⁶ A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC, Compendium of Chemical Terminology: IUPAC Recommendations, Blackwell Science: Oxford, England; Malden, MA, USA, 1997.



Reducción: se refiere al proceso en el que una especie química gana uno o más electrones; es el reverso de la oxidación.

Agente reductor/ Reductor (R): la especie química que sufre la oxidación, permitiendo la reducción de una especie diferente.

Celda electroquímica: dispositivo que implica la presencia de corrientes eléctricas como resultado de reacciones químicas redox; puede ser una celda galvánica, cuando las reacciones son espontáneas, o una celda electrolítica, cuando las reacciones no son espontáneas.

Celda galvánica (voltaica): dispositivo autoalimentado que produce electricidad por medio de la energía química; está limitada por el suministro de las sustancias químicas contenidas en el interior del dispositivo; consta de dos electrodos (ánodo y cátodo) y una solución electrolítica; el cátodo es positivo con respecto al ánodo.

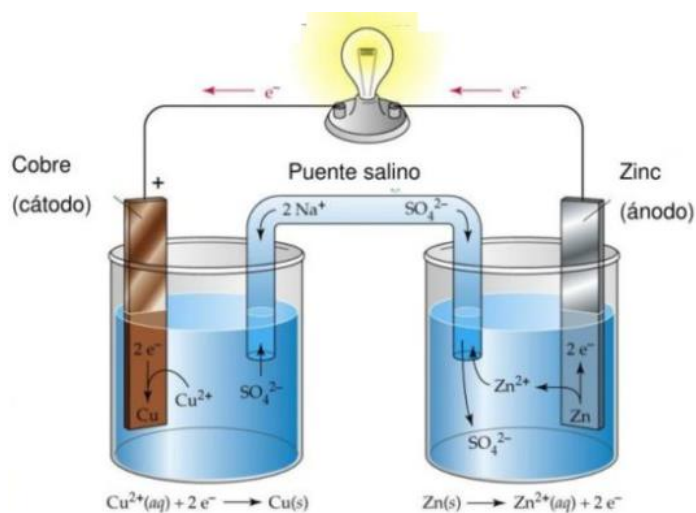


Figura 2: Celda galvánica de Zn/Cu.



Celda electrolítica: dispositivo consumidor de energía que convierte la energía eléctrica en energía química; consta de al menos dos electrodos y una solución electrolítica; el cátodo es negativo respecto al ánodo.

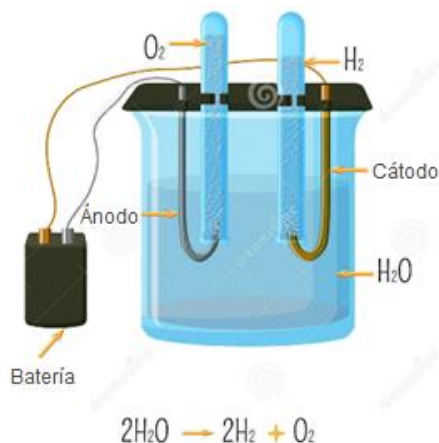


Figura 3: Celda electrolítica (electrólisis del agua).

Electrodo: representa un conductor/ semiconductor eléctrico, en una celda electroquímica; en electroquímica, es la fase conductora donde se produce la transferencia de electrones; puede ser un ánodo o un cátodo.

Ánodo: electrodo donde se produce la oxidación.

Cátodo: electrodo donde se produce la reducción.

Electrodo de trabajo (WE)/ Electrodo indicador: electrodo en el que se producen los procesos redox objeto de estudio; los WE suelen ser cátodos; ejemplo: electrodo selectivo de iones o metal noble.

Electrodo de referencia (RE): electrodo que puede mantener un potencial constante bajo condiciones experimentales cambiantes; el potencial WE está referenciado frente al potencial RE; los RE son típicamente ánodos en celdas electroquímicas; ejemplo: NHE.



Electrodo Auxiliar (CE): electrodo que ayuda a pasar la corriente que fluye a través de la celda; la corriente viaja entre el WE y el CE; típicamente ningún proceso de interés (bajo estudio) ocurre en la superficie del CE; ejemplo: Alambre de Pt.

Electrolito de apoyo: sustancia iónica (normalmente una sal) que está presente en una solución para garantizar su conductividad; ejemplo: KCl. El electrolito de soporte reduce los efectos de migración en la solución; no experimenta la química redox, por lo que sus iones se denominan iones espectadores. A veces, el electrolito de soporte se denomina simplemente electrolito.

Batería: una o varias celdas galvánicas.

Pila de combustible: dispositivo similar a una pila galvánica utilizado para la conversión de energía química en electricidad, sostenido por un suministro continuo de reactivos químicos procedentes del exterior de la pila.

Sistema primario: un sistema primario o pila es aquel cuya vida útil termina una vez que sus reactantes se han consumido por el proceso de descarga.

Sistema secundario: un sistema secundario o batería es capaz de volverse a cargar con un paso de corriente de signo contrario al de la descarga cuando sus reactantes se han agotado. Por lo tanto, un sistema secundario o batería podría considerarse una unidad de almacenamiento de energía electroquímica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la energía derivada de la corriente externa se almacena como energía química, y no como energía eléctrica como en un capacitor o también llamado condensador.



En la tabla 1 se tiene una clasificación de baterías/pilas de acuerdo a la energía suministrada y a la aplicación que tienen.⁷

Tabla 1: Clasificación de las baterías/pilas en relación a su tamaño y aplicaciones.

Tipo	Energía suministrada	Aplicaciones
Baterías/pilas miniaturizadas	0.1–2 Wh	Relojes eléctricos, microelectrónica, desarrollo de implantes médicos.
Baterías/pilas para equipos portátiles	2–100 Wh	Linternas–luces, juguetes, herramientas, sistemas electrónicos portátiles (radio, TV, ordenador, teléfono).
Baterías SLI (starting, lighting and ignition).	100–600 Wh	Vehículos y maquinaria agrícola.
Baterías de tracción de vehículos	20–630 Wh	Montacargas, locomotoras, submarinos.
Baterías estacionarias	0.25–5 MWh	Sistemas energéticos de emergencia, almacenamiento de energía local, relés de estaciones remotas.
Baterías de nivelación de carga	5–100 MWh	Regulación de los máximos y mínimos de consumo energético de las ciudades.

El potencial de equilibrio de una celda unitaria, celda E_{cell}^e , en modo galvánico (es decir, de descarga o generación de electricidad) se obtiene por la diferencia entre los potenciales de electrodo estándar de la reacción catódica y anódica, E_c^e y E_a^e :

$$E_{cell}^e = E_c^e - E_a^e$$

Esto viene determinado por la termodinámica de la reacción y está relacionado con el cambio de energía libre de Gibbs, ΔG_{cell} , que es la máxima energía termodinámica disponible en la celda. En un sistema ideal y reversible, E_c^e y E_a^e pueden obtenerse a partir

⁷ C. Vincent, B. Scrosati, Modern Batteries, Elsevier, 1997.



de la ecuación de Nernst en función de las concentraciones medibles de las especies C_{ox} y C_{red} :

$$E_e = E_e^\circ + \frac{2.3RT}{zF} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

donde E_e es el potencial de equilibrio de la reacción anódica o catódica, E_e° es el potencial estándar del par redox, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) y z la estequiometría de los electrones.

En realidad, el potencial de la celda, E_{cell} , se aleja de las condiciones de equilibrio ya que intervienen otras pérdidas de potencial, como el sobrepotencial en cada electrodo, las pérdidas óhmicas en los electrolitos, la membrana/los separadores y los materiales de los electrodos. La ecuación que determina el potencial de la celda de cualquier batería puede escribirse como:

$$E_{cell} = E_{cell}^e - \sum |n| - \sum |I|R$$

donde $\sum |n|$ es el sobrepotencial total en la celda y $\sum |I|R$ la pérdida óhmica total. La celda E_e viene dada por la elección de las reacciones del electrodo y su termodinámica inherente, $\sum |n|$ por la cinética del electrodo (incluyendo la transferencia de carga y la transferencia de masa) y $\sum |I|R$ por la ley de Ohm. $\sum |I|R$ se compone del sobrepotencial de activación, n_{act} , y del sobrepotencial de transporte de masa (polarización de la concentración) n_{conc} , para ambos procesos del electrodo.

2.2 Caracterización electroquímica (voltamperometría cíclica).

Entre las técnicas de caracterización electroquímica, la voltamperometría cíclica es de las más utilizadas, esto se debe a la facilidad con la que se obtiene información cualitativa en una reacción electroquímica. Con esta técnica se obtiene información acerca de las reacciones químicas acopladas al proceso electroquímico como: datos termodinámicos del proceso redox, constantes cinéticas de una reacción química heterogénea, comportamientos que nos pueden indicar si existen reacciones químicas acopladas y/o procesos de adsorción. Es una técnica electroquímica interfacial (estudia el fenómeno que tiene lugar en la interfase electrodo-disolución), que mide cómo se modifica la intensidad que atraviesa una celda electrolítica sobre la que se aplica un potencial controlado.

La CV es usualmente el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico para un sistema nuevo, ya que permite obtener de manera rápida la localización de los potenciales de oxidación y reducción de las especies electroactivas y una evaluación conveniente de los efectos que tiene el medio en el proceso redox.

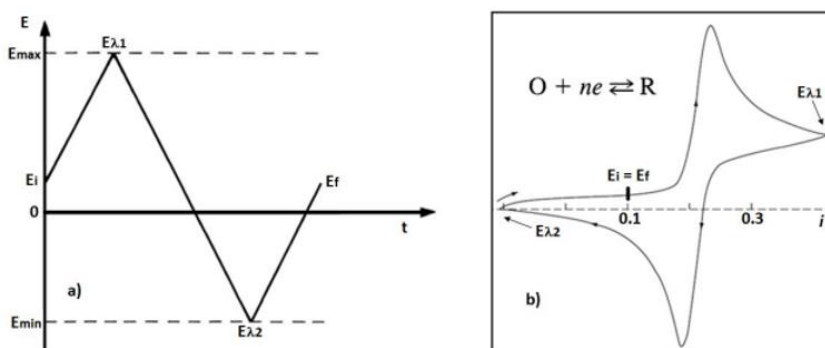


Figura 4: a) barrido triangular de potencial utilizado en un CV. b) se aprecia la señal obtenida como un voltamperograma para una especie que se encuentra en su estado reducido (R) y pasa a su estado oxidado (O).

En la CV un potenciostato aplica, sobre el electrodo de trabajo, un barrido triangular de potencial en una disolución no agitada que parte de un potencial inicial (E_i), llega a un potencial

máximo ($E_{\lambda 1}$) y regresa hasta un potencial mínimo ($E_{\lambda 2}$) hasta regresar a un potencial final (E_f) que puede ser igual al inicial (Fig. 4)⁶. Dependiendo de la información que se desea obtener se pueden realizar uno o varios ciclos. Durante el barrido de potencial, el potenciostato mide la corriente resultante y se obtienen gráficas de la corriente (i) en función del potencial aplicado (E) respecto al valor de potencial del electrodo de referencia a lo que se denomina un voltamperograma.



Los picos anódicos apuntan hacia arriba y los catódicos hacia abajo, según la recomendación de la IUPAC. El potencial redox estándar E_0 se puede calcular:

$$E_0 = \frac{1}{2} [Ep(\text{cátodo}) + Ep(\text{ánodo})]$$

donde EP son los potenciales de pico. El cálculo de E_0 requiere el potencial del electrodo de referencia para comparar E_0 con los valores tabulados. Si los picos de corriente parecen deslizarse en función de la velocidad de barrido, el proceso es casi reversible (o, en un caso extremo, irreversible)⁸.

2.3 Baterías de flujo redox

La historia del desarrollo de las baterías de flujo redox es extensa, ya que abarca desde la época de los 40 hasta la actualidad. El concepto de RFB (Redox Flow Battery) apareció en 1949 en una patente de Kangro⁹, seguida de una publicación de Posner en 1955¹⁰, posteriormente en 1966 se probaron por primera vez las RFB de Zn-aire con un electrolito líquido fluyente¹¹. Los desarrollos modernos de las RFB fueron motivados por los primeros trabajos realizados en EE. UU. sobre posibles fuentes de energía para vuelos espaciales, en 1973 la Administración Internacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA por sus siglas en inglés) fundó el Centro de Investigación Lewis en Cleveland, Ohio, U.S.A. con el objetivo de investigar las celdas de flujo redox recargables eléctricamente, un sistema con características atractivas como:¹²

- Reacciones simples del electrodo,
- Corrientes de intercambio favorables (para algunas parejas redox);
- No se requieren altas temperaturas;

⁸ P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, 60 (1983) 702-706.

⁹ W. Kangro, German patent 914,264, 1949.

¹⁰ A. M. Posner, *Fuel*, 34 (1995) 330-338.

¹¹ M.A. Vertes, E. G. Katsoulis, J.E. Oxley, K. Alfredson, AD-639609, United States, 1996.

¹² M. Bartolozzi, *J. Power Sources*, 27(3) (1989) 219-234.



- No hay limitaciones en la vida del ciclo (para los pares redox)
- Reacciones electroquímicamente reversibles (algunos pares redox)
- Eficiencia energética global muy alta

El principio del sistema de baterías de flujo redox fue presentado por L. H. Thaller, de la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) de Estados Unidos, con la introducción de la batería de Fe-Cr en 1974¹³, seguida de la batería de Fe-Ti¹⁴. En ese momento, la tecnología de RFB estaba en desarrollo, principalmente por la NASA, que trabajaba en el desarrollo de la RFB de hierro-cromo y lo abandonó en 1984 con la publicación del informe final. Al mismo tiempo, en Japón, el Electrotechnical Lab. (ETL; actualmente Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada) realizaba investigaciones básicas, y el desarrollo del sistema Fe/Cr avanzaba como proyecto de la Organización de Desarrollo de Nuevas Energías y Tecnologías Industriales (NEDO).¹⁵ La investigación sobre los RFB introdujo, o retomó, varios sistemas como: Zn-Cl en 1974¹⁶, Zn-aire y Zn-Br en 1977^{17,18}, Zn-ferricianuro en 1979¹⁹, H₂-Br₂ en 1980²⁰, todo hierro en 1981²¹, Br-polisulfuro en 1984²² y todo vanadio en 1985²³.

¹³ L. H. Thaller, TM-X71540, NASA, (1974).

¹⁴ M. Reid, R.F. Gahn, TM X-736669, NASA, (1977).

¹⁵ T. Shigematsu, *SEI Tech. Rev.*, 73 (2011) 4-13.

¹⁶ P. Carr, P.C. Symons, D.J. Aller, US Patent 4,146,680 A, 1979.

¹⁷ A.J. Appleby, J. Jacquelin, J.P. Pompon, SAE Tech, Pap. 770381 1977.

¹⁸ H.S. Lim, A.M. Lackner, R.C. Knechtli, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1154-1157.

¹⁹ G.B Adams, Lockheed Missiles & Space Company, US Patent, 4,180,623^a, 1979.

²⁰ R.S. Yeo, D.T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 549-555.

²¹ L.W. Hruska, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 18-25.

²² R.J. Remik, P.G.P. Ang, Institute of Gas Technology, US Patent 4,485,154A, 1984.

²³ M. Skyllas-Kazacos, M. Rychick, R. Robins, US Patent 4,786,567A, 1988.



Tabla 2: Historia de las baterías de flujo redox (RFB)¹³

1949	Kangro (patente alemana): Cr/Cr y otros sistemas
1974	<p>Batelle: Cr/Cr, Fe/Cr, V, Mo, Mn y otros sistemas.</p> <p>La nasa dio a conocer el principio de la batería de radiofrecuencia. Patente básica de EE.UU.</p> <p>-Sistema Fe/Cr 1kW, informe final.</p> <p>ETL inició la investigación y el desarrollo de la batería de flujo redox (RFB).</p>
1980	<p>NEDO (Proyecto Moonlight) estableció el proyecto “Sistema avanzado de almacenamiento de energía eléctrica en baterías”.</p> <p>-RFB (ETL/Mitsui Engineering and Shipbuilding (MES)), NaS (Yuasa Battery), Zn/Br (Meidensha) y Zn/Cl₂ (Furukawa Electric).</p> <p>-ETL, sistema de Fe/Cr, 1 kW; MES, 60 kW NEDO (Sunshine Project).</p> <p>-RFB para la generación de energía solar (MES y Ebara).</p>
1985	La Universidad de Nueva Gales del Sur (UNSW; Australia) dio a conocer la RFB del sistema V y solicitó una patente básica.
1989	<p>ETL y Kashima Kita Electric Power desarrollo la batería de RFB del sistema V para el uso del vanadio de hollín.</p> <p>-Sistema V, 1 kW, 10 kW MES; 200 kW KEPCO y Sumitomo Electric.</p> <p>-Sistema Fe/Cr, 60 kW; sistema V 450 kW.</p>
1998	<p>ETL y Kashima Kita.</p> <p>-Prueba en vehículo del supercondensador redox de 10 kW.</p>
2001	<p>Sumitomo Electric puso en práctica la RFB del sistema V (para la nivelación de la carga, la compensación de la caída de tensión instantánea y el uso de emergencia).</p> <p>NEDO verificó la RFB para estabilizar la fluctuación de la producción de energía eólica. Sumitomo Electric: 170 kW, 6 MW.</p>
2011	El desarrollo de las RFB avanza en todo el mundo, incluso en Estados Unidos, Europa y China.



El renovado interés por las RFB después del año 2000 ha producido un gran número de nuevas RFB. En 2002 y 2003 se presentaron el V-Ce²⁴ y el V-polihaluro²⁵. Desde entonces se han propuesto otras RFB de vanadio, incluida una celda de V-Br²⁶. La RFB de plomo soluble se publicó por primera vez en 2004, la cual, con la ventaja de su simplicidad al ser una de las pocas celdas de RFB no divididas, sigue siendo de interés hoy en día²⁷. La RFB híbrida de Zn-Ce se patentó en 2004 y produce el mayor potencial de celda para una RFB acuosa y sigue desarrollándose²⁸. Otros RFBs incluyen el Zn-Ni²⁹, Cu-PbO₂³⁰, Cd-cloránil³¹, y H₂-Ce³². En la actualidad siguen apareciendo nuevas publicaciones con la finalidad de favorecer a las RFB.

Las baterías de flujo redox se denominan a veces pilas de combustible electroquímicamente regenerativas, ya que implican el suministro de un combustible y un oxidante almacenados externamente en forma de dos pares redox solubles que producen energía eléctrica cuando se someten a reacciones de oxidación y reducción en electrodos inertes que están separados por una membrana de intercambio iónico en una celda electroquímica. Sin embargo, las baterías de flujo redox se distinguen de las pilas de combustible por el hecho de que las reacciones electroquímicas implicadas son reversibles, es decir, son generalmente del tipo de batería secundaria, por lo que pueden recargarse sin sustituir el material electroactivo.³³ Aunque las pilas de combustible han sido consideradas anteriormente como posibles dispositivos de almacenamiento electroquímico, su bajísima eficiencia de ida y vuelta (menos del 40% frente al 70-85% de las baterías de flujo redox) las ha descartado como contendientes a corto plazo para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala.³⁴

²⁴ B. Fang, S. Iwasa, Y. Wei, T. Arai, M. Kumagai, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3971–3976.

²⁵ M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, 124 (2003) 299–302.

²⁶ M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, H. Verseema, *Int. J. Energy Res.*, 34 (2010) 182–189.

²⁷ R.G.A. Wills, J. Collins, D. Stratton-Campbell, C.T.J. Low, D. Pletcher, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2009) 955–965.

²⁸ F.C Walsh, C. Ponce de León, L. Berlouis, G. Nikiforidis, L.F. Arenas-Martínez, *ChemPlusChem*, 80 (2015) 288–311.

²⁹ J. Cheng, L. Zhang, Y.-S. Yang, Y.-H. Wen, G.-P. Cao, X.-D. Wang, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2639–2642.

³⁰ J. Pan, Y. Sun, J. Cheng, Y. Wen, Y. Yang, P. Wan, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1226–1229.

³¹ Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1422–1424.

³² H.M.H. Dewage, B. Wu, A. Tsoi, V. Yufit, G.J. Offer, N. Brandon, *J. Mater. Chem.*, A3 (2015) 9446–9450.

³³ Z. Melhem, *Electricity transmission, distribution and storage systems*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2013 pp. 415–437.

³⁴ M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) R55–R79.



La batería de flujo redox (fig. 5)³⁵ consta de dos depósitos para almacenar los electrolitos descargados/cargados, un sistema de conversión de energía (una pila de celdas) que comprende varias celdas conectadas en serie o en paralelo, bombas para suministrar los electrolitos a través del sistema de conversión de energía y la conexión al dispositivo generador/consumidor de energía.³⁶ El principio de una RFB es un par de reacciones electroquímicas de reducción y oxidación que ocurren en dos electrolitos líquidos que contienen iones metálicos, en donde las concentraciones dependerán de las reacciones químicas que se utilicen.

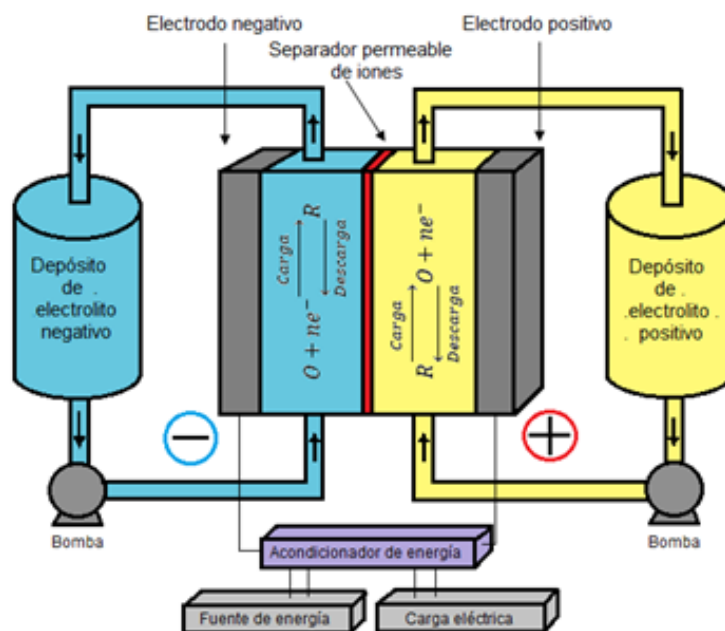


Figura 5: Un sistema clásico de RFB que muestra una celda dividida, la recirculación del electrolito a los tanques de retención y los controles eléctricos

La semirreacción de reducción en un electrodo extrae electrones e iones de un electrolito, mientras que la semirreacción de oxidación en el otro electrodo los recombina. Los iones migran de un electrodo al otro (del ánodo al cátodo) a través de un electrolito impermeable a los electrones, que son así forzados a través de un circuito externo que proporciona intercambio de energía eléctrica. Para mantener las soluciones en fase líquida, la celda debe funcionar a una temperatura cercana a la del ambiente, por lo que el electrolito

³⁵ L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, *J. Energy Storage*, 11 (2017) 119–153.

³⁶ M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, S. M. Farouq, M. Saleem, I. Mustafa, *Arab. J. Sci. Eng.*, 38 (2013) 723–739.



conductor de iones elegido para colocar entre los dos electrodos es una membrana polimérica. Ambas semiceldas están conectadas a tanques de almacenamiento externos que proporcionan el volumen necesario de soluciones electrolíticas que circulan por medio de bombas.³⁷

La pila se compone de un número de marcos de celdas que encierran electrodos bipolares que se mantienen juntos entre placas terminales rígidas (fig. 6)³³. La tasa de conversión de las especies redox activas en los electrodos (carga o descarga), la tensión de la pila y la corriente consumida/producida se rigen por los principios de la ingeniería electroquímica.

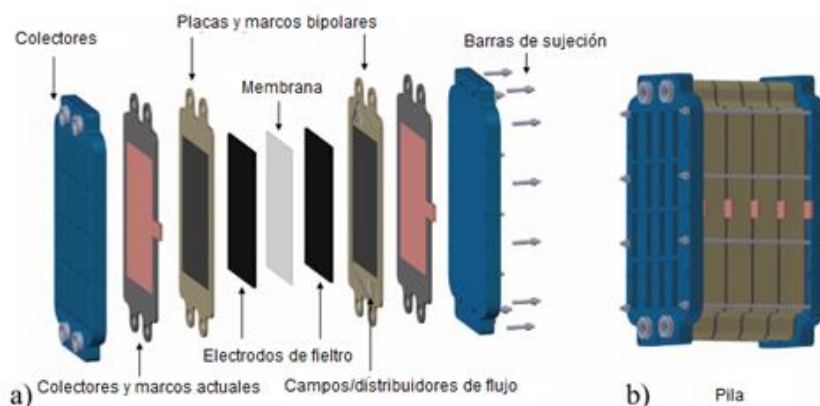


Figura 6: Componentes de una RFB. a) despiece de una celda unitaria mostrando sus componentes y b) una pila ensamblada

La principal ventaja de las RFB clásicas es que su potencia es independiente de su capacidad energética, ya que esta última depende del volumen del electrolito y de la concentración de especies activas, pero, no es válida en el caso de las RFB híbridas. Junto con la combinación de otros factores, como su densidad energética relativamente baja y su costo decreciente a mayor escala, las RFB han demostrado ser adecuadas para el almacenamiento de energía a media y gran escala. Las RFB son capaces de funcionar a temperatura y presión ambiente sin producir emisiones contaminantes, lo que ofrece una alternativa más segura que las baterías de iones de litio y una mayor eficiencia que las plantas de electrólisis-combustible. Además, no es necesario sincronizar cientos de baterías individuales. En su lugar, es posible que haya que reequilibrar dos electrolitos. Las aplicaciones más importantes son la nivelación de la carga de la red, junto con la energía

³⁷ P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 29 (2014) 325–335.



eólica, mareomotriz y solar, y las unidades de energía autónomas, remotas, de reserva o móviles. La sustitución del electrolito consumido por otro cargado también puede recuperar rápidamente la energía almacenada, un concepto que podría ser útil en vehículos especializados.

La unidad fundamental de la RFB es la celda de flujo electroquímico, normalmente dividida por una membrana en dos semiceldas alimentadas por sus correspondientes electrolitos. Una serie de celdas individuales se acumulan para crear pilas bipolares, los módulos básicos de un sistema de RFB (Fig. 7³³). La diferencia de potencial desarrollado a través de cada pila es la suma de la de las celdas individuales. A su vez, las pilas están dispuestas (mediante conexiones eléctricas en serie y en paralelo) en bancos o conjuntos, que son alimentados por bombas centrífugas con electrolito que circula hacia y desde sus depósitos, y conectados eléctricamente al convertidor de potencia y al sistema de control³³. Son posibles grandes matrices de módulos de ingeniería de producción³⁸, así como el acoplamiento a otras tecnologías de almacenamiento/generación de energía para aumentar el tiempo de respuesta y la capacidad, por ejemplo, utilizando turbinas de gas¹³ o energía termohidráulica³⁹.

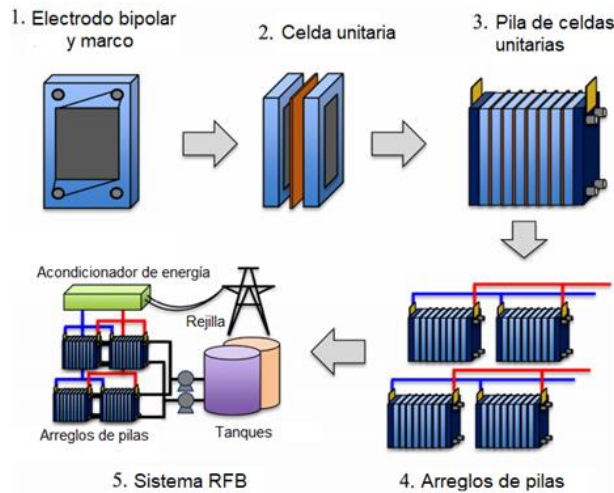


Figura 7: Las celdas individuales se agrupan en pilas modulares con flujo de electrolitos y conexiones eléctricas estratégicas para crear sistemas de RFB

En la figura 8 se tiene un esquema que muestra los tres tipos de clasificaciones de las RFB que se basa en las fases del electrodo y electrolito:

³⁸ A. Price, S. Bartley, S. Male, G. Cooley, *Power Eng. J.*, 13 (1999) 122–129.

³⁹ Y. Arya, N. Kumar, *JESTECH*, 19 (2016) 1–16.

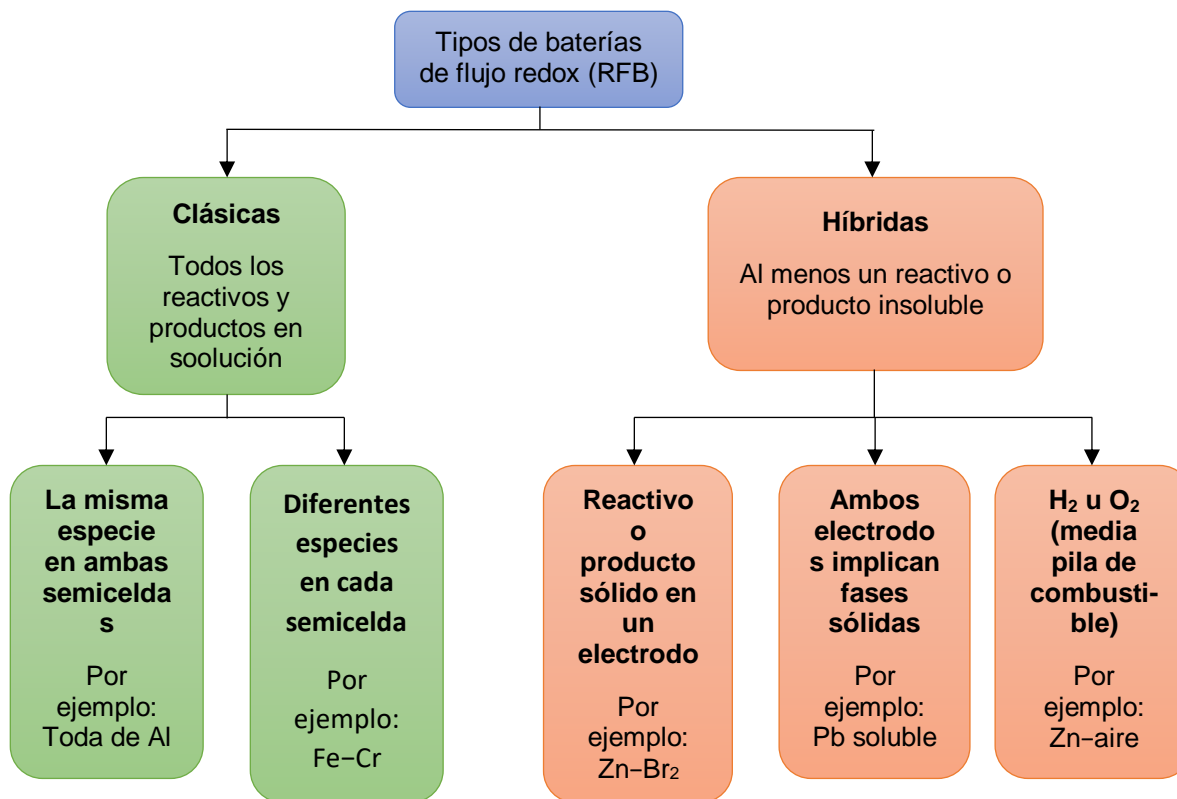


Figura 8: Clasificación de las baterías de flujo redox, mostrando los tipos clásicos (redox/redox) e híbridos (capa sólida/redox o gas/redox).

1. En la RFB clásica no se produce ningún cambio de fase en los electrodos; todas las especies electroactivas permanecen solubles, por ejemplo, la RFB toda de vanadio. Los electrodos son inertes pero deben tener superficies electrocatalíticas eficaces. La energía se almacena sólo en los electrolitos. Los problemas más comunes en estas RFB son la cinética lenta, la mezcla cruzada de los electrolitos de las medias celdas y la inestabilidad de los reactivos.
2. En la RFB híbrida de tipo 1, al menos una de las reacciones del electrodo implica un cambio de fase, de manera que algunas de las especies electroactivas se encuentran en la fase sólida o gaseosa. Si la electrodeposición tiene lugar en un electrodo, la capacidad de almacenamiento se limita por el volumen de las semiceldas. Aunque su viabilidad ha sido bien demostrada por la RFB comercial de Zn-Br⁴⁰, estos sistemas pueden ser propensos a bloquearse debido al

⁴⁰ PC. Butler, P.A. Eidler, P.G. Grimes, S.E. Klassen, R.C. Miles, Handbook of Batteries, McGraw-Hill, **2001**.



desprendimiento de sólidos/dendritas, a los efectos de borde en los electrodos y a los efectos de entrada/salida de flujo²⁵. En los sistemas híbridos que implican la deposición de metales, por ejemplo, Zn-Ce⁴¹, puede producirse una autodescarga lenta por corrosión del depósito. También es difícil conseguir depósitos compactos en condiciones controladas de transporte mixto o de masa. En esta categoría se incluyen las RFB de medio combustible, que pueden sufrir la difusión de líquido a la media celda que contiene gas y el bloqueo de la membrana³³.

3. La RFB híbrida de tipo 2 presenta cambio de fase en ambos electrodos de la celda. Ambas reacciones de media celda implican cambios de fase en las superficies de los electrodos durante la carga y/o descarga, como en la RFB de plomo soluble²⁵, donde los iones de plomo en una solución ácida se convierten reversiblemente en PbO₂ al cargarse en el electrodo positivo y en plomo metálico en el negativo. La energía se almacena como depósitos en los dos electrodos y el volumen interelectrodo limita su capacidad.

Toda RFB de alto rendimiento debe poseer las siguientes características³³:

- Alto potencial de la celda. Directamente relacionado con la capacidad de almacenamiento de energía, se consigue mediante una gran diferencia de potencial entre las reacciones de los electrodos y la minimización de los sobrepotenciales y las pérdidas óhmicas.
- Alta corriente de la celda. Se obtiene mediante altas tasas de transferencia de electrones, grandes áreas de electrodos y evitando las limitaciones de transporte de masa.
- Alta eficiencia energética. Los principales factores son la alta eficiencia de la corriente (debido a la rápida cinética y a la evitación de reacciones secundarias) junto con la alta eficiencia de la tensión.

⁴¹ P.K. Leung, C. Ponce de León, F.J. Recio, P. Herrasti, F.C. Walsh, *J. Appl. Electrochem.*, 44 (2014) 1025–1035.



- Largo ciclo de vida. Los electrodos, las membranas y los electrolitos deben sufrir un mínimo de descomposición, ensuciamiento u otros cambios que den lugar a una menor capacidad durante un gran número de ciclos.
- Practicidad. Los reactivos y materiales deben ser no tóxicos, sostenibles o fácilmente reciclables, y ampliamente disponibles a bajo costo.
- Alta capacidad de almacenamiento de energía. La especie electroactiva debe ser altamente soluble y todos sus estados de oxidación deben ser estables, es decir permanecer en solución.
- Ciclos de carga y descarga estables. La eficiencia de conversión debe ser similar y cercana al 100% para las reacciones de los dos electrodos, con mínima mezcla de especies a través de las membranas o separadores.
- Idealmente, todas las celdas unitarias de una pila de RFB deberían experimentar un entorno de reacción similar y uniforme, incluida la temperatura del electrolito, composición y flujo, junto con una densidad de corriente controlada.

Una RFB clásica debe incluir un par de parejas redox reversibles que realicen una gran diferencia de potencial, que tengan una gran solubilidad y buena estabilidad. Las parejas redox dentro de la ventana de potencial del disolvente son necesarias para minimizar las reacciones secundarias no deseadas, como evolución de hidrógeno y oxígeno. Para lograr un éxito práctico, los pares redox elegidos deben ser productos químicos fáciles de conseguir, que tengan un costo moderado y una baja toxicidad.

Las propiedades de numerosas parejas redox para RFBs ya se han revisado^{42,43}. Aparte del costo, las limitaciones más comunes son la corrosión de los materiales del electrodo, la precipitación, la baja solubilidad, la mezcla cruzada y las reacciones parásitas, también debe abordarse la susceptibilidad al ensuciamiento del electrodo por los coproductos de las especies orgánicas que reaccionan.⁴⁴

⁴² J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem.*, Ed 54 (2015) 2–36.

⁴³ F. Pan, Q. Wang, *Molecules*, 20 (2015) 20499-20517.

⁴⁴ K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *J. Mater. Chem., A* (2015) 1-23.

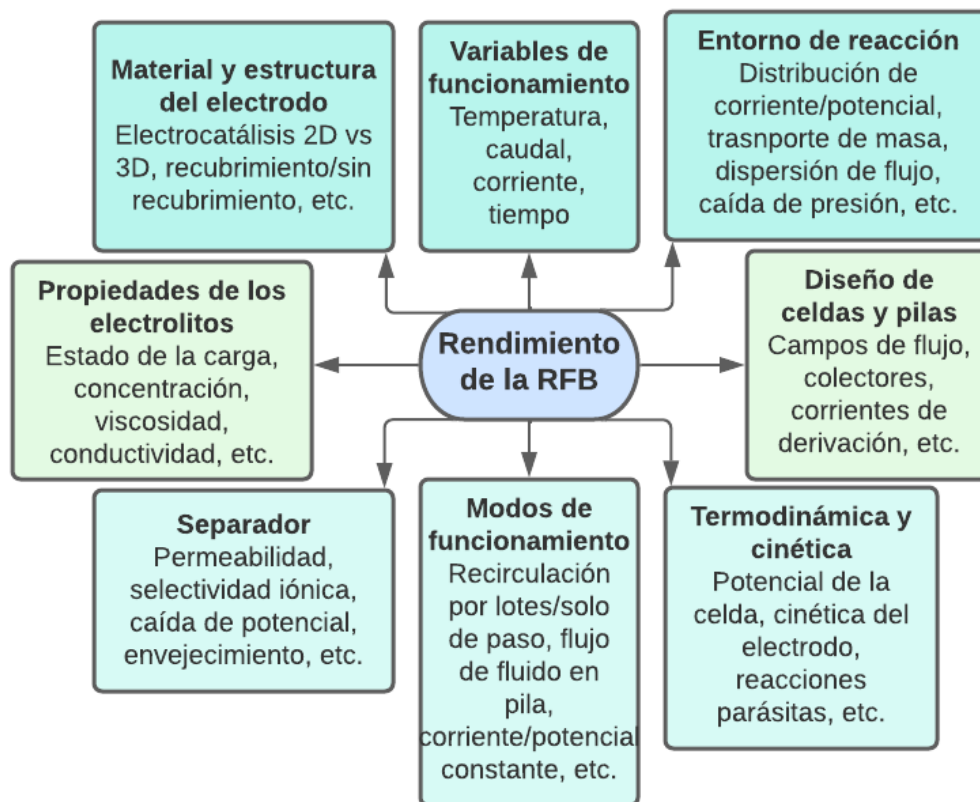


Figura 9: Factores que afectan al rendimiento de una celda RFB dividida en un bucle de flujo de recirculación de electrolito y depósito

Las especies redox activas se disuelven en un electrolito de soporte, siendo los más comunes el ácido sulfúrico, el hidróxido de sodio y el ácido metanosulfónico. Los electrolitos neutros podrían tener ventajas adicionales⁴⁵. También se han considerado electrolitos ácidos mixtos para aumentar la solubilidad y mejorar la cinética de la reacción, por ejemplo, añadiendo ácido clorhídrico al ácido sulfúrico en electrolitos de vanadio^{46,47} y Zn-Ce⁴⁸. Otra

⁴⁵ X. Wei, G.-G. Xia, B. Kirby, E. Thomsen, B. Li, Z. Nie, G.G. Graff, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A5150-A5153.

⁴⁶ L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G.G. Graff, Z. Yang, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 294-400.

⁴⁷ S. Kim, M. Vijayakumar, W. Wang, J. Zhang, B. Chen, Z. Nie, F. Chen, J. Hu, Z. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 18186-18193.

⁴⁸ G. Nikiforidis, W.A. Daoud, *Electrochim. Acta*, 141 (2014) 255-262.



estrategia es el uso de aditivos en forma de ligandos modificadores de la cinética electroquímica^{49,50}, sales que mejoran la conductividad⁴⁸ y aditivos de galvanoplastia⁵¹.

Aunque los líquidos iónicos permiten el acceso a parejas redox fuera de la ventana de potencial del agua⁵², su uso como disolventes en las RFBs es un reto, relativamente pocos satisfacen la necesidad de un costo aceptable, estabilidad y conveniencia en el uso. Muchos metales tienen una solubilidad relativamente baja en líquidos iónicos, mientras que el propio disolvente puede ser caro (con pocas excepciones), viscoso y propenso a la absorción de agua y a la oxidación en contacto con el aire.

2.4 Ferroceno

El ferroceno (Fc) es el más importante de los compuestos organometálicos, su nombre completo es el bis(η^5 -ciclopentadienil)-hierro(II) y su estructura química consiste en un átomo de hierro dentro de un sándwich de dos anillos de ciclopentadienilos (Cp) (fig. 10)⁵³.

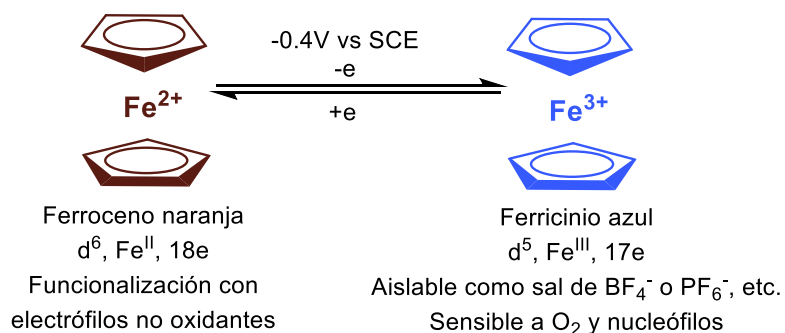


Figura 10: Ferroceno y ferricinio.

El ferroceno es soluble en hidrocarburos y tiene un momento dipolar nulo, en el que los enlaces del metal con el anillo son covalentes, físicamente es un sólido naranja, con punto de fusión de 173–174 °C. Las distan-

⁴⁹ Y.W.D. Chen, K.S.V. Santhanam, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1460-1467.

⁵⁰ P. Modiba, M. Matoetoe, A.M. Crouch, *J. Power Sources*, 205 (2012) 1-9.

⁵¹ P.K. Leung, C. Ponce de León, C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6536-6546.

⁵² M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 621-629.

⁵³ A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocene: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*. New York: VCH. (1995)



cias interatómicas entre los enlaces C–C son de 1.41 Å, Fe–ciclopentadienilo 1.65 Å y Fe–C 2.04 Å. Tiene una configuración de 18 electrones, es estable al aire, puede oxidarse al Ferricinio con color azul-verdoso $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, su oxidación es leve y reversible alrededor de +0.4 V frente al electrodo saturado de Calomel⁵⁴.

Entre las propiedades más importantes del ferroceno, son los procesos electroquímicos debido a las reacciones óxido–reducción reversibles e irreversibles, dependiendo de las condiciones experimentales; en general el potencial redox depende de los sustituyentes en los anillos del ciclopentadienilo del ferroceno.

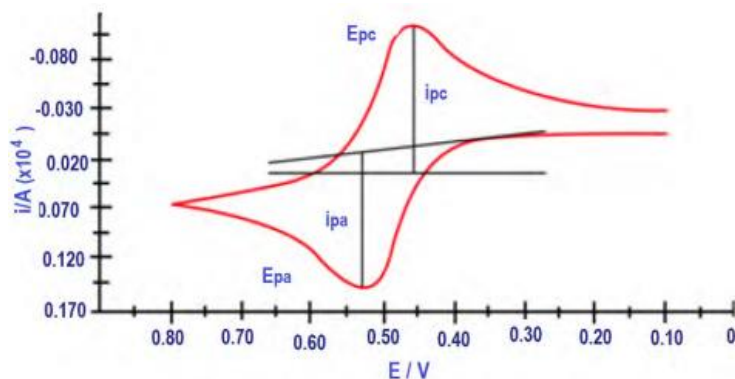


Figura 11: Voltamperograma de ferroceno en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TBAPF}_4$

La voltamperometría cíclica del ferroceno, muestra un voltamperograma con una única onda de oxidación en el barrido directo, acompañada de la correspondiente onda de reducción en el barrido inverso (fig. 11)⁵⁵, la simetría de la onda obtenida, la independencia de los valores

del potencial formal con respecto de la velocidad de barrido y los valores de la relación i_{pa}/i_{pc} (corriente de pico anódica y catódica) cercanos a la unidad, confirman la existencia de un proceso redox reversible.

⁵⁴ P. Séller, J.D. Dunitz, Acta Crystal. Section B, (1982) 1241-1245.

⁵⁵ P.T. Kissinger, W.R. Heineman, J. Chem. Educ., 60 (1983) 702-706.



3. FERROCENO CON APLICACIONES EN MATERIALES

Desde su descubrimiento en 1951, el ferroceno ha seguido siendo una molécula de continuo interés, debido en parte a la química del centro de hierro(II) y a la estabilidad en medios acuosos y aeróbicos, junto con la aromaticidad, el acceso a una gran variedad de derivados, así como la capacidad del hierro de someterse a una fácil oxidación. Existen diversos trabajos publicados sobre el ferroceno, abordando temas como sus propiedades conductoras⁵⁶, su reactividad y derivados⁵⁷, actividades biológicas⁵⁸, aplicaciones médicas⁵⁹, el diseño de fármacos, los mediadores de las reacciones redox de las proteínas⁶⁰, la síntesis orgánica, creación de nuevos materiales⁶¹, aplicaciones catalíticas⁶².

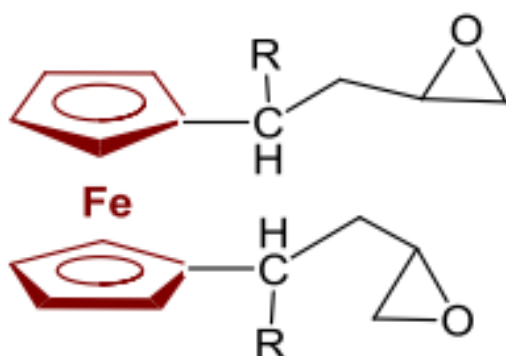


Figura 11: Catalizador de ferroceno en la propulsión de cohetes.

Dentro de las aplicaciones industriales se encuentran absorbentes UV, aditivos para el calentamiento del aceite para evitar la formación de hollín, modificadores de la velocidad de combustión y propulsores de cohetes y satélites⁶³. Los derivados del ferroceno tienen aplicaciones en agricultura, ya que se utilizan como agroquímicos (fungicidas y herbicidas)⁶⁴. En la fig. 12., se observa un catalizador de ferroceno que es

aplicado a la propulsión de cohetes.

⁵⁶ S.A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.H. Ke, H.U. Barager, W.W. Yang, M.S. Fuhrer, *Pys. Rev. B*, 71 (2005) 241201/1–241401/4.

⁵⁷ R. Tong, R.Y. Zhao, L. Wang, H. Yu, F. Ren, M. Saleem, *J. Organomet. Chem.*, 755 (2014) 16–32.

⁵⁸ Z.Q. Liu, *Mini Rev. Med. Chem.*, 104 (2004) 5931–5986.

⁵⁹ M.F. Fouda, M.M. Abd-Elzaher, R.A. Abdelsamania, A.E. Labib, *Appl. Organomet. Chem.*, 21 (2007) 613–625

⁶⁰ C. Ornelas, *New J. Chem.*, 35 (2011) 1973–1985.

⁶¹ R.G. Arrayas, J. Adrido, J.C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 7674–7715.

⁶² M.E. Hanhan, R. Martinez-Mañez, J.V. Ros-Lis, *Tetrahedron Lett.*, 53 (2012) 2388–2391.

⁶³ P. Chinapang, V. Ruangpornvisuti, M. Sukwattanasinitt, P. Rashatasakhon, *Dyes Pigm.*, 112 (2015) 236–238

⁶⁴ E.W. Neuse, *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater*, 15 (2005) 3–31



4. FERROCENO CON APLICACIÓN EN BATERÍAS DE FLUJO REDOX (RFB)

Actualmente para el almacenamiento de cargas, los sistemas de flujo redox mejor desarrollados se basan en iones de vanadio como compuestos activos⁶⁵. Sin embargo, el vanadio utilizado tiene una gran huella de CO₂ y se considera un contaminante de preocupación emergente, además, estos sistemas requieren electrolitos altamente corrosivos⁶⁶. Otro problema que presentan los sistemas basados en electrolitos de vanadio es que requieren grandes esfuerzos de enfriamiento para mantener la temperatura de la batería en un límite seguro durante el funcionamiento estándar, lo que los hace ineficientes desde el punto de vista energético, generando costos de adquisición y mantenimiento adicionales⁶⁷. En consecuencia, se procura establecer mejores materiales, como los halogenuros metálicos⁶⁸, el zinc⁶⁹, el hierro⁷⁰, o la gran variedad de compuestos orgánicos⁷¹, que pueden considerarse como materiales más respetuosos con el medio ambiente y menos tóxicos.

Un material activo muy prometedor para aplicaciones de baterías es el ferroceno. Dado que el ferroceno contiene el hierro metálico, aún puede considerarse menos

⁶⁵ Á. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F. P. Brito, *Int. J. Energy Res.*, 39 (2015) 889-918.

⁶⁶ J. A. J. Watt, I. T. Burke, R. A. Edwards, H. M. Malcolm, W. M. Mayes, J. P. Olszewska, G. Pan, M. C. Graham, K. V. Heal, N. L. Rose, S. D. Turner, B. M. Spears, *Environ. Sci. Technol.*, 52 (2018) 11973-11974.

⁶⁷ A. Bhattacharjee, H. Saha, *Appl. Energy*, 230 (2018) 1182-1192.

⁶⁸ C. A. Aubin, S. Choudhury, R. Jerch, L. A. Archer, J. H. Pikul, R. F. Shepherd, *Nature*, 571 (2019) 51-57.

⁶⁹ K. Gong, X. Ma, K. M. Conforti, K. J. Kuttler, J. B. Grunewald, K. L. Yeager, M. Z. Bazant, S. Gu, Y. Yan, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 2941-2945.

⁷⁰ K. L. Hawthorne, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A1662-A1671.

⁷¹ a) J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int.*, 56 (2016) 686-711.

b) R. Chen, D. Bresser, M. Saraf, P. Gerlach, A. Balducci, S. Kunz, D. Schröder, S. Passerini, J. Chen, *ChemSusChem*, 13 (2020) 2205-2219.

c) V. Singh, S. Kim, J. Kang, H. R. Byon, *Nano Res.*, 12 (2019) 1988-2001.

d) S. Jin, E. M. Fell, L. Vina-Lopez, Y. Jing, P. W. Michalak, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Adv. Energy Mater.*, 10 (2020) 2000100.

e) D. G. Kwabi, Y. Ji, M. J. Aziz, *Chem. Rev.*, 120 (2020) 6467-6489.



problemático en términos de valor de mercado, disponibilidad⁷², toxicidad observada⁷³, y contaminación, en comparación con otros metales utilizados en los sistemas de baterías, como el vanadio, cobalto y litio.

Se han hecho investigaciones sobre compuestos ferrocenílicos utilizados como electrolito en el ánodo y cátodo en baterías de flujo redox, éstas principalmente se pueden dividir en dos categorías, como acuosas u no acuosas (Fig 13).

En este trabajo de investigación se abordara ambos tipos de baterías, detallando ejemplos y sus características investigadas.



Figura 12: Clasificación de las RFB de acuerdo a la química del electrolito y/o cátodo

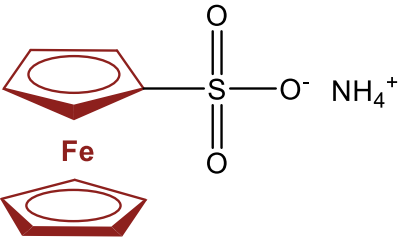
⁷² A. Mayyas, D. Steward, M. Mann, *Sustainable Mater. Technol.*, 19 (2019) e00087.

⁷³ D. H. P. Kang, M. Chen, O. A. Ogunseitan, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 5495–5503.



5. BATERÍAS DE FLUJO REDOX ORGÁNICAS ACUOSAS (AORFB)

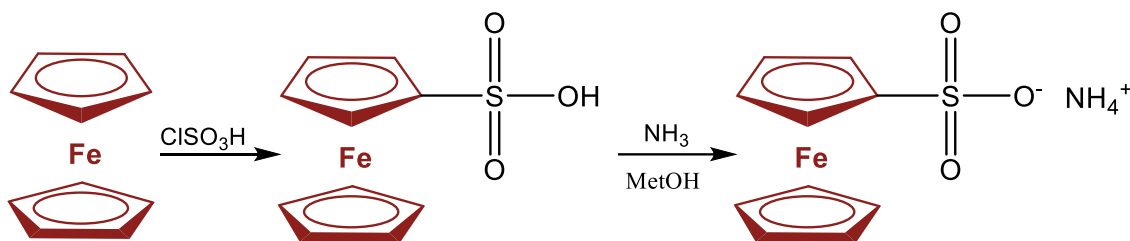
5.1 Sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄)

<p>Estructura:</p> 	<p>Y. Yao, et al.⁷⁴ nos presentan las propiedades sobre el sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄) aplicado a una batería de flujo redox híbrida, presentando una solubilidad de 0.41 M sin ningún electrolito de apoyo.</p>
<p>Figura 14: Estructura y solubilidad del sulfonato de amonio de ferroceno (FcSO₃NH₄).</p>	

A diferencia de los sistemas ácidos o alcalinos fuertes, la pila se probó en un entorno neutro, por lo que causó poca corrosión a la membrana. Además, descubrieron que el uso de la solución de NH₄Cl como electrolito de soporte y la reducción de la concentración del electrolito pueden ralentizar el deterioro de la capacidad de la batería en los ciclos de carga/descarga, lo que no se ha encontrado en la prueba de los derivados del ferroceno como materiales de cátodo reportados en la literatura anterior.

La ruta de síntesis del sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄) (Esquema 1)⁷⁴, es a partir del ferroceno el cual se disuelve en anhídrido acético. Posteriormente se agrega gota a gota ácido clorosulfónico a la mezcla de agitación a temperatura ambiente, Después de 24 h, en un baño de agua helada se añade lentamente etanol absoluto a la solución mezclada. Al estar a temperatura ambiente, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se disuelve en etanol absoluto. Finalmente el exceso de amoníaco en metanol se añade gota a gota a la solución mezclada y luego se precipitaron los sólidos, los cuales se obtuvieron por filtración de succión⁷⁴.

⁷⁴ Y. Yao, H. Xu, Z. Tian, J. Zhang, F. Zhan, M. Yan, C. Jia, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (8) (2021) 8052-8058.



Esquema 1: Ruta de síntesis del sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-Br₂NH₄)

El proceso de reacción es simple y fácil de operar, lo que es beneficioso para realizar la producción comercial. Aunque los materiales catódicos basados en el ferroceno son cada vez más populares, muchos investigadores están desconcertados por el deterioro de la capacidad al utilizarlos, por lo que Y. Yao et al. han desarrollado dos métodos para mejorar el deterioro de la capacidad cambiando el entorno de la prueba, empleando Zn metálico y ZnBr₂ como ánodo y anolito, respectivamente, que tienen bajo costo y alta solubilidad.

Tabla 3: Solubilidad del sulfonato de amonio de ferroceno (FcSO₃NH₄) en distintos electrolitos de soporte y su capacidad

Electrolito de soporte	Solubilidad (M)	Capacidad (Ah/L)
Agua	0.41	11
1 M NaCl	0.22	5.9
0.5 M NaCl + 0.5 M NH ₄ Cl	0.2	5.4
1 M NH ₄ Cl	0.19	5.1
2 M NaCl	0.28	4.8
2 M NH ₄ Cl	0.11	2.9

Se determinó la solubilidad del sulfonato de amonio de ferroceno Fc-SO₃NH₄ en diferentes electrolitos de soporte (Tabla 5)⁸⁴.

La actividad electroquímica del sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄) evaluada mediante ensayos de CV muestra dos valores de potencial medio casi iguales ($E_{1/2} \approx 0.38 V$), también se puede apreciar que la actividad redox del Fc-SO₃NH₄ en NaCl y NH₄Cl es similar (Fig. 15)⁷⁴.

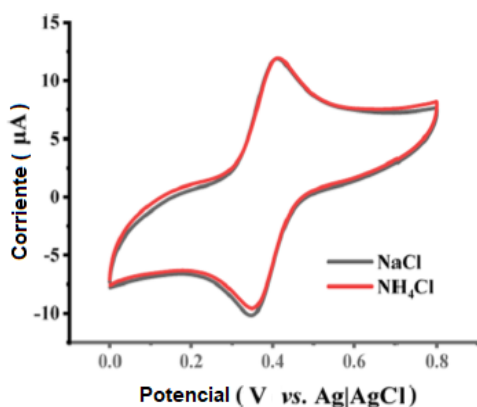


Figura 15: Curvas CV de 10 mM Fc-SO₃NH₄ en 1.0 M NaCl (curva negra) y NH₄Cl (curva roja) a una velocidad de barrido de 100 mV/s

También utilizaron una amplia gama de intervalos de velocidad de barrido, en donde se puede ver que la separación de los picos prácticamente no varió con el aumento de la velocidad de barrido, la cual va de 35 a 100 mV/s, tanto en NaCl como en NH₄Cl, lo que indica una cinética de reacción rápida y una excelente reversibilidad redox (Fig. 16)⁷⁴.

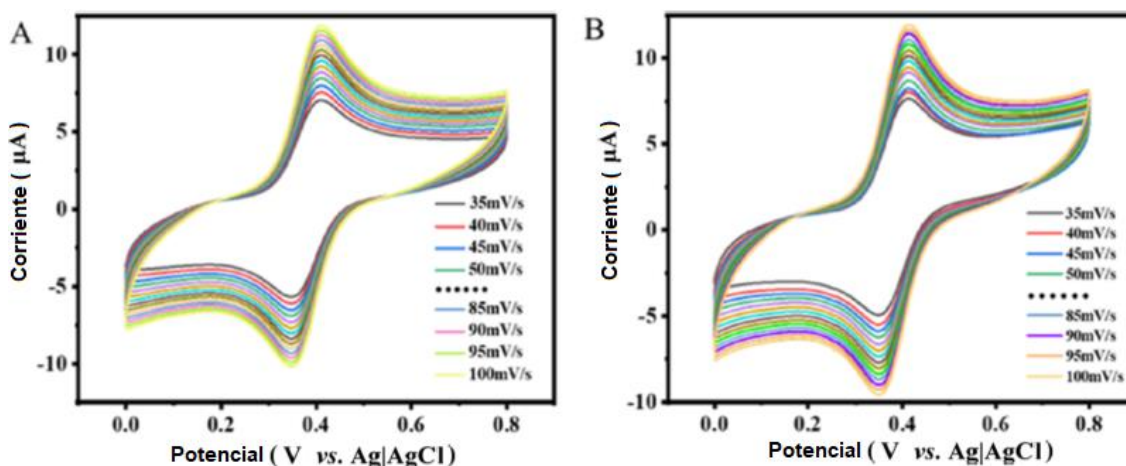


Figura 16: CVs de 10 mM de sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄) en diferentes soluciones. (A) CVs en 1.0 M NaCl y (B) en 1.0 M NH₄Cl. De la curva interior a la exterior, la velocidad de barrido varía de 35 a 100 mV/s.

La prueba de rendimiento de la RFB de sulfonato de amonio de ferroceno/bromuro de zinc (Fc-SO₃NH₄/ZnBr₂) se realizó primero en NaCl 2.0 M. Se realizaron 100 ciclos consecutivos de carga/descarga a 20 mA/cm² dentro de un rango de voltaje de 1.0–1.85 V. La eficiencia coulombica (CE) aumentó con el incremento del número de ciclos, luego disminuyó y finalmente se mantuvo en 95.17%. La eficiencia energética (EE) y la eficiencia del voltaje (VE) disminuyeron rápidamente en los primeros 20 ciclos, luego disminuyeron lentamente y finalmente se redujeron a 63.75 y 66.99% respectivamente (Fig 17)⁷⁴.

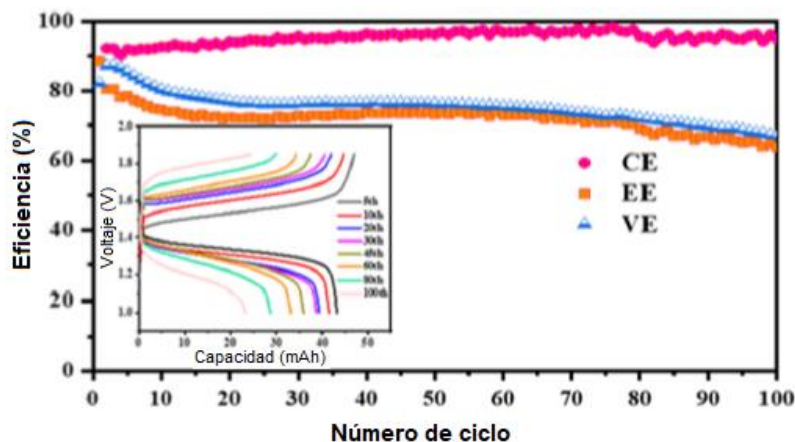


Figura 17: RFB de $\text{Fc-SO}_3\text{NH}_4/\text{ZnBr}_2$ utilizando NaCl 2.0 M como electrolito de soporte. CE, EE y VE frente al número de ciclos.

Recuadro: Perfiles representativos de carga/descarga en los ciclos 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80 y 100.

También se observó un descenso continuo de la capacidad. Después de 100 ciclos de carga/descarga, la capacidad disminuyó en casi un 50% (Fig. 18)⁷⁴.

Para resolver el problema del rápido deterioro de la capacidad, se cambió la composición de la solución electrolítica y se sustituyó el NaCl por NH_4Cl . La sal orgánica de amonio es más estable que la sal orgánica de sodio, y la conductividad del NH_4^+ es mejor que la del Na^+ .

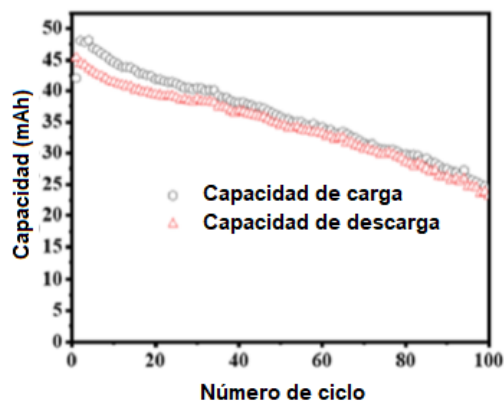


Figura 18: RFB de $\text{Fc-SO}_3\text{NH}_4/\text{ZnBr}_2$ utilizando NaCl 2.0 M como electrolito de soporte. Capacidad en función del número de ciclo

Los voltajes de corte de los ciclos de carga/descarga no cambiaron y el deterioro de la capacidad mejoró en NH_4Cl . La capacidad de descarga de los ciclos 20^o a 60^o casi no decae. Como se puede observar, el decaimiento de la capacidad fue mucho más lento que en NaCl y la retención de la capacidad alcanzó el 94% desde el 20^o ciclo hasta el 85^o. La capacidad de carga se redujo en un 10.35% y la de descarga sólo en un 7.45%. (Fig 19)⁷⁴.

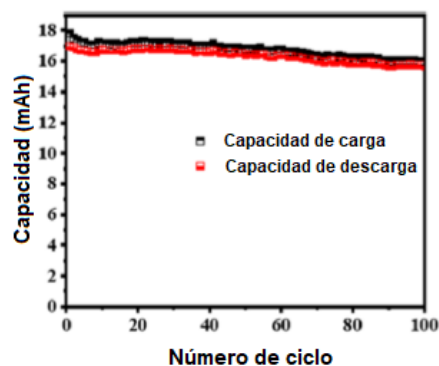


Figura 19: RFB de Fc-SO₃NH₄/ZnBr₂ utilizando 0.5 M NaCl + 0.5 M NH₄Cl como electrolito de soporte. Capacidad en función del número de ciclo.

La eficiencia coulombica (CE) aumentó continuamente y alcanzó el 97.45%, mientras que la eficiencia energética (EE) y la eficiencia del voltaje (VE) alcanzaron el 83.19% y el 84.60%, respectivamente (Fig. 20)⁷⁴. Por lo tanto la eficiencia es mucho mayor que la de la batería que utiliza solo NaCl o NH₄Cl.

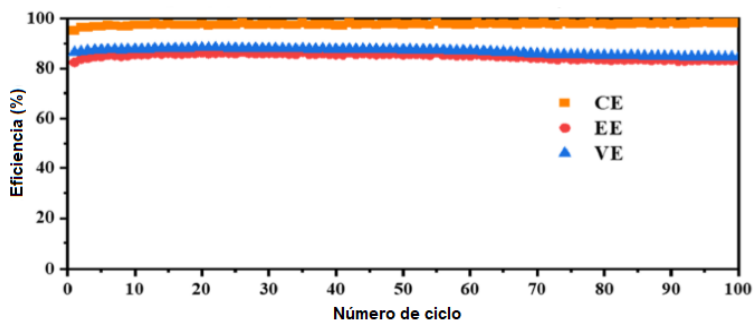
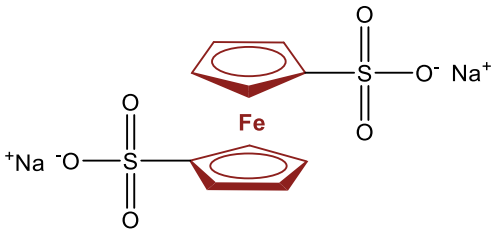


Figura 20: RFB de Fc-SO₃NH₄/ZnBr₂ utilizando 0.5 M NaCl + 0.5 M NH₄Cl como electrolito de soporte. CE, EE y VE en función del número de ciclos



5.2 1,1'-bis(sulfonato)ferroceno disodico (1,1'-FcDS)

<p>Estructura:</p> 	<p>B. R. Schrage et al.⁷⁵ reportan un compuesto de ferroceno funcionalizado con grupos SO_3^-, la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodico (1,1'-FcDS), utilizando los sulfonatos como grupos funcionales estables para impulsar una solubilidad acuosa óptima. La solubilidad es de 0.3 M y la capacidad teórica es de 8 Ah L^{-1}.</p>
<p>Figura 21: Estructura la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodico (1,1'-FcDS) y su solubilidad.</p>	

Este compuesto se puede preparar a partir de reactivos disponibles en el mercado y presenta una solubilidad en agua de 0.3 M⁷⁶. Junto con esta especie, también se utiliza la antraquinona modificada con bis sulfonato (2,7-AQDS), que también presenta una buena solubilidad en agua. Por lo tanto, el enfoque que reportan Schrage y su equipo al problema de las RFB es totalmente aniónico.

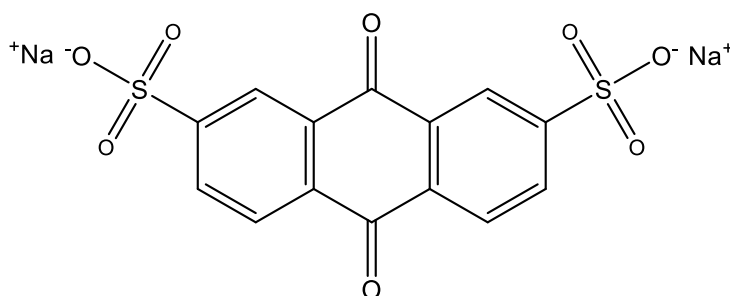


Figura 22: Electrolito negativo (2,7-AQDS): sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico

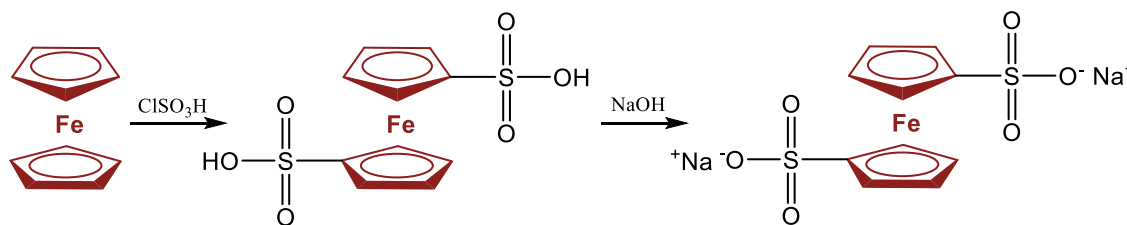
La ruta de síntesis de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodico (1,1'-FcDS) (esquema 2)⁷⁵ es a partir del ferroceno, el cual se disuelve en anhídrido acético y se añade lentamente ácido clorosulfónico a la mezcla rápidamente agitada. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas y luego se permite la precipitación del producto

⁷⁵ Z, Zhao, B. Zhang, B. R. Schrage, C. J. Ziegler, A. Boika, *ACS Appl. Energy Mater.*, 3(10) (2020) 10270–10277.

⁷⁶ B. R. Schrage, Z. Zhao, A. Boika, C. J. Ziegler, *J. Organomet. Chem*, 897 (2019) 23–31.



durante 6 horas más. Posteriormente el sólido resultante se disuelve en etanol y se añade lentamente NaOH a la mezcla⁷⁷.



Esquema 1: Ruta de síntesis de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1,1'-FcDS)

Como puede verse en las estructuras (Fig. 21 y 22), cada compuesto presenta dos grupos sulfonatos periféricos. La presencia de estos grupos funcionales aniónicos sirve para transformar los precursores hidrofóbicos en compuestos altamente solubles en agua.

En la tabla 4 se muestran los resultados de la determinación de la solubilidad de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1,1'-FcDS) y de la antraquinona modificada con bis sulfonato (2,7-AQDS) en varios disolventes mediante mediciones de UV-vis.

Tabla 4: Datos de solubilidad y capacidad de 1,1'-FcDS y 2,7-AQDS⁷⁴.

Compuesto (electrolito de soporte)	Solubilidad (M)	Capacidad (Ah L ⁻¹)
1,1'-FcDS (1 M NaNO ₃)	0.3	0.8
1,1'-FcDS (1 M NaNO ₃ , 0.5 M EG)	0.6	16.1
2,7-AQDS (j M KCl)	0.3	16.1
2,7-AQDS (1 M KCl, 0.5 M EG)	0.8	42.9

Se ha informado anteriormente que la adición de EG mejora la solubilidad de la sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS) debido a las interacciones entre los grupos polares y no polares del EG y el 2,7-AQDS⁷⁸. Por lo tanto, se espera que al añadir EG aumente la solubilidad de la sal disódica del ácido

⁷⁷ K. Chanawanno, C.D. Holstrom, L. Crandall, H. Dodge, V.N. Memykin, R.S. Herrick, C. Ziegler, Dalton trans., 45(36) (2016) 14320-14326.

⁷⁸ W. Lee, A. Permatasari, B. W. Kwon, Y. Kwon, Chem. Eng. J., 358 (2019) 1438-1445.



antraquinónico-2,7-disulfónico 1,1'-FcDS, debido a que tiene un grupo polar (sulfonilo) y otro no polar (fenilo). Reportan que añadiendo 0.5 M de EG en una solución 1 M de NaNO_3 , la solubilidad del 1,1'-FcDS aumenta hasta 0.6 M y la capacidad teórica de la RFB alcanza los 16.1 Ah L^{-1} , pero, debido a la viscosidad del EG se presentan problemas de difusión.

Las propiedades electroquímicas de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1,1'-FcDS) y de la sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS) reportadas mediante CVs (Fig. 23), indican que, cuando los compuestos se disuelven en 1 M de NaNO_3 , el 1,1'-FcDS muestra un potencial de media onda, $E_{1/2} = 0.65 \text{ V}$, y el 2,7-AQDS mostró un $E_{1/2} = -0.45 \text{ V}$. Por lo tanto, un OCP (Open Circuit Potential) para la RFB compuesta por 1,1'-FcDS como catolito y 2,7-AQDS como anolito se espera que sea de aproximadamente 1.1 V^{75} .

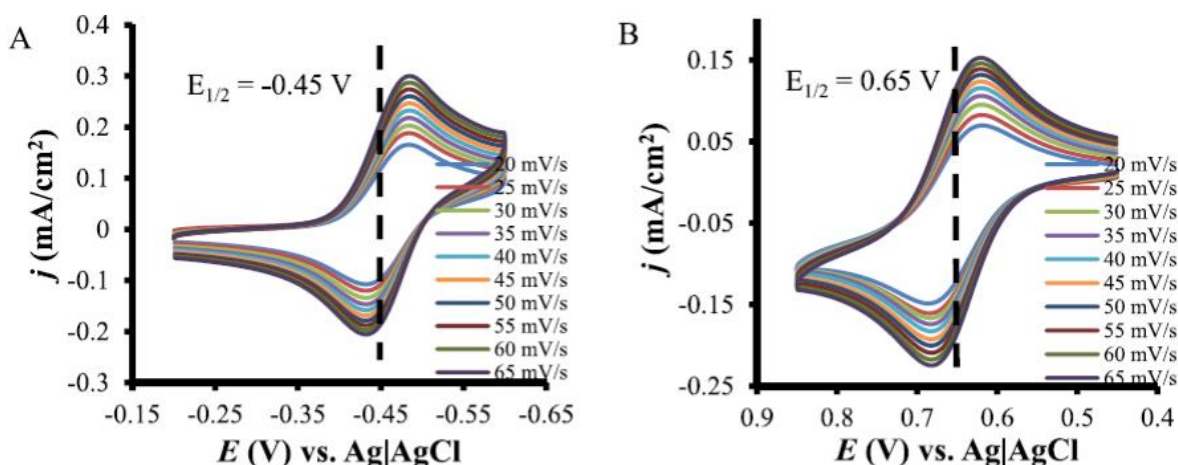


Figura 23: CVs de 2mM 2,7-AQDS (A) y 2mM 1,1'-FcDS (B) en una solución acuosa que contiene 1M NaNO_3 como electrolito de soporte. De la curva interior a la exterior, la velocidad de barrido varía de 20 a 65 mV/s.

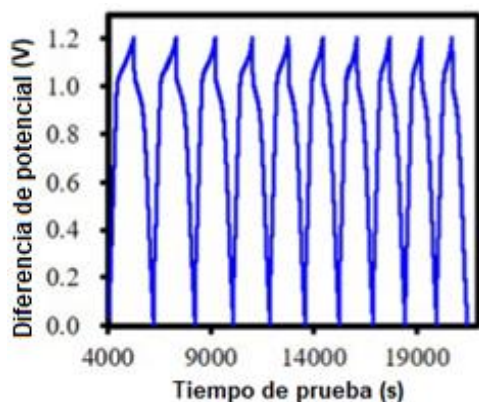


Figura 24: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5M como electrolito de soporte. Diez ciclos de carga y descarga a corriente constante de 25 mA (2.8 mA/cm^2).

Primero se evaluó el rendimiento de la RFB de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1'-FcDS)/ sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS) a pH neutro, 1 M de $NaNO_3$. El ciclo de 100 veces se realizó a 25 mA y los diez ciclos iniciales de carga/descarga (Fig. 24)⁷⁵. Las tendencias de la eficiencia coulombica (CE), la eficiencia del voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) de la RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS se muestran

en la figura 25⁷⁵.

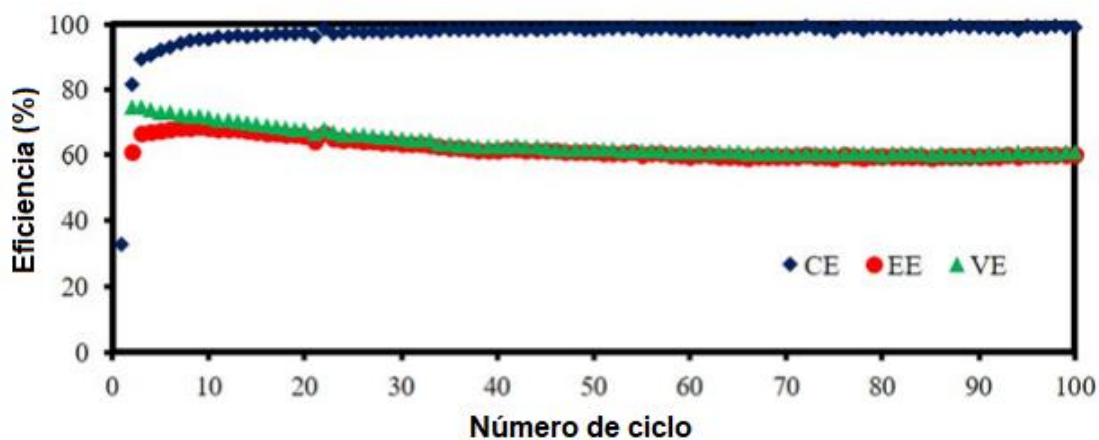


Figura 25: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5M como electrolito de soporte. Capacidad en función del número de ciclos.

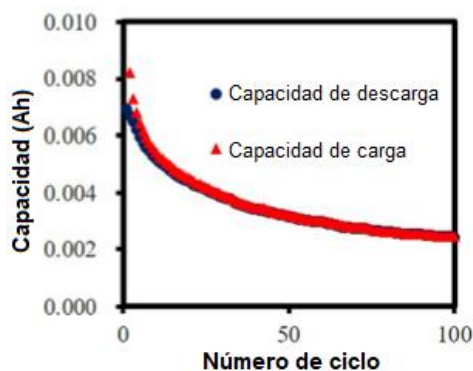


Figura 26: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito de soporte. CE, EE y VE en función del número de ciclos.

La eficiencia energética (EE) se mantiene en el 60% y la eficiencia coulombica (CE) es estable por encima del 99%. Sin embargo, se observa una gran pérdida de capacidad (de 0.008 a 0.002 Ah) (fig. 26)⁷⁴. Presumiblemente, la degradación de la capacidad se debe a sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS), que se descompone parcialmente en las condiciones básicas/neutrales⁷⁹.

Para solucionar este problema, se probó un electrolito de soporte ácido utilizando un buffer de acetato para el funcionamiento de la celda. El buffer de acetato puede mantener el pH del electrolito en 4.53 durante los procesos de carga/descarga, con una concentración de 2 M para igualar la fuerza iónica del buffer a la de 1 M de NaNO_3 . A partir de los datos de carga/descarga, el voltaje de la celda disminuye a ~ 0.5 V. Con este voltaje de trabajo se espera un potencial de circuito abierto (OCP) de ~ 0.9 V si se calcula utilizando $E_{1/2}$, como se indica en la Tabla 5⁷⁴.

Tabla 5: Datos electroquímicos estimados para 1,1'-FcDS y 2,7-AQDS

Compuesto (electrolito de soporte)	$E_{1/2}$ vs (Ag AgCl)
1,1'-FcDS (1 M NaNO_3)	0.652
1,1'-FcDS (1 M NaNO_3 , 0.5 M EG)	0.651
1,1'-FcDS (2 M buffer de acetato)	0.642
1,1'-FcDS (0.5 M H_2SO_4)	0.628
2,7-AQDS (1 M NaNO_3)	-0.458
2,7-AQDS (2 M buffer de acetato)	-0.234
2,7-AQDS (0.5 M H_2SO_4)	-0.025

⁷⁹ G.H. Kelsall, I. Thompson, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 296–307.



Con estos comportamientos inusuales observados en el buffer de acetato, la eficiencia energética (EE) disminuyó un 10% en comparación con la RFB utilizando 1 M de NaNO_3 . El entorno ácido creado por el buffer de acetato mejora la capacidad al estabilizar la sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS). Sin embargo, la posible interacción de los iones de acetato con la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1,1'-FcDS) puede dar lugar a problemas adicionales, como la formación de acetato de hierro(III).

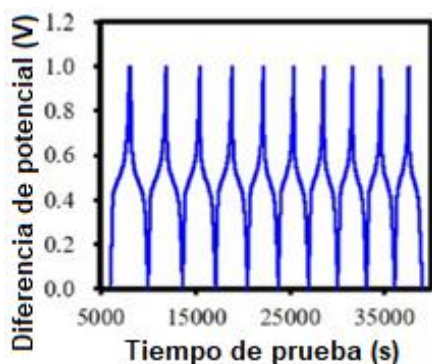


Figura 27: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5M como electrolito de soporte. Diez ciclos de carga y descarga (ciclos #2 a #11) a corriente constante de 25 mA (2.8 mA/cm^2).

También se utilizó ácido sulfúrico como electrolito de apoyo en la prueba de la celda de flujo. Los diez ciclos iniciales de carga/descarga se muestran en la figura 27⁷⁵.

La eficiencia coulombica (CE), la eficiencia del voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) en función del número de ciclos se muestran en la figura 28⁷⁵. La eficiencia coulombica (CE) es estable por encima del 99%. Esto indica que la tasa de cruce de la sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1'-FcDS) y la sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS) es muy baja. En el caso de los 1,1'-FcDS y 2,7-AQDS cargados negativamente, cuando se producen reacciones redox, es difícil que penetren en una membrana de nafin, que es una membrana de intercambio catiónico. Esto conduce a una baja tasa de cruce y a una alta eficiencia coluómbica (CE).

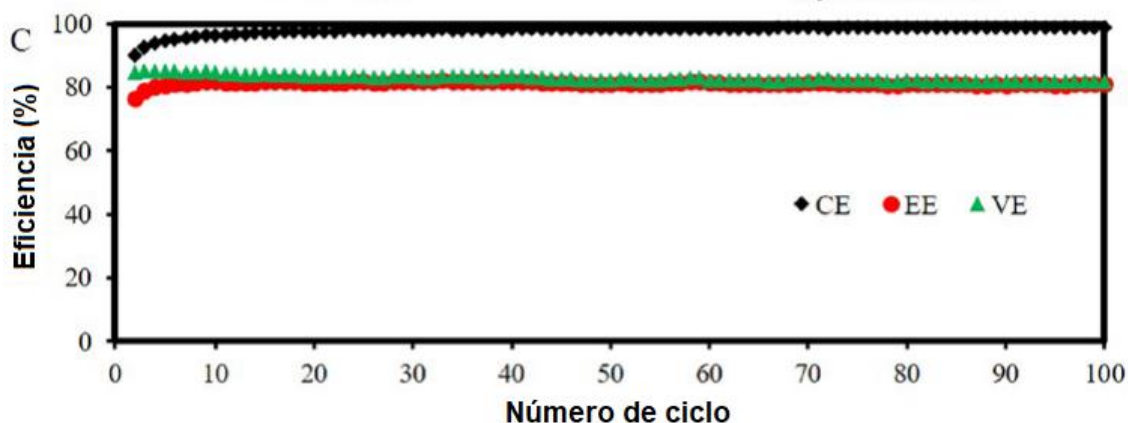


Figura 28: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5M como electrolito de soporte. Capacidad frente al número de ciclos.

Sin embargo, el voltaje de la celda de la RFB se sacrifica porque el bajo pH hace que el potencial de reducción de la sal disódica del ácido antraquinónico-2,7-disulfónico (2,7-AQDS) se desplace a un valor más alto (Tabla 5).

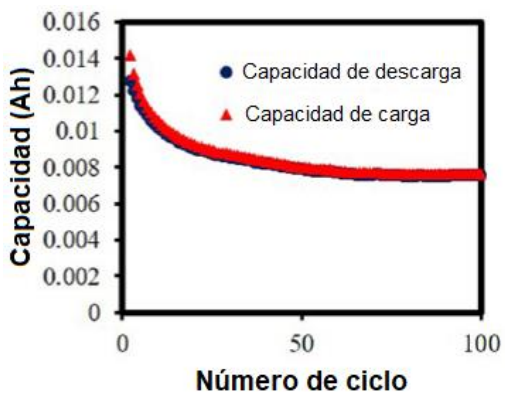


Figura 29: RFB de 1,1'-FcDS/2,7-AQDS utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito de soporte. Capacidad en función del número de ciclos

El decaimiento de la capacidad (Fig. 25) se observa durante los primeros 20 ciclos y la capacidad se mantiene alrededor de 0.008 Ah a partir de entonces. Esta situación de desvanecimiento de la capacidad mejora en comparación con la celda de flujo en condiciones básicas/neutrales (Fig. 29)⁷⁵.

El entorno ácido estabiliza las especies activas durante las reacciones electroquímicas de carga/descarga y evita la grave disminución de la capacidad de la RFB.

Al finalizar el proceso de ciclado de la celda, procedieron a aplicar espectros UV-visibles los cuales revelaron mezclas de sal de 1,1'-bis(sulfonato) ferrocenodisodio (1'-FcDS) e iones de acetato de hierro o Fe(III) para las condiciones de buffer de acetato y H_2SO_4 .



También reportan una serie de voltametrías cíclicas (CVs) para las especies de catolito y anolito después de completar los 100 ciclos de carga/descarga. Mientras que los datos en NaNO_3 neutro 1 M (Fig. 30)⁷⁴ no mostraron la presencia de una nueva especie redox.

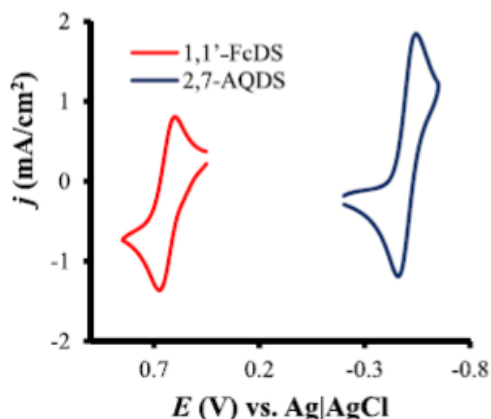


Figura 30: CVs del catolito (1,1'-FcDS) y del anolito (2,7-AQDS) tras 100 ciclos de carga/descarga. Utilizando 1M NaNO_3 como electrolito de soporte, velocidad de barrido 30 mV/s

En condiciones ácidas las voltametrías cíclicas (CVs) indicaron la transformación del catolito, como indica la aparición de picos adicionales a potenciales más negativos (Fig. 31 y 32)⁷⁵.

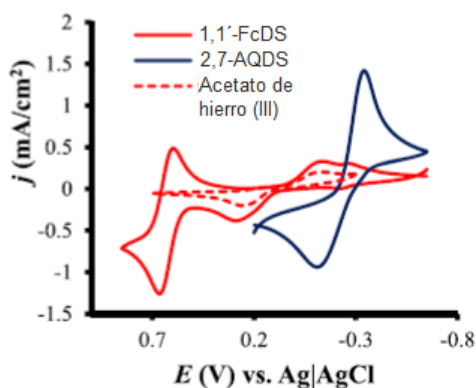


Figura 31: CVs del catolito (1,1'-FcDS) y del anolito (2,7-AQDS) tras 100 ciclos de carga/descarga utilizando buffer de acetato 2 M como electrolito de soporte. CV del acetato de hierro(III) en tampón de acetato 2 M, velocidad de barrido: 30 mV/s.

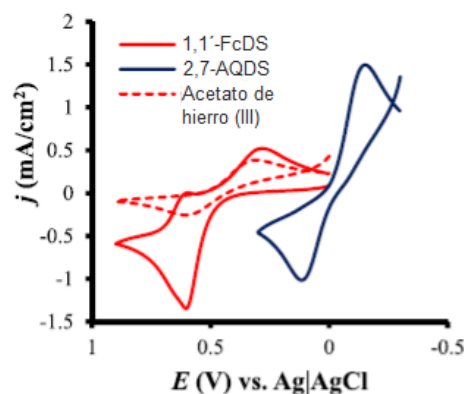
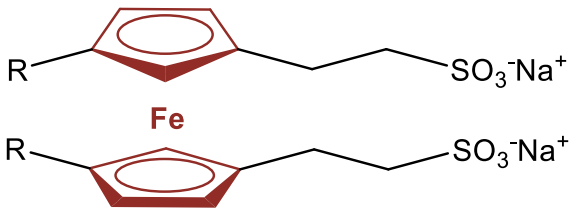


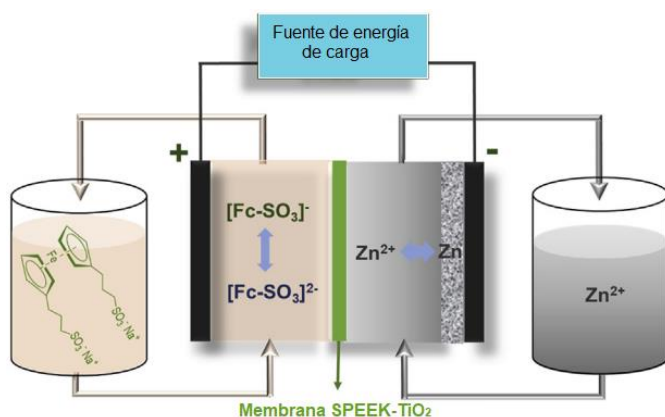
Figura 32: CVs del catolito (1,1'-FcDS) y del anolito (2,7-AQDS) tras 100 ciclos de carga/descarga utilizando H_2SO_4 0.5 M como electrolito de soporte. CV del sulfato de hierro (III) en H_2SO_4 0.5 M, velocidad de barrido: 25 mV/s.



Aunque los derivados del ferroceno se consideran sistemas electroquímicos altamente reversibles, son propensos a sufrir transformaciones químicas en aplicaciones de RFB, en este caso, a un ataque nucleofílico por parte de los iones acetato y sulfato, mientras que son estables en presencia de nitrato⁷⁵.

5.3 Ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na)

<p>Estructura</p> 	<p>J. Yu et al.⁸⁰ Reportaron un derivado aniónico sulfonado del ferroceno, el ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na), que posee cargas negativas muy adecuadas para las membranas de intercambio catiónico. La molécula tiene una solubilidad de hasta 2.5M en agua y presenta una notable estabilidad en solución de pH neutro.</p>
<p>Figura 33: Estructura del ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) y su solubilidad</p>	



Una batería de flujo redox (Fig. 34)⁸⁰ hecha con una solución de ferroceno bis (propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) 1.5 M como catolito y Zn metálico como ánodo presenta una capacidad de retención del 97.5% tras 1000 ciclos y una capacidad volumétrica de 40.2 Ah L⁻¹ cuando se utilizó una solución

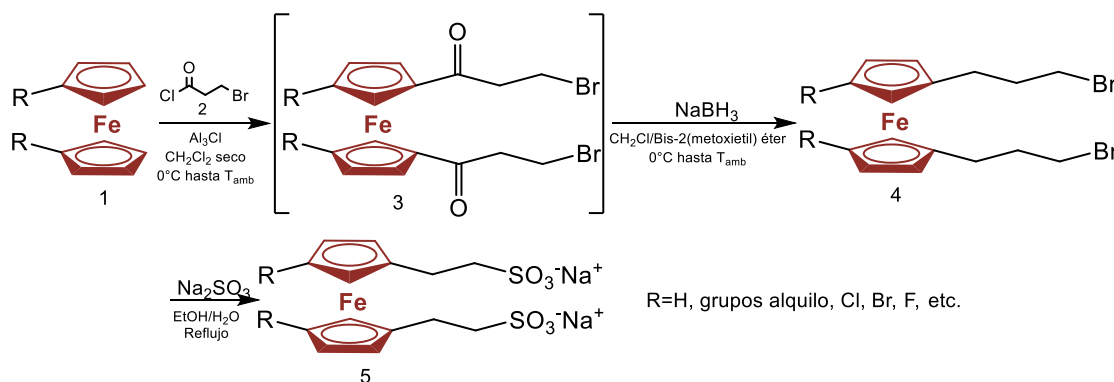
⁸⁰ J. Yu, M. Salla, H. Zhang, Y. Ji, F. Zhang, M. Zhou, Q. Wang, *Energy Stor. Mater.*, 29 (2020) 216–222.



Figura 34: Estructura del ferroceno bis(propil sulfito sódico) de ferroceno bis (propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) y su solubilidad.

sódico) (Fc-SO₃Na) 1.5 M como catolito. La batería, que empleó una membrana de intercambio catiónico SPEEK de bajo costo, mostró una destacada retención de capacidad del 99.9975% por ciclo bajo una densidad de corriente de 40 mA cm⁻². La capacidad volumétrica del catolito ha alcanzado los 67.0 Ah L⁻¹ y puede incrementarse hasta los 562.8 Ah L⁻¹ cargando LiFePO₄ en el tanque catódico.

La ruta de síntesis del ferroceno bis (propil sulfito sódico) (Esquema 2)⁸⁰ es a partir de una solución de ferroceno en diclorometano anhidro, a la cual se le agrega una solución de cloruro de bromo propionilo y AlCl₃ en diclorometano anhidro a 0°C bajo atmósfera de nitrógeno (la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas). Posteriormente la mezcla de reacción se enfría a 0°C y se le agrega gota a gota borohidruro de sodio en diclorometano con diglima y se deja en agitación durante 16 horas a temperatura ambiente. Finalmente al 1,10-bis (3-bromopropil) ferroceno se le agrega Na₂SO₃ en etanol con agua.



Esquema 3: Ruta de síntesis de Fc-SO₃Na y derivados

La molécula presenta una notable estabilidad y reversibilidad en una solución de Na₂SO₄ 0.5 M con $E_{1/2} = 0.13 V$ frente a Ag/AgCl (Fig. 35)⁸⁰. La separación de los picos casi no cambia cuando la velocidad de barrido se incrementa de 100 a 600 mV s⁻¹, lo que indica una cinética de reacción rápida. Esta buena estabilidad también se observó en solución ácida. Por el contrario, la molécula es menos estable en condiciones alcalinas.

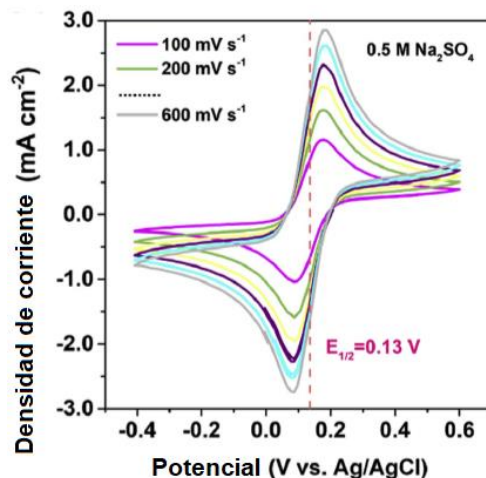


Figura 35: Voltamogramas cíclicos de 10 mM de ferroceno bis (propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) en una solución de 0.5 M de Na₂SO₄ a una velocidad de barrido de 100, 200, 300, 400, 500 y 600 mV s⁻¹. El electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia son de carbono vítreo, placa de grafito y Ag/AgCl

Para el diseño de la RFB, se utilizó una placa de Zn como ánodo, una mezcla de solución 1.0 M de ZnSO₄/0.5 M de Na₂SO₄ como anolito, y 21 mM de ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) (5.6 mA h⁻¹) en 10 mL de solución 0.5 M de Na₂SO₄ como catolito. La celda de baja concentración se montó para la evaluación de la estabilidad de la molécula de ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na) en ciclos de carga-descarga prolongados. Se utilizó una membrana casera de poli (éter-cetona) sulfonada con un aditivo de TiO₂ al 5% (SPEEK-TiO₂) como separador para eliminar el cruce de la molécula de ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na).

La Fig. 36⁸⁰ muestra los perfiles de voltaje de la celda de flujo a diferentes densidades de corriente. La eficiencia energética de la celda con una densidad de corriente de 40 y 80 mA cm⁻² es del 83.3% y del 68.8%, respectivamente. Se observa que el sobrepotencial del proceso de descarga es mayor que el del proceso de carga, presumiblemente debido a la lenta reacción de disolución del metal Zn⁸⁰.

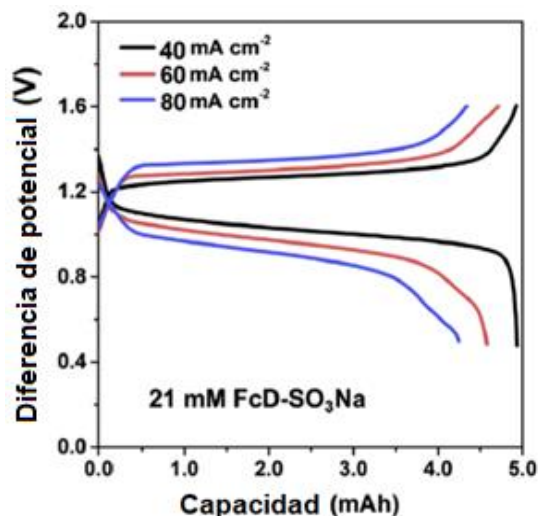


Figura 36: Perfiles de voltaje de una celda a diferentes densidades de corriente. La celda consta de 10 mL de ferroceno bis (propil sulfito sódico) ($\text{Fc-SO}_3\text{Na}$) 21mM como catolito, 1M de ZnSO_4 como anolito con 0.5M de Na_2SO_4 como electrolito de soporte

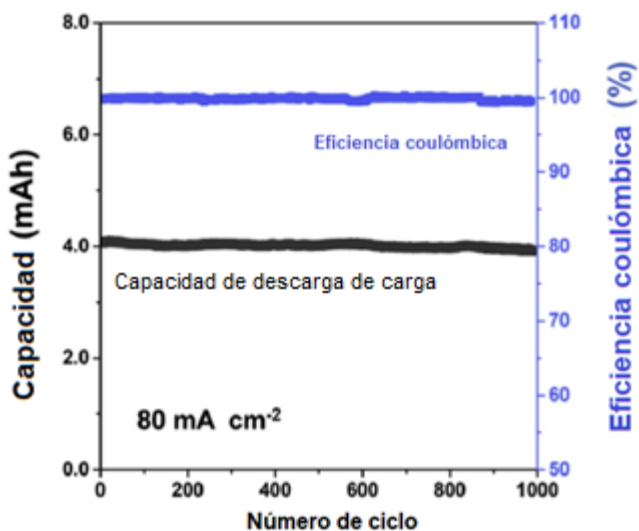


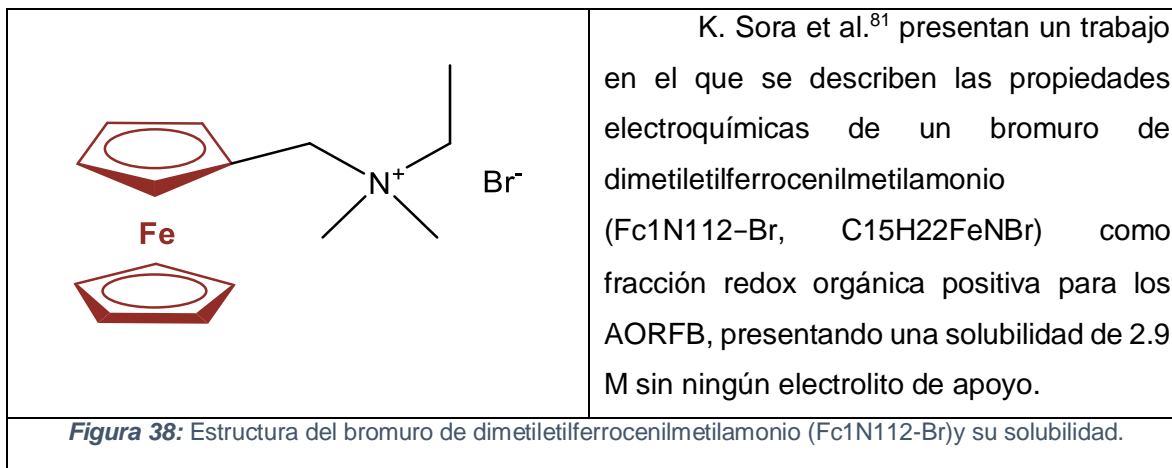
Figura 37: Rendimiento del ciclo de la celda a 80 mA cm^{-2}

La Fig. 37⁸⁰ muestra el rendimiento de los ciclos. No se aprecia ningún descenso de la capacidad en 800 ciclos y el 97.5% de retención de la capacidad después de 1000 ciclos. En particular, la eficiencia coulombica (CE) de la celda se mantiene casi en la unidad durante todo el ensayo de ciclado. Este notable rendimiento cíclico se atribuye a la robustez del ferroceno bis (propil sulfito sódico) ($\text{Fc-SO}_3\text{Na}$) y a la minimización del

cruce de la membrana SPEEK-TiO₂. El ligero desvanecimiento de la capacidad al final de la prueba se debió a la degradación del ánodo de Zn. La capacidad se recuperó completamente después de sustituir el ánodo por uno nuevo⁸⁰.



5.4 Bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br)



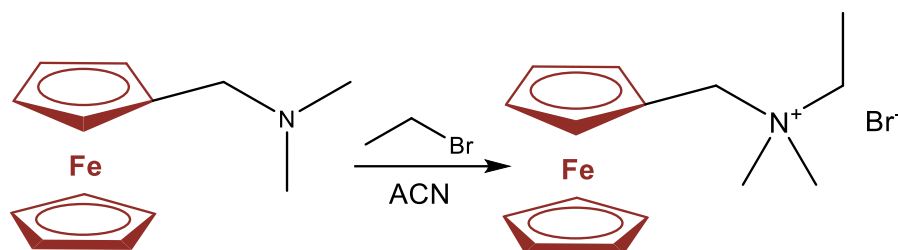
El bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br) se introdujo por primera vez como un derivado intermedio en los procesos de síntesis del N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis(trifluorometano-sulfonil)imida (Fc1N112-TFSI), pero no se llevaron a cabo experimentos para evaluar sus propiedades electroquímicas en ambiente acuoso, ya que esa investigación se centró únicamente en el desarrollo de N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis(trifluorometano-sulfonil)imida (Fc1N112-TFSI) para una batería de flujo redox orgánica de litio no acuosa^{82,83}.

Para abordar este problema, en el 2020 S. Kim et al. describen las propiedades electroquímicas del bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br) como fracción redox orgánica positiva para los AORFB, donde el catión Fc1N112 permite la reacción de las especies redox Fe²⁺/Fe³⁺. El Fc1N112-Br tiene una propiedad hidrofílica significativamente mayor debido a su grupo de amonio cuaternario y a los iones de bromuro, que conducen a una mayor reversibilidad y solubilidad en una solución acuosa.

⁸¹ K. Sora, K. Donghyeon, H. Gyungmin, J. Joonhyeon, *J. Electroanal. Chem.*, 114131 (2020).

⁸² X. Wei, L. Cosimbescu, W. Xu, J. Z. Hu, M. Vijayakumar, J. Feng, M. Y. Hu, X. Deng, J. Xiao, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1400678.

⁸³ L. Cosimbescu, X. Wei, M. Vijayakumar, W. Xu, M. L. Helm, S. D. Burton, C. M. Sorensen, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Sci. Rep.*, 5 (2015).



Esquema 4: Ruta de síntesis del bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br).

La ruta de síntesis del bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br) (Esquema 4)⁸¹ es a partir de una solución de (dimetilaminometil) ferroceno (FcN) disuelto en acetonitrilo, al cual se le deja caer lentamente bromoetano y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente la mezcla se aísla por filtración y se lava con éter dietílico para enriquecer el precipitado del bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br).

La solubilidad máxima que presenta el bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br) es de 2.9M sin ningún electrolito de apoyo a temperatura ambiente. La figura 39⁸¹ muestra las conductividades del electrolito debido a las concentraciones de bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br), se observa que la conductividad del electrolito aumenta continuamente con el incremento de la concentración de Fc1N112-Br en el rango de 0.01 M a 1.5 M, mientras que disminuye después de 1.5 M. Especialmente, aumenta rápidamente en el rango de 0.01 M a 0.5 M y se cierra a unos 4.55 mS/cm con un ligero aumento en el rango de 0.6 M a 1.5 M. Esto se debe al hecho de que la viscosidad del electrolito aumenta con el aumento de la concentración de bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br).

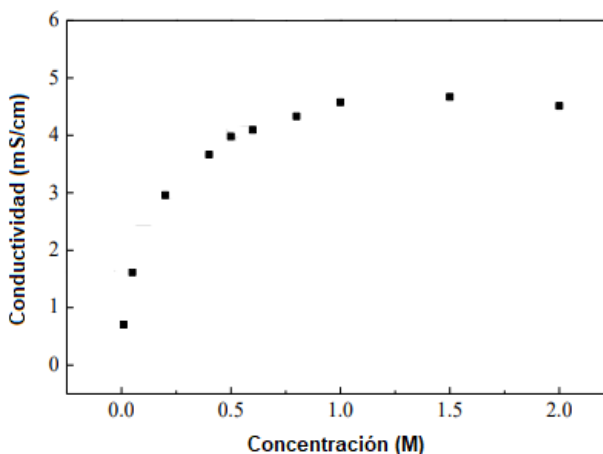


Figura 39: Conductividades del electrolito debido a las concentraciones de bromuro de dimetiletilferrocenilmetilamonio Fc1N112-Br.



La figura 40⁸¹ indica los resultados de CV de los electrolitos Fc1N112-Br debido a varias concentraciones de 0.05M a 2.0M. Se puede observar que el comportamiento electroquímico redox se produce desde 0.1 V hasta 1.0 V y el potencial redox en el rango de $E_0 = 0.418$ a 0.467 aumenta ligeramente con el aumento de la concentración de Fc1N112 -Br.

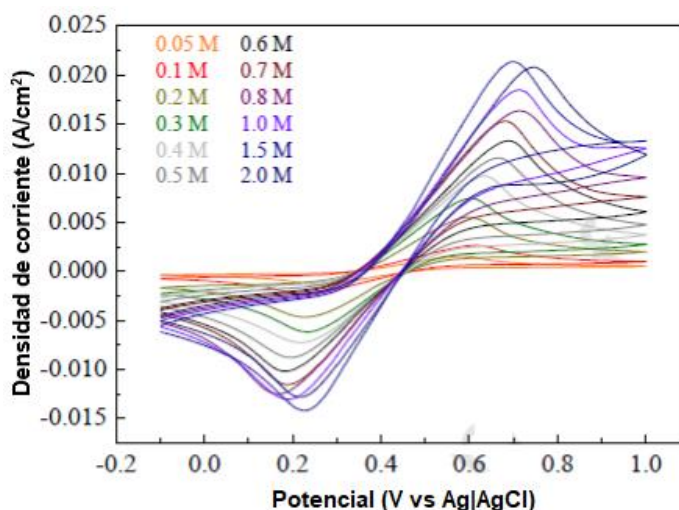


Figura 40: Resultados de CV de la reacción redox $\text{Fc1N112}^+/\text{Fc1N112}^{2+}$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s en una solución acuosa con 0.05–0.5 M de Fc1N112-Br. Curvas del tercer ciclo.

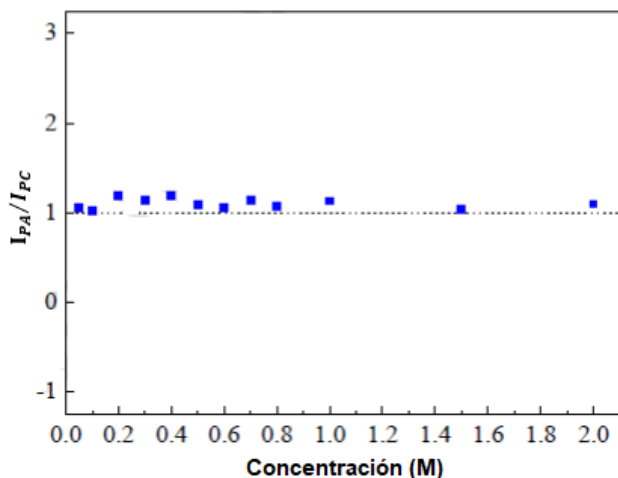


Figura 41: Resultados de CV de la reacción redox $\text{Fc1N112}^+/\text{Fc1N112}^{2+}$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s en una solución acuosa con 0.05–0.5 M de bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br). Comparación de la relación entre las corrientes de pico anódicas y catódicas

También parece que la relación de la intensidad de corriente del pico anódico (I_{PA}) y del pico catódico (I_{PC}) casi se acerca a uno (Fig. 41), lo que indica una alta reversibilidad electroquímica del bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br) en una solución acuosa⁸¹. La fig. 42 representa las curvas CV correspondientes a los ciclos 3, 20, 30, 40 y 50 para identificar la estabilidad cíclica de las soluciones de Fc1N112-Br (bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio) de 0.5, 1

y 1.5 M.



Como se puede observar en la figura 42, no se produce ninguna variación de la forma de los picos anódicos y catódicos durante 50 ciclos, lo que implica que estos electrolitos tienen una alta reversibilidad y estabilidad cíclica y conservan su electroactividad⁸⁰.

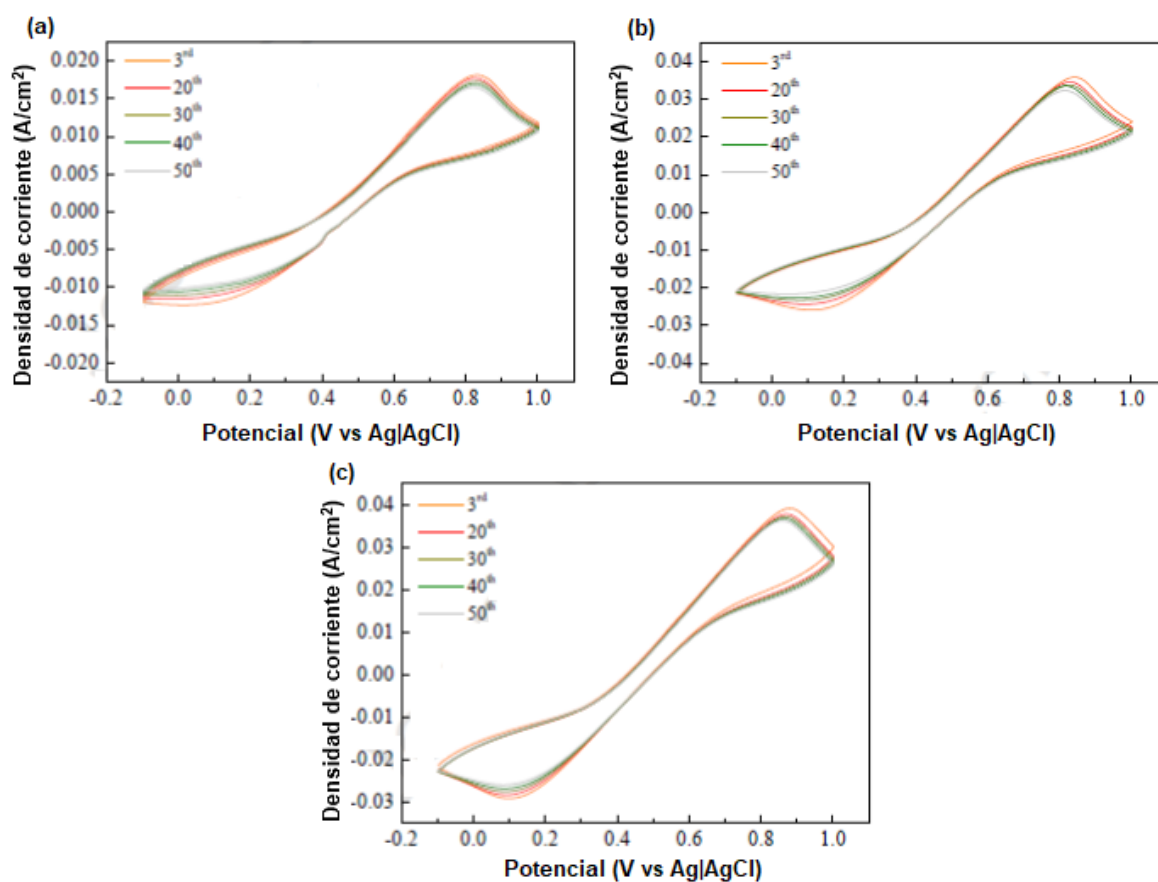


Figura 42: Comparación del CV de las curvas 3^a, 20^a, 30^a, 40^a y 50^a debido a (a) 0.5M Fc1N112-Br, (b) 1.0M Fc1N112-Br y (c) 1.5M Fc1N112-Br.

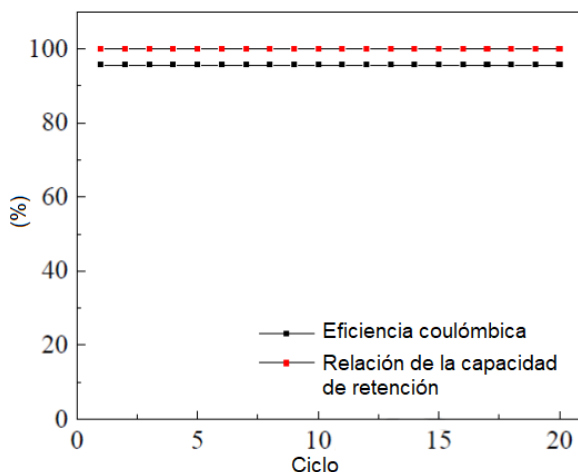
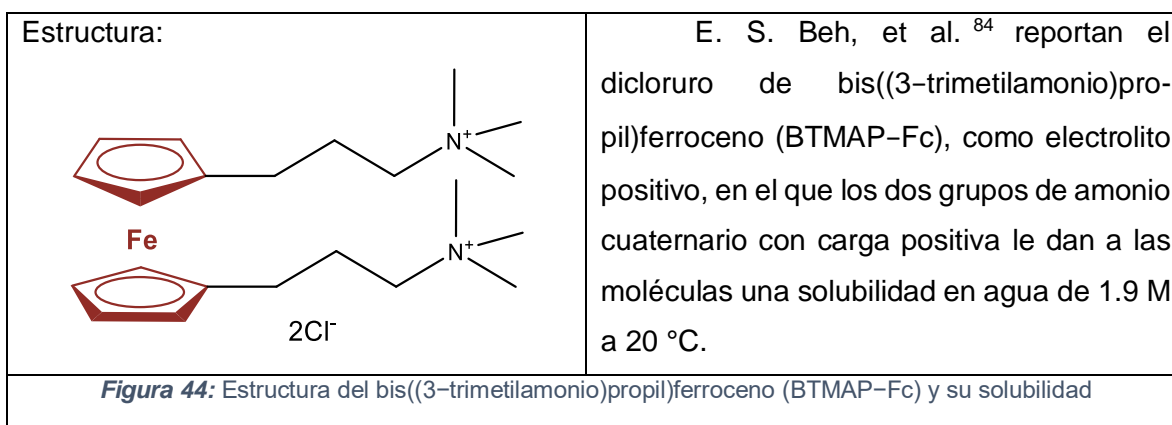


Figura 43: Curvas de retención de la capacidad de descarga y de eficiencia coulombica.

La figura 43 muestra la relación de retención de la capacidad de descarga (con respecto a la capacidad de descarga inicial) y la eficiencia coulombica para 20 ciclos de carga-descarga de la celda de flujo. Indica que la relación media de retención de la capacidad de descarga y la eficiencia coulombica son del 99.9 y el 95.7 %, respectivamente. Además, se mantiene estable por encima del 95% y el 99% como eficiencia coulombica y ratio de retención de la capacidad de descarga, lo

que significa que la Fc1N112-Br tiene una alta reversibilidad y estabilidad durante las operaciones de carga y descarga⁸¹.

5.5 Dicloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc)



⁸⁴ E. S. Beh, D. De Porcellinis, R. L. Gracia, K. T. Xia, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *ACS Energy Lett.*, 2(3) (2017) 639–644.



E. S. Beh et al. proponen una batería de flujo redox (RFB) que se opera en agua a pH neutro, utilizando compuestos orgánicos y organometálicos que tienen solubilidades altas (~2 M) en agua y no requieren ningún electrolito de apoyo.

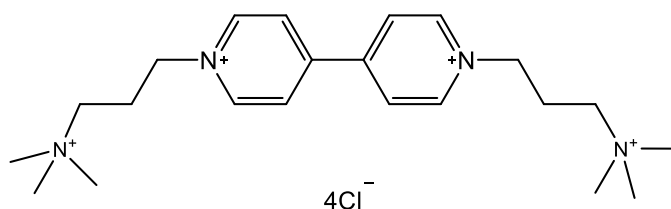


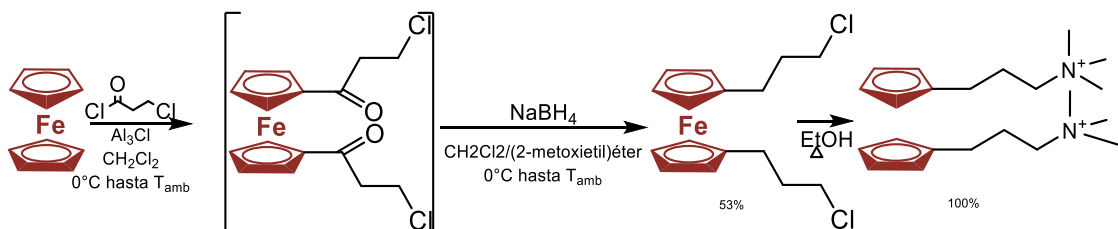
Figura 45: Electrolito negativo (BTMAP-Vi): Tetracloruro de bis(3-trimetilamonio)propil viológeno.

Como electrolito negativo, diseñaron y sintetizaron el tetracloruro de bis(3-trimetilamonio)propil viológeno (BTMAP-Vi) (Fig 45)⁸⁴.

La ruta de síntesis (Esquema 5) que reportan para la obtención del dicloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) es a partir de AlCl_3 en CH_2Cl_2 anhidro. Se añadió cloruro de 3-cloropropionilo en CH_2Cl_2 anhidro y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas. La solución resultante, ligeramente turbia y de color amarillo dorado, se transfiere mediante una cánula a otro matraz enfriado a $0\text{ }^\circ\text{C}$, que contiene una solución de ferroceno en CH_2Cl_2 anhidro.

Después de agitar toda la noche, la mezcla de reacción se enfrió de nuevo a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadió por cánula una solución de NaBH_4 en diglima anhidro y se continuó agitando durante otras 4 horas. A continuación, la reacción se apaga cuidadosamente mediante la adición de HCl acuoso 1 M. La fase orgánica se aisló y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 . Los extractos se combinaron, se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se evaporaron para dar el 1,1'-bis(3-cloropropil)ferroceno (3), con un rendimiento de 94.5 %.

Posteriormente el 1,1'-bis(3-cloropropil)ferroceno (3) crudo se disuelve en una solución concentrada de trimetilamina en etanol. La solución se selló en un tubo de vidrio de paredes gruesas y se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 días. A continuación, todos los volátiles se eliminaron al vacío para dar un aceite marrón oscuro. El aceite se agitó en H_2O y se filtró para eliminar el ferroceno sin reaccionar y otras impurezas insolubles en agua. El filtrado se evaporó al vacío para dar el cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) puro, con un rendimiento de 96.1 % de un sólido vítreo de color marrón oscuro. Si este paso se realiza con el 1,1'-bis(3-cloropropil)ferroceno purificado en columna, no es necesaria ninguna otra purificación después de evaporar todo el disolvente. Si se parte del 3 purificado, el BTMAP-Fc se obtiene como un polvo amarillo anaranjado⁸⁴.



Esquema 5: Ruta de síntesis del cloruro de bis ((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc).

La fig. 46 muestra los voltamperogramas cíclicos del tetracloruro de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno (BTMAP-Vi) y del cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc). Obsérvese que, a medida que el tetracloruro de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno (BTMAP-Vi) se somete a ciclos, la solución cercana al electrodo de trabajo se va quedando sin oxígeno disuelto⁸⁴.

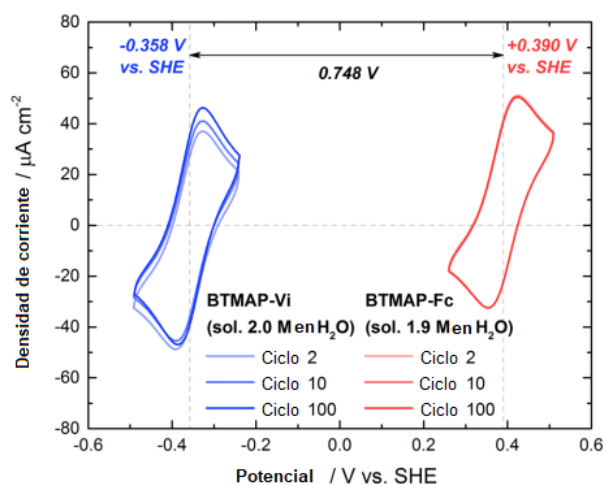


Figura 46: Voltamperogramas cíclicos de BTMAPVi (trazo azul) y BTMAP-Fc (trazo rojo). Se indican las solubilidades en agua y los potenciales de reducción de ambas moléculas frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE).

Condiciones: 1.0 mM en 0.5 M de NaCl, velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Los ciclos 2^o, 10^o y 100^o están superpuestos.

Cuando se utiliza el tetracloruro de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno (BTMAP-Vi) como electrolito negativo y el cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) como electrolito positivo en una RFB, respectivamente, el potencial esperado de la celda es de 0.748 V. Con las altas solubilidades de ambos electrolitos en el agua, la capacidad volumétrica teórica es de 26 Ah L⁻¹, y la densidad energética teórica es de 20 Wh L⁻¹. Para realizar la celda se utilizó 1.3 M de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno



(BTMAP-Vi) en agua como electrolito negativo y 1.3 M de cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) en agua como electrolito positivo, separados por una membrana conductora de aniones (Selemion DSV, 110 $\mu\text{m} \times 5 \text{ cm}^2$). Para evitar que el oxígeno atmosférico reaccionara con cualquiera de los dos electrolitos y promoviera la descomposición elevando el pH de la solución, toda la celda se operó dentro de una guantera llena de argón.

Para la medición de la eficiencia coulombica, eficiencia de voltaje, eficiencia energética de ida y vuelta, así como utilización de la capacidad como porcentaje de la capacidad teórica para el funcionamiento de la célula a diferentes densidades de corriente (Fig. 47), se usaron 6.00 mL de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno (BTMAP-Vi) 1.3 M

como electrolito negativo y 6.00 mL de cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) 1.3 M como electrolito positivo.

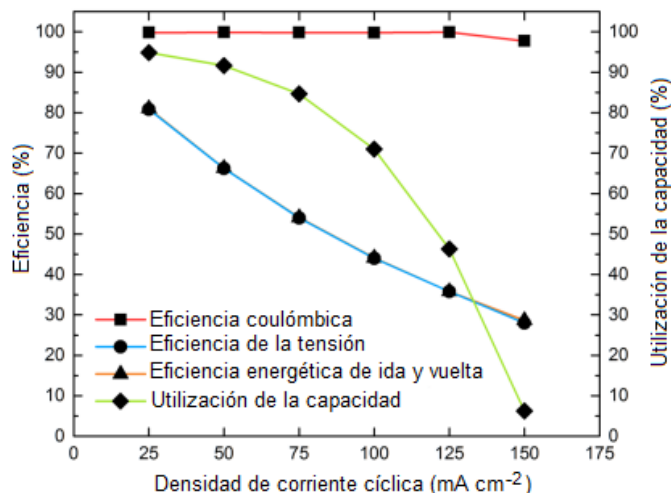


Figura 47: Eficiencia coulombica, eficiencia de voltaje, eficiencia energética de ida y vuelta, así como utilización de la capacidad como porcentaje de la capacidad teórica para el funcionamiento de la célula a diferentes densidades de corriente

Se realizó un estudio de carga-descarga prolongada para investigar las estabildades de bis(3-trimetilamonio)propilviologeno (BTMAP-Vi) y cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc) (Fig. 48)⁸⁴.



Para minimizar el efecto del oxígeno en la retención de la capacidad se cargó la celda hasta $\sim 100\%$ del estado de carga (SOC) y se extrajo 1.00 mL del electrolito positivo con una jeringa. La celda se sometió a ciclos con una corriente constante de 50 mA cm^{-2} , con un corte de potencial de 1.1 V durante la carga y de 0.3 V durante la descarga. Cada 10 ciclos, el potencial se mantuvo en el voltaje de corte después de la carga y descarga galvanostática hasta que la corriente cayó por debajo de 1 mA cm^{-2} . Esto permitió medir toda la capacidad de la celda, independientemente de cualquier cambio en la resistencia específica de área (ASR) de la membrana.

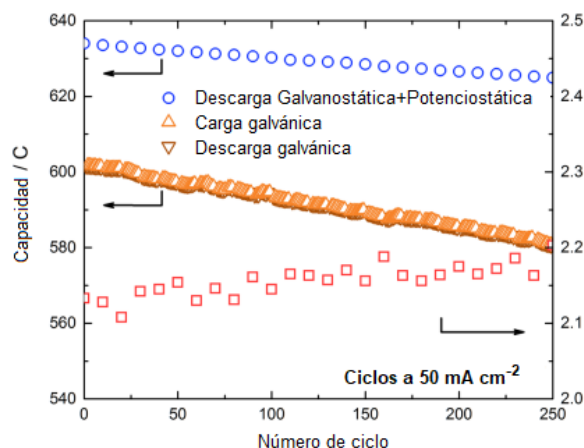


Figura 48: Evolución de la capacidad de la RFB BTMAP-Vi/BTMAP-Fc a una concentración de 1.3 M/1.3 M durante ciclos prolongados de la celda a 50 mA cm^{-2} (triángulos naranjas y marrón, eje izquierdo). Cada 10 ciclos, el potencial se mantuvo al final de cada carga o descarga hasta que la corriente cayó por debajo de 1 mA cm^{-2} (círculos azules, eje izquierdo). También se indica la resistencia ASR de alta frecuencia, que se midió inmediatamente después de cada 10° ciclo (cuadrados rojos, eje derecho)

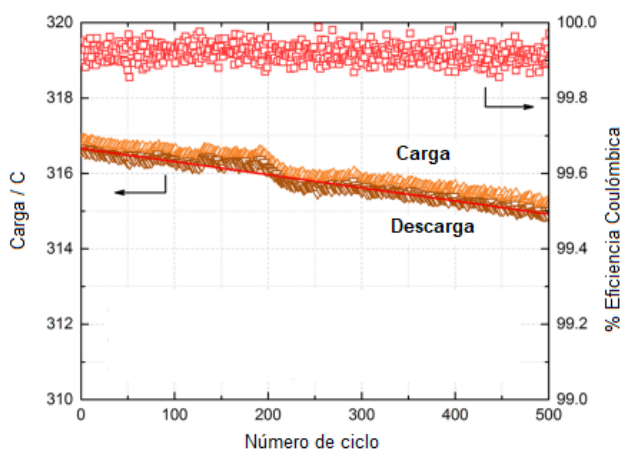


Figura 49: Ciclos de una celda BTMAP-Vi/BTMAP-Fc de pH 7 a 50 mA cm^{-2} en presencia de un exceso de BTMAP-Vi reducido de forma que el electrolito positivo es limitante de la capacidad. Trazos inferiores, eje izquierdo: Evolución de la capacidad de carga de la célula (triángulos hacia arriba) y de descarga (triángulos hacia abajo) en función del número de ciclos. Trazado superior, eje derecho: Eficiencia coulombiana de la celda para cada ciclo de carga-descarga (cuadrados rojos). La línea roja es la línea de mejor ajuste de la capacidad de descarga de la celda entre los ciclos 1 y 500.

Debido a que el funcionamiento en aire provocó una caída muy rápida de la capacidad de la celda, se preparó otra celda dentro de una atmósfera de nitrógeno con 7.50 mL de bis(3-trimetilamonio)propil viologeno (BTMAP-Vi) 0.75 M como electrolito negativo y 3.25 mL de cloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)-ferroceno. Esta proporción de concentraciones de reactivos se eligió empíricamente porque minimizaba el cruce de agua de un depósito a otro. A continuación, la celda se sometió a 500 ciclos a 50 mA cm^{-2} , esta vez con una retención del



voltaje después de cada ciclo (Fig. 49)⁸⁴. Los 500 ciclos necesitaron 16.6 días para completarse. La retención media de la capacidad a lo largo de los 500 ciclos fue del 99.9989%/ciclo con una eficiencia coulombica media superior al 99.9%, lo que refleja una tasa de desvanecimiento de la capacidad aproximadamente 3-5 veces menor (0.0011%/ciclo; 0.033%/día) a la misma densidad de corriente que para la celda descrita anteriormente.

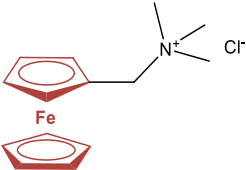
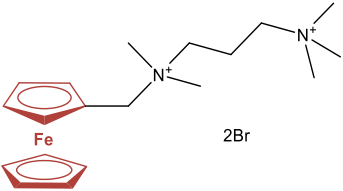
Se realizaron análisis de RMN para evaluar hasta qué punto la descomposición química de los reactantes en cualquiera de los dos estados de carga contribuyó a la pérdida de capacidad. No se detectó ningún rastro de ninguno de los reactantes por RMN en el otro depósito de reactantes después de 250 ciclos (a alta concentración) o 500 ciclos (a baja concentración). Ambos reactantes, tanto en su estado de oxidación como de reducción, con o sin ciclos, resultaron estables por RMN en solución acuosa.

Los experimentos que se llevaron a cabo implican que mientras el oxígeno esté estrictamente excluido de los reactivos, tanto el BTMAP-Vi como el BTMAP-Fc son electroquímica y químicamente estables. Para las aplicaciones prácticas, se espera que sea posible mejorar aún más la retención de la capacidad temporal utilizando un diseño de celda que esté mejor sellada al oxígeno atmosférico, o simplemente aumentando el volumen de la celda. También puede utilizarse una solución tampón para mitigar cualquier aumento del pH de la solución, aunque la presencia de grandes aniones con baja difusividad desde el tampón puede elevar potencialmente la resistencia específica de área (ASR) de la célula. Una estrategia complementaria es sustituir el BTMAP-Vi por una molécula diferente que tenga un potencial de reducción menor, o utilizar una molécula con un potencial de reducción mayor en lugar del BTMAP-Fc. Esto tendrá el efecto de aumentar el voltaje de la célula, la densidad de potencia máxima y la eficiencia energética de la célula.

E. S. Beh, et al han demostrado una RFB orgánica acuosa que utiliza reactivos compuestos únicamente por elementos terrestres y que funciona a pH 7. La funcionalización del ferroceno y del 4,4'-dipiridilo con BTMAP mejora en gran medida la solubilidad, lo que conduce a unas densidades energéticas volumétricas reales y teóricas de 13 Wh L⁻¹ y 20 Wh L⁻¹, respectivamente, a un voltaje de célula de 0,748 V.



5.6 Cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) y N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano 1,2-diaminio dibromuro, (FcN₂Br₂):

<p>Estructuras:</p> <p>1)</p>  <p>2)</p> 	<p>B. Hu, et al.⁸⁵ reportan dos compuestos: 1) cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) y 2) N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano 1,2-diaminio dibromuro, (FcN₂Br₂). En donde el FcNCl presenta una solubilidad de 4M, mientras que el FcN₂Br₂ tiene una solubilidad de 3.1.</p>
<p>Figura 50: Estructuras del 1) FcNCl, 2) FcN₂Br₂ y sus solubilidades.</p>	

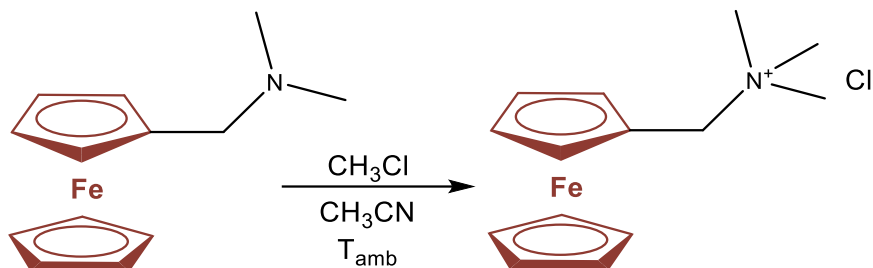
El cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) es muy soluble en agua, aproximadamente 4.0 M, lo que corresponde a una capacidad de 107.2 Ah/L, una característica deseada para las aplicaciones de RFB. Incluso en 2.0 M de NaCl, la solubilidad del FcNCl se registró en 3,0 M (80,4 Ah/L). El dibromuro de N1-ferrocenil-metil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio, (FcN₂Br₂) se caracteriza por tener dos grupos de amonio y presenta una solubilidad de 3.1 M en agua, lo que corresponde a una capacidad de 83.1 Ah/L, y de 2.0 M en NaCl (53.6 Ah/L).

La ruta de síntesis del cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) que se reportó (Esquema 6) es a partir de la (ferrocenilmetil)dimetilamina y el cloruro de metilo, los cuales se combinaron en CH₃CN. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente

⁸⁵ B. Hu, C. Debruler, Z. Rhodes, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 139(3) (2016) 1207-1214.

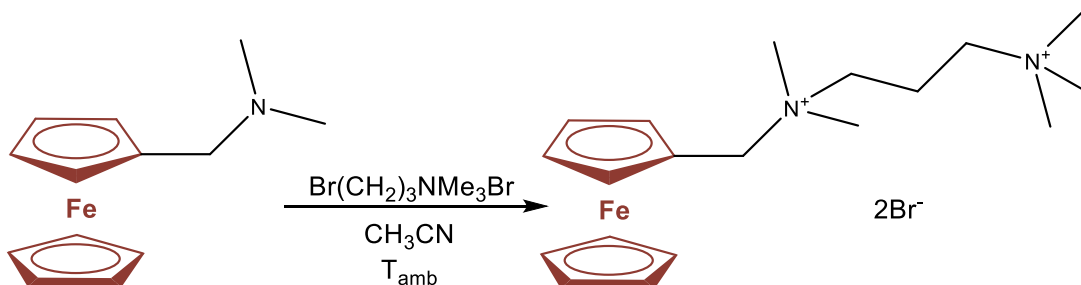


durante la noche. Se añadió éter a la solución sobrenadante para precipitar una segunda cosecha del producto. El producto combinado se lavó dos veces con éter y se secó al vacío.



Esquema 6: Ruta de síntesis del cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl)

La ruta de síntesis del N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN2Br2) (Esquema 7) es a partir de (ferrocenilmetil)dimetilamina y bromuro de (3-bromopropil)trimetilamonio en DMSO con un procedimiento similar al del FcNCl.



Esquema 7: Ruta de síntesis del N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN2Br2)

Los estudios de voltametría cíclica revelaron un par redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ reversible a 0.61 V frente a NHE tanto para FcNCl como para FcN2Br2 (Fig. 51)⁸⁵, lo que indica que los dos sustituyentes de amonio tienen influencias electrónicas casi idénticas en la fracción de ferroceno. El grupo de amonio colgante que atrae electrones de ambos compuestos desplaza positivamente el potencial redox de $\text{Fe}^{3+/2+}$ en 210 mV en comparación con el precursor FcN (0,40 V frente a NHE para $\text{Fe}^{3+/2+}$). Teniendo en cuenta las altas capacidades de estos compuestos de ferroceno funcionalizados, sus potenciales de oxidación son lo suficientemente positivos para las aplicaciones AORFB.

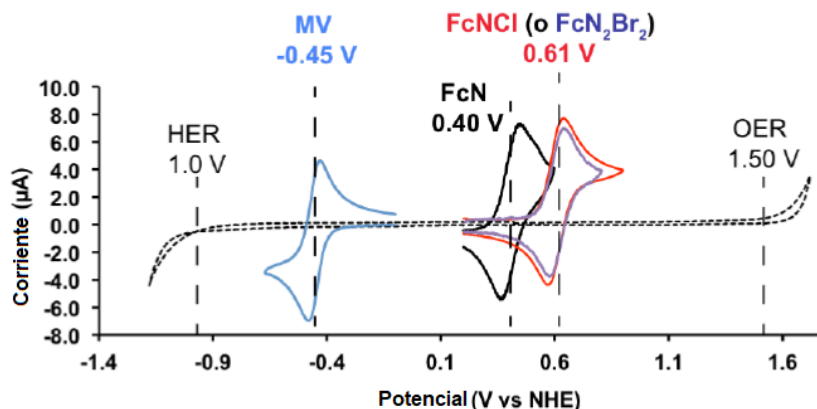


Figura 51: Voltamperogramas cíclicos de FcNCl (trazo rojo), FcNBr₂ (trazo púrpura), FcN (trazo negro) y MV (trazo azul). La curva discontinua es el voltamperograma cíclico de 0,5 M NaCl, etiquetado con los potenciales de inicio de la reacción de evolución de hidrógeno (HER, -1,00 V) y reacción de evolución del oxígeno (OER, 1,50 V)

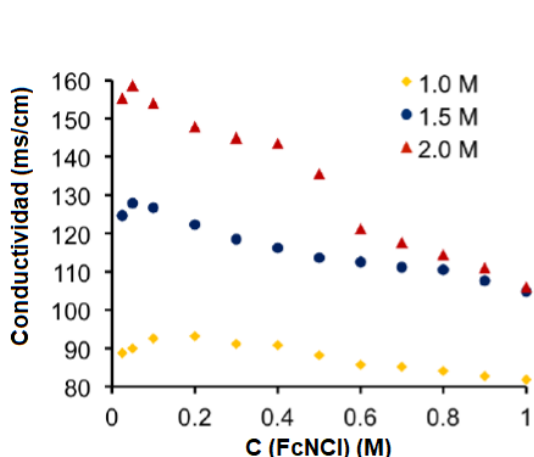


Figura 52: Mediciones de conductividad de cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) de 0.05 M a 1.0 M en solución de NaCl a diferentes concentraciones, 1.0 M (trazo de diamante naranja), 1.5 M (trazo de círculo azul) y 2.0 M (trazo de triángulo rojo) a temperatura ambiente

El cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl), y el N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN₂Br₂), emparejados con metil viologeno (FcNCl/MV y FcN₂Br₂/MV), un material anolito establecido para los AORFBs⁸⁶ (-0.45 V frente a NHE, 3.5 M de solubilidad en agua), los cuales al aplicarlos en una batería orgánica acuosa de flujo redox (AORFB) pueden proporcionar 1.05 V de voltaje de celda. Junto con sus altas capacidades de carga en 2.0 M de NaCl, los

FcNCl/MV y FcN₂Br₂/MV AORFB poseen una densidad de energía teórica de 45.5 Wh/L y 35.8 Wh/L, respectivamente.

Las densidades energéticas teóricas pueden ser mayores cuando se utiliza un electrolito de soporte de NaCl de menor concentración, mientras que el rendimiento de la corriente de los AORFB puede verse comprometido debido a que el electrolito de ferroceno es menos conductor. Cuando se disuelven en un electrolito de soporte de NaCl, los catolitos

⁸⁶ T. Liu, X. Wei, Z. Nie, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Energy Mater.*, 6 (2016) 1501449.



cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) y N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN₂Br₂) resultantes son altamente conductores (Fig. 52 y 53)⁸⁵.

Los datos revelaron que el cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) presentaba conductividades más altas que el N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN₂Br₂). La conductividad de ambos catolitos se incrementó con el aumento de las concentraciones de NaCl de 1.0 M a 2.0 M. En 2.0 M de NaCl, ambos catolitos mostraron conductividades excepcionalmente altas por encima de 105 mS/cm cuando se probaron en diferentes concentraciones. Cabe destacar que esta

alta conductividad es deseada para lograr un alto rendimiento de corriente y una alta eficiencia energética para los RFB. Se cree que la disminución de las conductividades del

cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) a concentraciones más altas se debe al aumento de las viscosidades. Pruebas similares revelaron una alta conductividad para el anolito metil viológeno (MV), con conductividades mayores a 150 mS/cm en 2.0 M NaCl (Fig. 54)⁸⁵.

Debido a la naturaleza catiónica de las especies redox activas, cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) o N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio di-

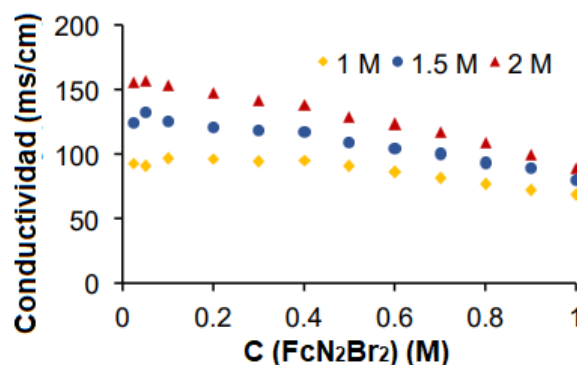


Figura 53: Mediciones de conductividad del N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN₂Br₂) de 0.05 M a 1.0 M en solución de NaCl a diferentes concentraciones, 1.0 M (trazo de diamante naranja), 1.5 M (trazo de círculo azul) y 2.0 M (trazo de triángulo rojo) a temperatura ambiente.

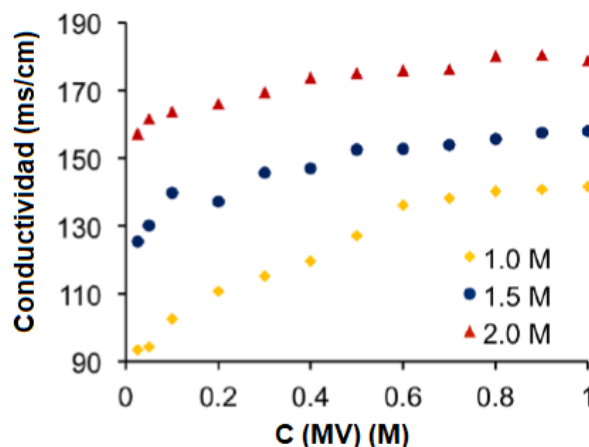


Figura 54: Mediciones de conductividad de N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro (FcN₂Br₂) de 0,05 M a 1,0 M en solución de NaCl a diferentes concentraciones, 1,0 M (trazo de diamante naranja), 1,5 M (trazo de círculo azul) y 2,0 M (trazo de triángulo rojo) a temperatura ambiente



bromuro (FcN_2Br_2) y metil viológeno (MV), emplearon una membrana de intercambio aniónico (Selemion AMV) incorporada con funcionalidad de catión de amonio colgante para permitir el transporte selectivo de Cl^- mientras se suprime el cruce de los materiales activos cargados positivamente.

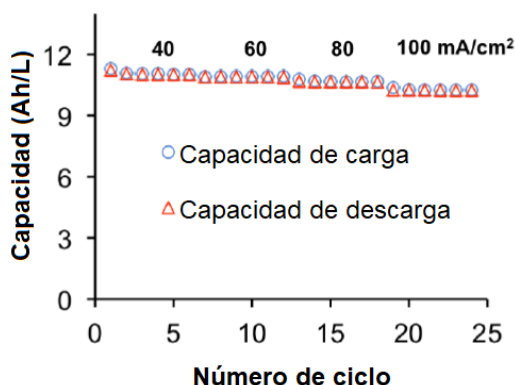


Figura 55: Capacidad en función de los números de ciclos de 40 a 100 mA/cm² para la AORFB de FcNCl/MV.

Al aumentar la densidad de corriente de 40 a, 60, 80 y 100 mA/cm², la retención de la capacidad se mantiene en un 99%, 98% y 95%, respectivamente, lo que indica una baja resistencia de la celda. Para cada densidad de corriente, se probaron seis ciclos de carga y descarga con tensiones de corte de 1.5 V para el proceso de carga y de 0.1 V para el proceso de descarga. En la Fig. 56⁸³ se muestran perfiles de carga/descarga representativos del cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio/metil viológeno (FcNCl/MV) para una AORFB.

Las pruebas de la celda de flujo se llevaron a cabo a 0.5 M para cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) en un electrolito de NaCl 2.0 M (correspondiente a una densidad de energía de 7.0 Wh/L) con anolito metil viológeno (MV) a temperatura ambiente. Se investigó el rendimiento de la tasa de corriente desde 40 mA/cm² hasta 100 mA/cm² con incrementos de 20 mA/cm² (Fig. 55)⁸⁵.

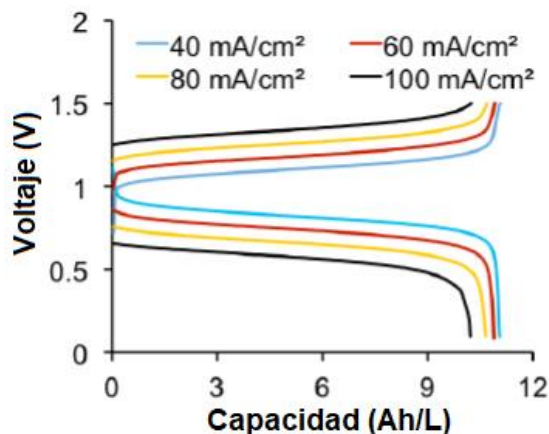


Figura 56: Perfiles representativos de carga y descarga de una AORFB de FcNCl/MV AORFB

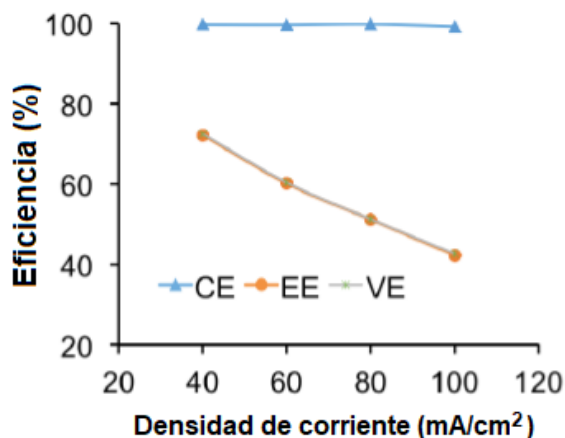


Figura 57: Gráficos de la eficiencia coulombica media (triángulo azul), eficiencia energética (círculo naranja) y eficiencia de voltaje (cruz verde) en función de la densidad de corriente del FcNCI/MV para una AORFB.

Condiciones: catolito, FcNCI 0.5 M en solución acuosa de NaCl 2.0 M; anolito, MV 0.5 M en solución acuosa de NaCl 2.0 M; membrana de intercambio aniónico AMV.

La eficiencia coulombica se mantuvo por encima del 99% en todas las densidades de corriente (Fig. 57)⁸⁵. La eficiencia del voltaje y la eficiencia energética se superponen y disminuyen del 72% para 40 mA/cm² al 43% para 100 mA/cm². Las tendencias observadas para la eficiencia del voltaje y la eficiencia energética son típicas y se atribuyen al aumento del sobrepotencial de la celda a mayores densidades de corriente. El rendimiento de corriente del cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio / metil viologéno (FcNCI/MV) neutro aplicado a una batería de flujo redox orgánica acuosa es extraordinario, ya que es comparable

con las RFB de vanadio ácidos y supera a las RFB de haluro de Zn⁸⁷.

En condiciones similares, el N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro/metil viologéno (FcN₂Br₂/MV) aplicado a una batería orgánica acuosa de flujo redox (AORFB) también mostró un ciclo estable en las cuatro densidades de corriente probadas (40, 60, 80 y 100 mA/cm²) (Fig. 58-60)⁸⁵.

⁸⁷ G. L. Soloveichik, *Chem. Rev.*, 115 (20) (2015) 11533-11558.

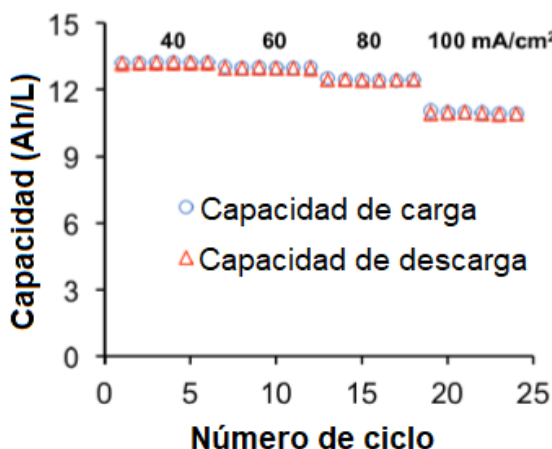


Figura 58: Capacidad en función de los números de ciclos de 40 a 100 mA/cm² para la AORFB de FcN₂Br₂/MV

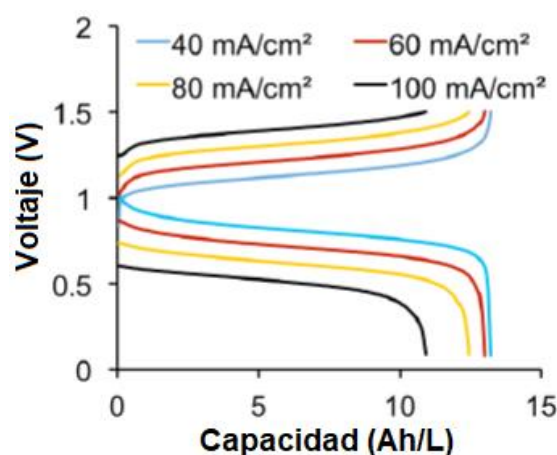


Figura 59: Perfiles representativos de carga y descarga de una AORFB de FcN₂Br₂/MV AORFB

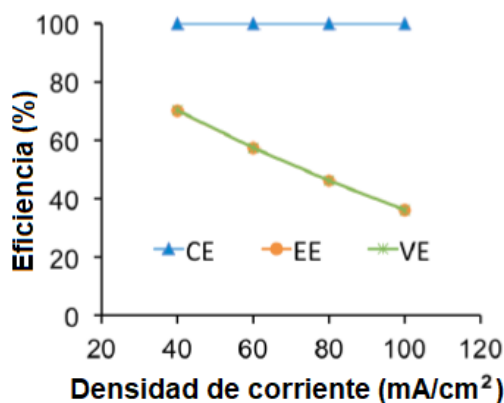


Figura 60: Gráficos de la eficiencia coulombica media (triángulo azul), eficiencia energética (círculo naranja) y eficiencia de voltaje (cruz verde) en función de la densidad de corriente del FcNCl/MV para una AORFB.

Condiciones: catolito, FcN₂Br₂ 0.5 M en solución acuosa de NaCl 2.0 M; anolito, MV 0.5 M en solución acuosa de NaCl 2.0 M; membrana de intercambio aniónico AMV.

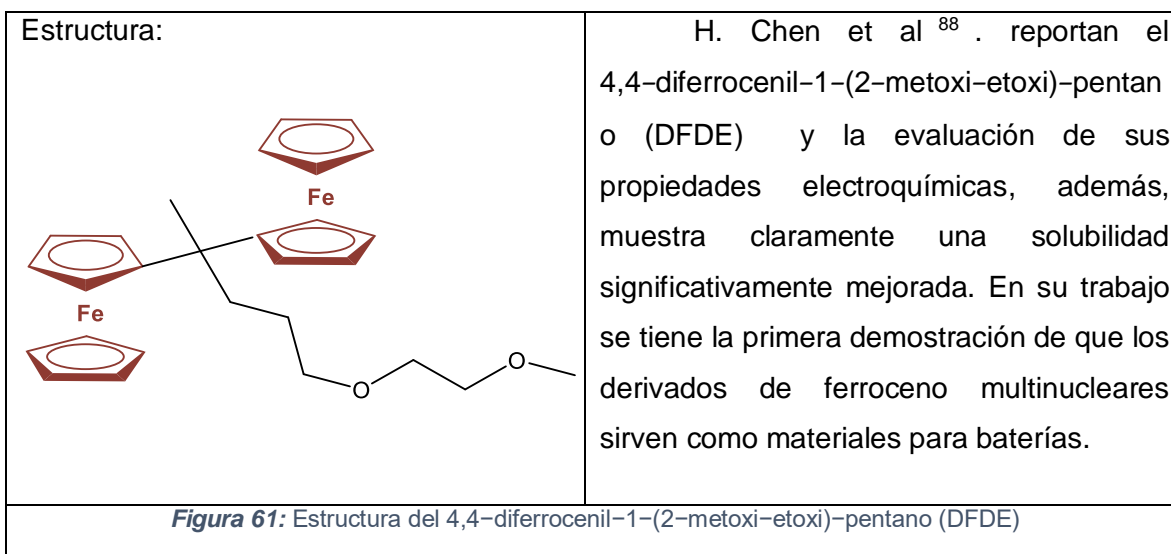
En comparación con el cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio/metil viologéno (FcNCl/MV), el N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano-1,2-diaminio dibromuro/metil viologéno (FcN₂Br₂/MV) aplicado a una AORFB proporcionó eficiencias energéticas relativamente menores, lo que se cree que se debe a la menor conductividad del catolito FcN₂Br₂. Por ejemplo, la eficiencia energética del FcN₂Br₂/MV a 40 mA/cm² es del 70%, mientras que la eficiencia energética del FcNCl/MV es de 72 % para la misma densidad de corriente (Fig. 57 y 60)⁸⁵.



Debido a las diferencias que presentan ambas celdas se realizó un posterior análisis de la que contenía al cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl/MV) después de 700 ciclos. Tanto los estudios de CV como de ^1H NMR indicaron que no hubo degradación química ni para el catolito ni para el anolito. Los estudios posteriores al análisis también indicaron que no hubo cruce entre el catolito y el anolito, ya que no se detectó FcNCl en el espectro de ^1H NMR y CV del anolito MV, y viceversa, lo que pone de manifiesto la excelente compatibilidad tanto del catolito como del anolito con la membrana de intercambio aniónico (Selecion AMV).

6. BATERÍAS DE FLUJO REDOX ORGÁNICAS NO ACUOSAS (NAORFB)

6.1 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE)



La determinación experimental reveló que el 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) preparado muestra una alta solubilidad, que equivale a concentraciones electrónicas equivalentes de 4.5 y 1.1 M en 1,2-dimetoxietano (DME) y acetonitrilo, lo que corresponde a una capacidad teórica de unos 120 Ah L⁻¹, las caracterizaciones electroquímicas sugieren que el catolito DFDE muestra una buena reversibilidad electroquímica y una rápida cinética redox que son comparables a los materiales catódicos para NARFBs de los que se tiene constancia.

La ruta de síntesis del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) se realizó mediante tres pasos (Esquema 8)⁸⁸, primero se añadió ferroceno al ácido polifosfórico (PPA) y la mezcla agitada se calentó en un baño de aceite mantenido entre 98-100 °C durante toda la reacción. El levulinato de metilo se añadió gota a gota con

⁸⁸ H. Chen, Z. Niu, J. Ye, C. Zhang, X. Zhang, Y Zhao, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (2021) 855–861.

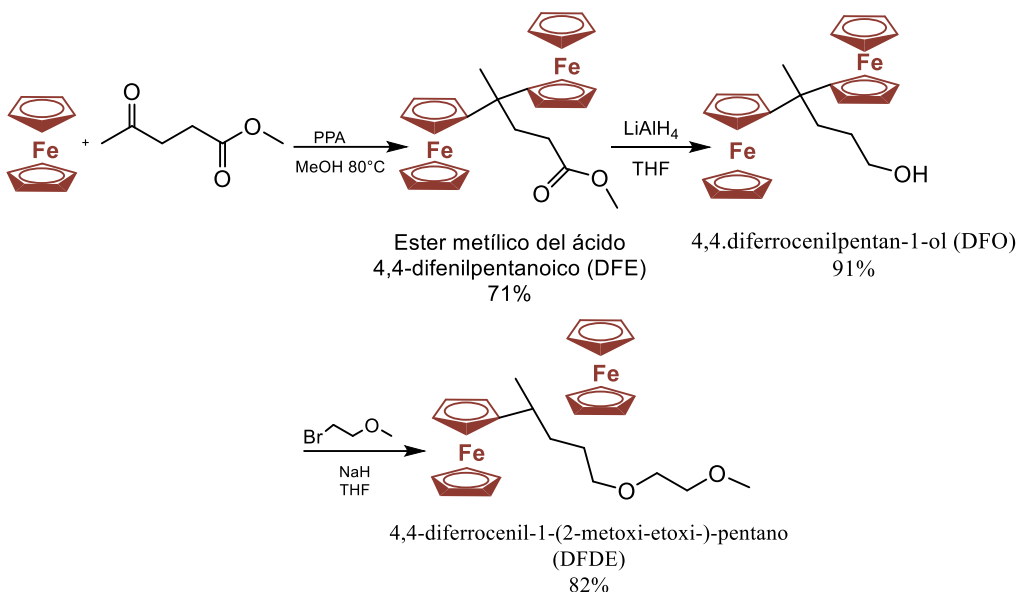


agitación vigorosa durante 24 h a una temperatura entre 76–78°C durante toda la reacción. Tras enfriar a 25°C, la mezcla se agitó con agua y benceno. La capa superior de color naranja intenso se separó de la capa inferior de color verde oscuro, que se extrajo dos veces con benceno. Las soluciones orgánicas combinadas se lavaron sucesivamente con salmuera y la fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄, posteriormente se purificó para obtener un aceite rojo marrón, con un rendimiento del 71%.

En el segundo paso se añadió LiAlH₄ en polvo al disolvente enfriado con hielo bajo atmósfera de nitrógeno. Se colocó una solución del éster metílico del ácido 4,4-difenilpentanoico (DFE) destilado en THF seco en un embudo de goteo y se añadió a la suspensión agitada y enfriada con hielo del reductor gota a gota. Una vez completada la adición, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente (0.5 h) y se calentó con un baño de agua a 40 °C durante 8 h. Una vez completada la reacción, se pasó a agua enfriada con hielo para apagar la reacción. Después, la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (EA) y la fase orgánica se secó sobre Na₂SO₄. El disolvente se evaporó al vacío para obtener un sólido de color rojo oscuro correspondiente al 4,4-diferrocenilpentan-1-ol (DFO), con un rendimiento del 91% y el cual sin más purificación, puede satisfacer la necesidad de la siguiente reacción.

Finalmente a una solución de 4,4-diferrocenilpentan-1-ol (DFO) en THF seco se añadió hidruro de sodio bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se añadió el 1-bromo-2-metoxietano por goteo lento a temperatura ambiente cuando la solución se había vuelto de color verde oscuro. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Una vez completada la reacción se vertió en agua enfriada con hielo para que se consumiera el hidruro de sodio redundante y se extrajo con acetato de etilo (EA). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre Na₂SO₄ y se concentraron a presión reducida para dar un aceite de color marrón oscuro.

Posteriormente, el jarabe rojo oscuro se purificó por cromatografía en columna (N-hexano/acetato de etilo, 10:1) para obtener el 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) como un aceite rojo⁸⁸.



Esquema 8: Ruta de síntesis del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE).

En el perfil de CV del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) en DME y ACN (Fig. 62 a y b)⁸⁸, se observan dos pares de picos catódicos/anódicos distintos, correspondientes a la primera y segunda reacciones redox del DFDE. En comparación con el ferroceno, el potencial redox de la primera reacción redox mostró desplazamientos negativos de 100 y 60 mV en DME y ACN, respectivamente. Mientras que para el potencial redox de la segunda reacción redox, se observaron desplazamientos positivos de 80 y 120 mV. Ambas separaciones de picos en DME y ACN fueron de aprox. 180 mV.

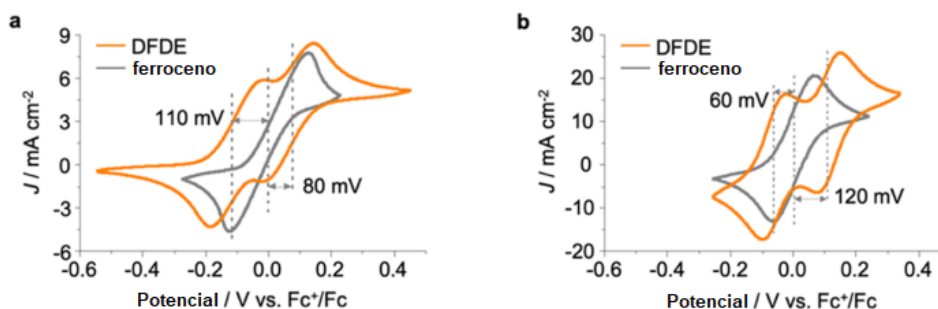


Figura 62: Perfiles CV del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) en DME y acetonitrilo (a y b). El electrolito DME está compuesto por 5 mM de DFDE y 0.5 M de LiTFSI, y el electrolito de acetonitrilo está compuesto por 5 mM de DFDE y 0.5 M de TBABF₄. La velocidad de barrido se fija en 50 mV s⁻¹, y se utiliza ferroceno en ambos electrolitos como patrón interno.

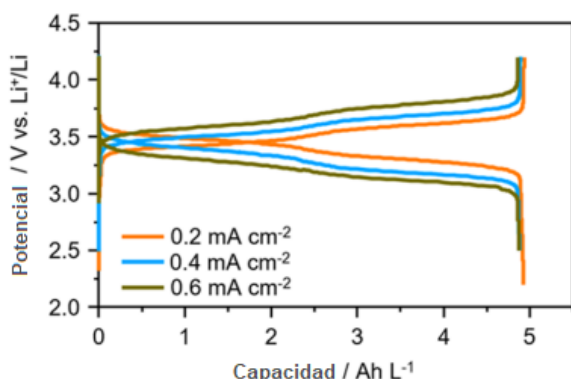


Figura 63: Curvas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente utilizando el catolito que contiene 0.1 M de 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE).

El rendimiento electroquímico del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) como material catódico activo en NARFB se investigó primero en una semicelda compuesta por un catolito de DFDE, un separador cerámico de iones de litio y un ánodo de Li en una celda cilíndrica personalizada. Cuando se utilizó una solución de acetonitrilo que contenía 0.1 M de 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) (equivalente a una concentración de electrones de 0.2 M) y 1 M

de bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) como catolito, las curvas de carga-descarga mostraron dos mesetas correspondientes a los dos procesos electroquímicos sucesivos de un solo electrón (Figura 63)⁸⁸.

La capacidad de carga y descarga fue de 4.95 Ah L⁻¹ a una densidad de corriente de 200 $\mu\text{A cm}^{-2}$, aproximadamente el 92.3% de su capacidad teórica.

La capacidad también mostró un ligero descenso, pero el ratio de utilización del material activo siguió manteniéndose por encima del 90%. La capacidad se mantuvo en torno al 97% del valor inicial tras 150 ciclos a 600 $\mu\text{A cm}^{-2}$ con eficiencias coulombianas superiores al 99% (Figura 64)⁸⁸.

Cuando se utilizó una solución de DME que contenía 1 M de 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) (equivalente a una concentración de electrones de 2 M) y 2.5 M de LiTFSI como catolito, las curvas de carga-descarga se solaparon bien en diferentes ciclos, lo que indica que la reacción redox era muy estable. La celda proporcionó

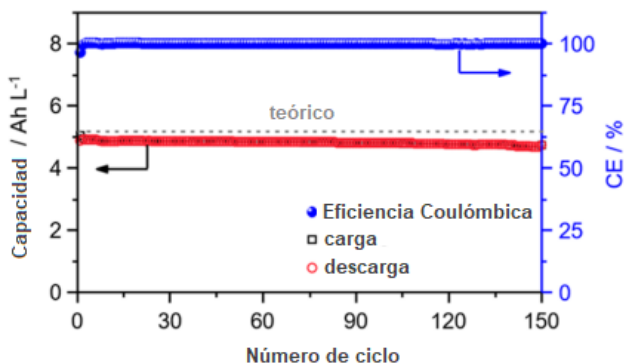


Figura 64: Rendimiento cíclico y eficiencia coulombica de la semicelda DFDE|Li.



una capacidad de 35.6 Ah L^{-1} , aproximadamente el 66% de la capacidad teórica. La disminución de la tasa de utilización del material activo a altas concentraciones debe atribuirse al aumento de la viscosidad y la polarización óhmica del electrolito⁸⁹.

Para examinar el potencial del 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) en una celda completa, se utilizó el BuPh como material anódico activo, ya que presenta un rendimiento estable en acetonitrilo. Se montaron dos arquitecturas de celda, incluyendo celdas asimétricas y simétricas. En la configuración asimétrica, se utilizaron DFDE y BuPh disueltos en acetonitrilo con tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF₄) como electrolito de soporte, catolito y anolito, respectivamente. Mientras que en la configuración simétrica, se utilizó el mismo electrolito que contenía DFDE y BuPh en una proporción molar de 1:2. Los perfiles CV registrados en el electrolito indicaron que los potenciales redox para BuPh y DFDE se centraron en -1.49 V y $0.38/0.57 \text{ V}$ frente a Ag/AgCl (Fig. 65)⁸⁸.

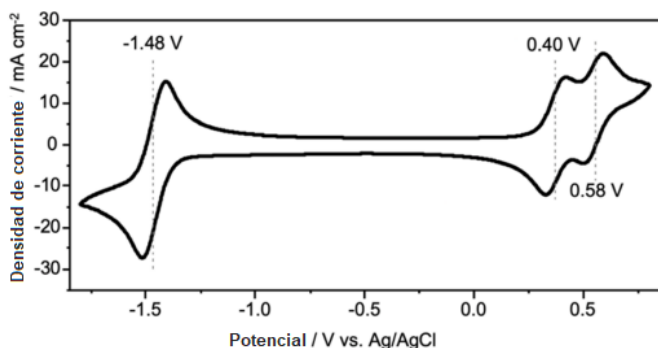


Figura 65: Perfiles de CV de la solución de acetonitrilo que contiene 5 mM de DFDE, 10 mM de BuPh y 0.5 M de TBABF₄ registrados a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} con una configuración de tres electrodos, en la que un electrodo de carbono de vidrio, un trozo de fieltro de grafito y un electrodo de Ag/AgCl sirven como electrodos de trabajo, de contador y de referencia, respectivamente.

Tanto para las celdas simétricas (Fig. 66) como para las asimétricas (Fig. 67), los perfiles de carga-descarga mostraron una meseta bien definida⁸⁸.

⁸⁹ G. Kwon, S. Lee, J. Hwang, H.-S Shim, B. Lee, M. H. Lee, Y. Ko, S.-K Jung, K. Ku, .J. Hong, K. Kang, *Joule*, 2 (2018) 1771–1782.

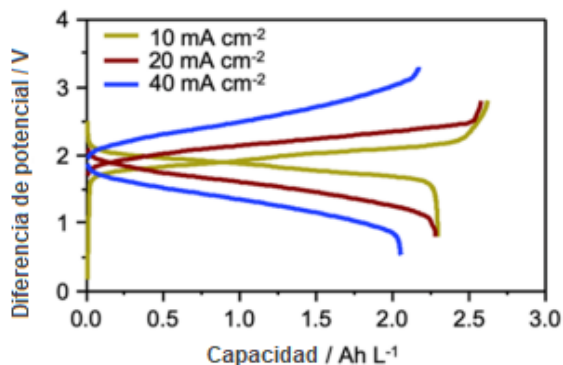


Figura 66: Perfiles iniciales de carga–descarga de celdas simétricas.

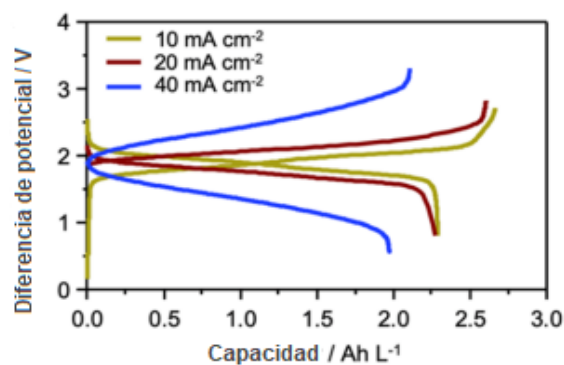


Figura 67: Perfiles iniciales de carga–descarga de celdas asimétricas.

Los resultados que obtuvieron para cada celda se muestran en la tabla 6.

Tabla 3: Resultados para la celda simétrica y asimétrica

	Celda					
	Simétrica			Asimétrica		
Densidad de corriente (mA cm^{-2})	10	20	40	10	20	40
Capacidad de descarga iniciales (Ah L^{-1})	2.29	2.27	2.05	2.28	2.26	1.97
Eficiencia Coulómbica (%)	87.6	88.2	94.7	85.8	87.1	93.6

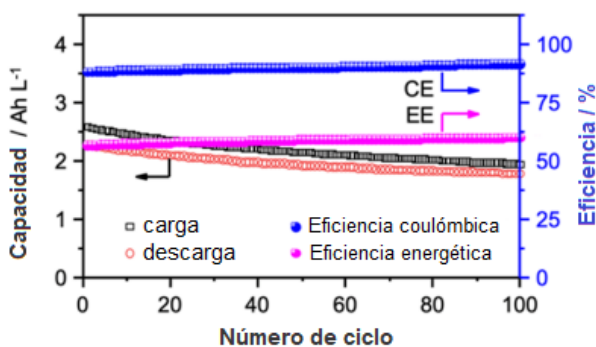


Figura 68: Retención de la capacidad y la correspondiente eficiencia coulombica y energética de la celda simétrica.

Durante el ciclo a largo plazo, la celda simétrica mostró un rendimiento de ciclo más estable (Fig. 68) que la asimétrica (Fig. 69), principalmente debido a la emigración continua de materiales activos hacia el contraelectrodo. La retención de la capacidad fue del 80% en la celda simétrica, pero del 58% en la asimétrica.

La eficiencia coulombica para ambas celdas fue de aproximadamente el 88%, debido a la escasa selectividad de la membrana de intercambio iónico.



La eficiencia energética fue ligeramente superior en la celda asimétrica que en la simétrica; este fenómeno debe atribuirse a la mayor viscosidad del electrolito que contiene 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE) y butilbeneno BuPh⁸⁸.

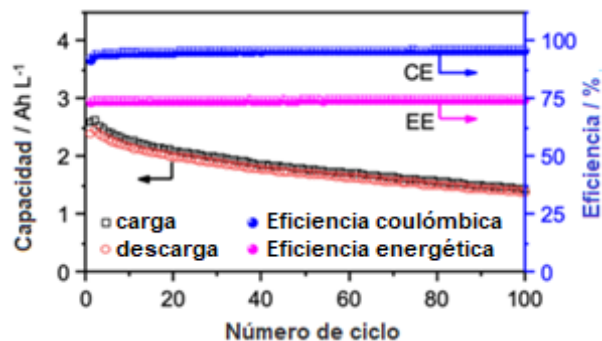


Figura 69: Retención de la capacidad y la correspondiente eficiencia coulombica y energética de la celda asimétrica

6.2 FcnPh-TFSI (n=2, 4, y 6)

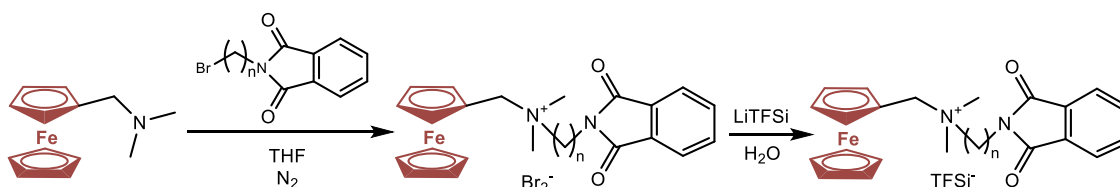
<p>Estructura:</p>	<p>D. Xu et al ⁹⁰ . sintetizaron FcnPh-TFSI con diferentes longitudes de cadena de 2, 4 y 6 carbonos (n) entre la fracción Ph y el átomo de nitrógeno cuaternario. Tanto los resultados computacionales como los experimentales muestran que la longitud de la cadena y la acidez de los disolventes desempeñan un papel fundamental en la estabilidad de los ciclos de la batería. El compuesto con n=4 muestra un impresionante rendimiento de la batería.</p>
<p>Figura 70: Estructura del FcnPh-TFSI</p>	

⁹⁰ D. Xu, C. Zhang, Y. Zhen, Y. Li, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (8) (2021) 8045–8051.



D. Xu et al⁹⁰ exploran las moléculas orgánicas redox bipolares (BROMs) iónicas de alto rendimiento basados en (Fc) y ftalimida (Ph) para baterías de flujo redox no acuosas (NARFBs) simétricas. El FcPh se introdujo como una fracción de tetraalquilamonio cargada iónicamente con un anión bis-(trifluorometilsulfonyl)imida (TFSI⁻), lo que dio lugar a una solubilidad relativamente alta de hasta 2.27 M en N,Ndimetilformamida (DMF).

Para La ruta de síntesis del (FcnPh-TFSI, n=2, 4, y 6) (Esquema 9)⁹⁰, partieron del (dimetilaminometil)ferroceno, el cual se hizo reaccionar con N-(2-bromoetil)ftalimida en THF bajo una atmósfera de argón. La mezcla se agitó a 55 °C durante 24 h, se filtró y se lavó con éter para obtener Fc₂Ph-Br. Posteriormente el Fc₂Ph-Br se disolvió en agua desionizada a 80 °C y luego se añadió a la solución de bis (trifluorometilsulfonyl) imida de litio (LiTFSI) en agua desionizada. La mezcla se agitó durante 2 h, se filtró y se secó al vacío durante 24 h. El producto bruto se purificó por precipitación en acetato de etilo y n-hexano para obtener Fc₂Ph-TFSI como un sólido naranja. También sintetizaron Fc₄Ph-TFSI y Fc₆Ph-TFSI mediante un procedimiento similar⁹⁰.



Esquema 9: Ruta de síntesis de FcnPh-TFSI, n=2, 4, y 6.

Se montó una celda de flujo de estructura sándwich de diseño casero con una membrana Daramic 250 y dos electrodos de fieltro de grafito (Morgan WDF 5, 4 cm²) en una guantera llena de argón y se

hicieron circular cinco mililitros de electrolitos en cada lado a un caudal de 50 mL min⁻¹ mediante dos bombas peristálticas. Las BROMs (moléculas orgánicas redox bipolares)

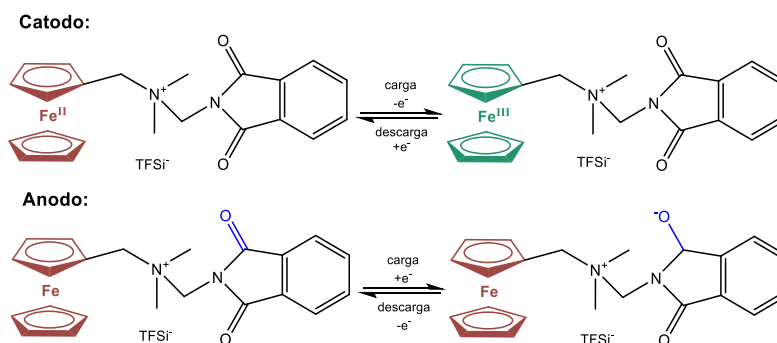


Figura 71: Reacciones del electrodo de los BROMs iónicos FcnPh-TFSI durante la carga/descarga.



iónicas exhiben altas solubilidades de 2.17, 2.21 y 2.27 M para Fc2PhTFSI, Fc4Ph-TFSI y Fc6Ph-TFSI, respectivamente, en DMF.

Se realizó un estudio de CV para evaluar el comportamiento electroquímico de los tres BROMs iónicos. Las reacciones redox de FcnPh-TFSI durante la carga/descarga se muestran esquemáticamente en la Fig. 71⁸⁸, y las correspondientes curvas de CV se muestran en la Fig. 72⁹⁰.

Las tres moléculas redox muestran un potencial de media onda de 0.15–0.17 V frente a Ag/Ag⁺ para la fracción Fc y de –1.81 a –1.89 frente a Ag/Ag⁺ para la fracción Ph, lo que conduce a un voltaje de circuito abierto (OCV) de 1.96–2.06 V.

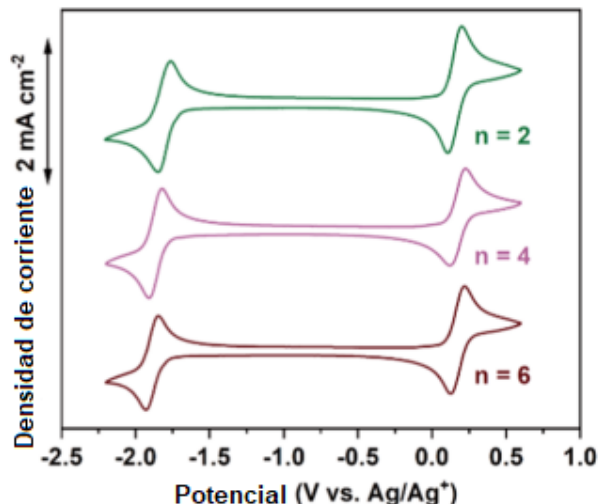


Figura 72: Curvas CV de 5 mM FcnPh-TFSI (n = 2, 4 o 6) en 0,5 M TEATFSI/DMF a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

La cinética de transferencia de masa y carga de los BROMs iónicos se exploró más a fondo mediante el estudio de CV a diferentes velocidades de barrido (Fig. 73)⁹⁰.

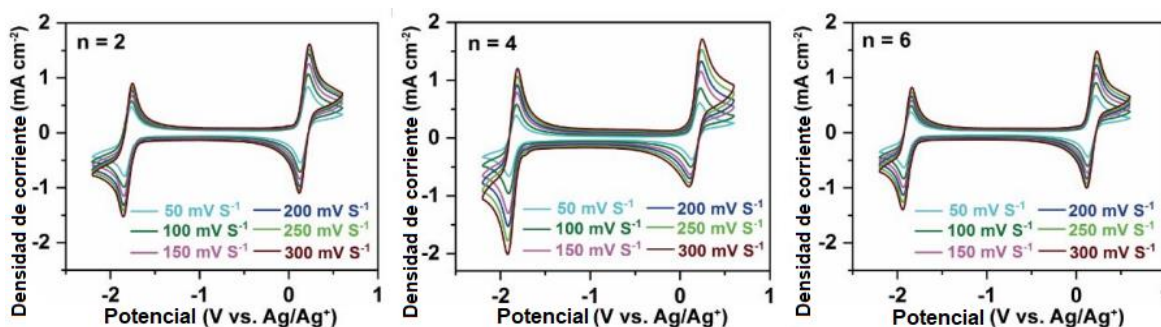


Figura 73: Curvas CV de 5 mM Fc2Ph-TFSI (n=2), Fc4Ph-TFSI (n=4) y Fc5Ph-TFSI (n=6) en 0.1 M de TEATFSI/MeCN a diferentes velocidades de barrido (200, 250 y 300 mV s⁻¹).



El coeficiente de difusión (D) y la constante de rapidez (k_0) se estimaron según la ecuación de Randles-Sevcik⁹¹ y el método de Nicholson⁹². Los valores resultantes de las tres especies (Tabla 7) son comparables, e incluso superiores, a los de algunas de las parejas redox utilizadas en las NARFB asimétricas^{93,94,95}.

Tabla 4: Propiedades electroquímicas y coeficientes de difusión de los BROM iónicos.

BROM	$E_{1/2}$ Fc (V Ag/Ag ⁺)	$E_{1/2}$ Ph (V Ag/Ag ⁺)	D Fc (cm ² s ⁻¹)	D Ph (cm ² s ⁻¹)	k_0 Fc (cm s ⁻¹)	k_0 Ph (cm s ⁻¹)
Fc2Ph-TFSI	0.15	-1.81	2.69-3.10 X 10 ⁻⁶	2.10-2.15 X 10 ⁻⁶	3.66 X 10 ⁻³	4.19 X 10 ⁻³
Fc4Ph-TFSI	0.17	-1.87	2.66-3.00 X 10 ⁻⁶	3.10-3.11 X 10 ⁻⁶	3.63 X 10 ⁻³	4.58 X 10 ⁻³
Fc6Ph-TFSI	0.17	-1.89	2.63-2.81 X 10 ⁻⁶	2.50-2.55 X 10 ⁻⁶	3.50 X 10 ⁻³	4.05 X 10 ⁻³

Tres BROMs (moléculas orgánicas redox bipolares) iónicas fueron sometidas a pruebas de ciclado en celdas de flujo con Daramic-250 como separador poroso. Las celdas de flujo se evaluaron durante 50 ciclos a 7.5 mA cm⁻² empleando límites voltaicos para alcanzar el máximo estado de carga (SOC) posible.

El NARFB simétrico basado en Fc2Ph-TFSI muestra un deterioro de la capacidad enormemente rápido. Por el contrario, una ampliación del enlazador a Fc4Ph-TFSI y Fc6Ph-TFSI conduce a una mejora significativa de la estabilidad de los ciclos (Fig. 74)⁸⁸. La retención de la capacidad de las NARFB simétricas basadas en Fc4Ph-TFSI y Fc6Ph-TFSI es del 84.1 y 83.8%, respectivamente, después de 50 ciclos.

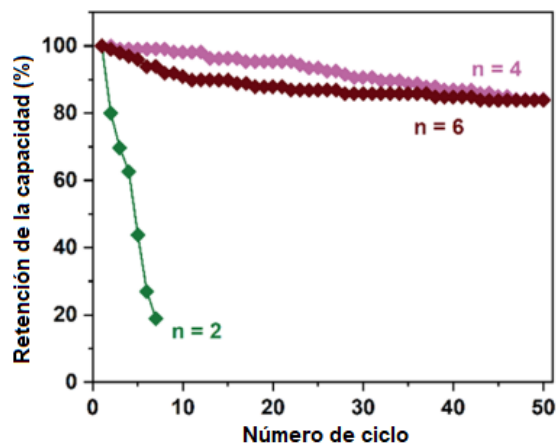


Figura 74: Retención de la capacidad de descarga cíclica de la celda de flujo basada en 10 mM FcnPh-TFSI (n = 2, 4 o 6) en 0.5 M TEATFSI/DMF a 7.5 mA cm⁻².

La estabilidad del electrolito fue

⁹¹ A. J. Bard, R. L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2da ed., Wiley, 2000.

⁹² R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1351–1355.

⁹³ W. Lu, X. Li, H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2017) 23–35.

⁹⁴ W. Duan, J. Huang, J. A. Kowalski, I. A. Shkrob, M. Vijayakumar, J. Liu, J. S. Moore, F. R. Brushett, L. Zhang, X. Wei, *ACS Energy Lett.*, 2 (2017) 1156–1161.

⁹⁵ X. Wang, X. Xing, Y. Huo, Y. Zhao, Y. Li, H. Chen, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 6676–6683.



evaluada con pruebas de CV después de 50 ciclos, en donde aparecen nuevos picos desconocidos para el electrolito de Fc2Ph-TFSI (Fig. 75)⁹⁰, lo que hace pensar en algunas posibles reacciones parásitas.

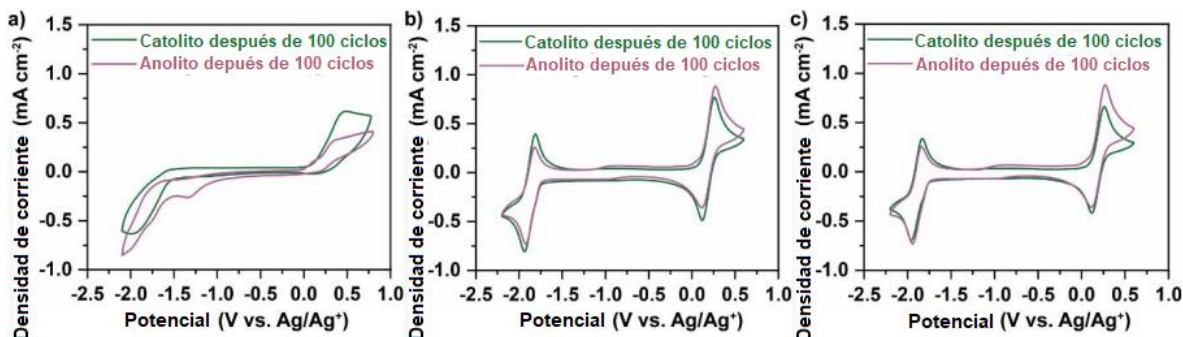


Figura 75: Curvas CV del catolito y el anolito de las NFBs simétricas basadas en 50 mM a) Fc2Ph-TFSI, b) Fc4Ph-TFSI, y c) Fc6Ph-TFSI en 1.0 M de TEATFSI/DMF después de las pruebas de batería.

En cambio, Fc4Ph-TFSI y Fc6Ph-TFSI muestran picos redox similares a la Fig. 74, lo que implica una estabilidad relativamente alta del electrolito. Estos resultados demuestran un requisito de la longitud del enlazador de al menos 4 (n=4) para lograr un ciclo estable. Por lo tanto, para seguir investigando se seleccionó el Fc4Ph-TFSI.

El rendimiento fue evaluado mediante pruebas de celdas de flujo con el electrolito de 50 mM Fc4Ph-TFSI en 1.0 M TEATFSI/DMF con densidades de corriente de 10 a 40 mA cm⁻² y cinco ciclos en cada una. A excepción del ligero descenso para una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$), la capacidad es casi constante en las otras densidades de corriente (j), lo que indica la estabilidad relativamente alta de la batería de flujo (Figura 76)⁹⁰.

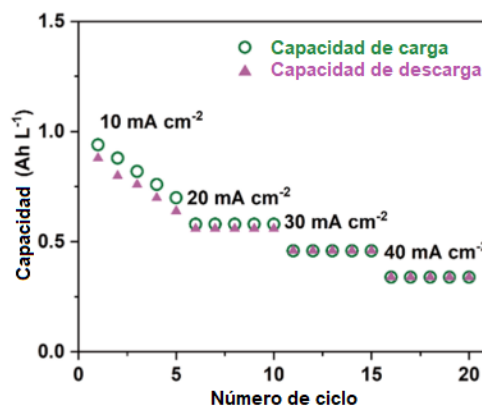


Figura 76: Capacidad de la batería con densidad de corriente de 10, 20, 30 y 40 mA cm⁻²

Tabla 5: Valores de capacidad media de descarga obtenidos a distintos valores de densidad de corriente (j).

Capacidad media de descarga (Ah L ⁻¹)	0.76	0.56	0.46	0.34
---	------	------	------	------



Densidad de corriente "j" (mA cm ⁻²)	10	20	30	40
--	----	----	----	----

Las capacidades medias de descarga disminuyen con la densidad de corriente (j) (Tabla 8)⁹⁰, la baja capacidad de la batería a 40 mA cm⁻² se debe a la mayor pérdida de polarización a altas densidades de corriente, como la pérdida de polarización óhmica del electrolito y la membrana y la polarización por concentración de los materiales activos.

Cuando j aumenta de 10 a 40 mA cm⁻², la eficiencia coulombica (CE) aumenta ligeramente debido a la reducción del efecto cruzado inevitable. Las diferentes concentraciones de las distintas especies cargadas provocan reacciones cruzadas⁹⁶. Por el contrario, la eficiencia del voltaje (VE) y la eficiencia energética (EE) disminuyen de 91.8 y 84.4% a 57.4 y 55.6%, debido al aumento de la resistencia a la polarización (Fig. 77)⁹⁰.

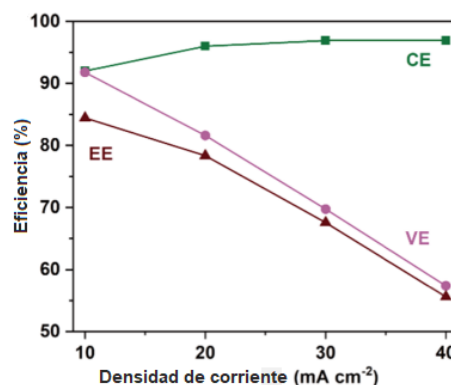


Figura 77: Eficiencias a diferentes densidades de corriente.

La Fig. 78⁹⁰ presenta la eficiencia y capacidad de ciclado de la celda de flujo de 50 mM Fc4Ph-TFSI a 20 mA cm⁻². Las capacidades iniciales de carga y descarga son de 1.01 y 0.98 Ah L⁻¹, respectivamente, lo que corresponde a densidades de energía de carga y descarga de 2.23 y 1.76 Wh L⁻¹. Las capacidades medias de CE, VE, EE y descarga son del 94.6%, 81.4%, 77.0% y 0.94 Ah L⁻¹, respectivamente. Gracias a la elevada conductividad iónica y a la rápida iónica y a la rápida cinética de transferencia de masa y carga del Fc4Ph-TFSI, la batería de flujo muestra un excelente rendimiento, especialmente una eficiencia eléctrica (EE) de

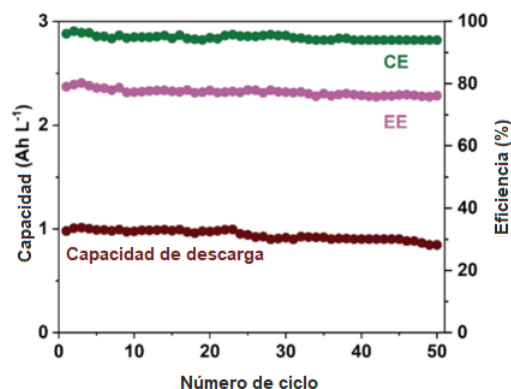


Figura 78: Eficiencia de ciclo y capacidad a 20 mA cm⁻² para la batería con 50 mM de Fc4Ph-TFSI en 1.0 M de TEATFSI/DMF

⁹⁶ S. Hwang, H. S. Kim, J. H. Ryu, S. M. Oh, *J. Power Sources*, 395 (2018) 60–65.



~80% incluso a una densidad de corriente (j) elevada de 20 mA cm^{-2} . Además, la batería consigue una retención de la capacidad de descarga relativamente alta, del 99.8% por ciclo, a lo largo de 50 ciclos.

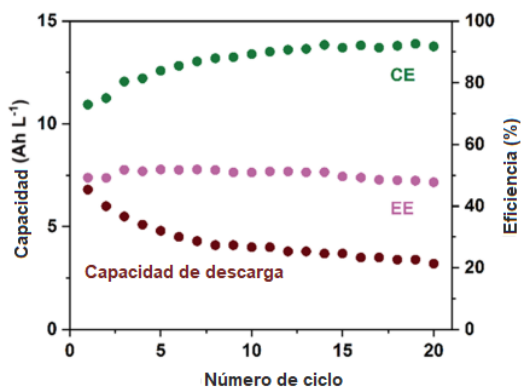


Figura 79: Eficiencia del ciclo y capacidad a 40 mA cm^{-2} para la batería con 0.5 M Fc4Ph-TFSI en 1.0 M de TEATFSI/DMF.

Para aprovechar al máximo la alta solubilidad del Fc4Ph-TFSI (2.27 M en DMF), montaron una celda de flujo con 0.5 M de Fc4Ph-TFSI en 1.0 M de TEATFSI/DMF y se probó a 40 mA cm^{-2} (Fig. 79)⁹⁰, el promedio de CE, VE y EE es de 87.3%, 57.9% y 50.3%. Las capacidades iniciales de carga y descarga son de 9.4 y 6.8 Ah L^{-1} , lo que corresponde a una densidad de energía de carga de 22.2 Wh L^{-1} y de descarga de 10.9 Wh L^{-1} . El aprove-

chamiento del material es del 70.2% (capacidad teórica de 13.4 Ah L^{-1}) considerando la capacidad de carga inicial.

El cruce sigue siendo un problema grave incluso para una batería simétrica debido al gradiente de concentración entre las diferentes especies cargadas en los dos lados durante el ciclado.⁹² La fuga de electrolito puede provocar una pérdida de capacidad, que puede mitigarse optimizando la configuración de la batería en el futuro, D. Xu et al.⁹⁰ proponen que la reacción parasitaria debe ser la principal responsable de la pérdida de capacidad, ya que el electrolito se examinó mediante CV después

de una prueba de batería de alta concentración, (Fig. 80)⁹⁰. Las curvas de CV son bastante diferentes de las de los electrolitos frescos y de baja concentración (Fig. 74). La reversibilidad de la sustancia redox activa disminuye seriamente y aparecen nuevos picos redox para el anolito a -2.0 y 0.2 V , respectivamente.

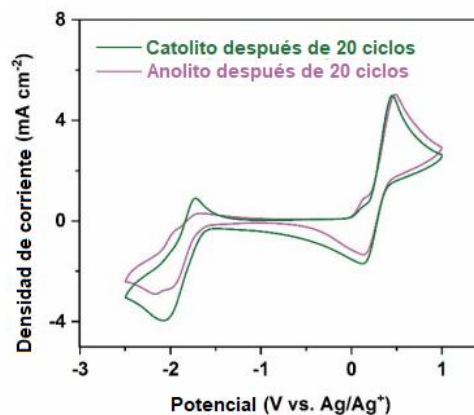


Figura 80: Curvas CV del catolito y anolito de los NRFBs simétricos basados en Fc4Ph-TFSI 0.5 M en 1.0 M de TEATFSI/DMF después de las pruebas de batería.



Como se muestra en la Fig. 73, las reacciones redox del Fc4Ph-TFSI implican un anión radical libre en el lado del ánodo. Los radicales suelen ser químicamente reactivos y, por tanto, su estabilidad química en el disolvente puede afectar a la estabilidad de los ciclos de la batería. El anión radical tiene una tendencia a degradarse mediante la protonación para ser eléctricamente neutro por el disolvente.⁹⁷

La reacción parásita mediante la protonación del anión radical cargado negativamente probablemente causa los nuevos picos redox y el deterioro de la capacidad. En consecuencia D. Xu et al.⁹⁰ proponen como hipótesis que la acidez del disolvente tiene un efecto significativo en la estabilidad cíclica del presente NARFB simétrico basado en Fc4Ph-TFSI. Para demostrarlo, seleccionaron tres disolventes con una secuencia de acidez: carbonato de

propileno (PC) > acetonitrilo (MeCN) > N,N-dimetilformamida (DMF) para realizar una prueba de batería de flujo. La batería basada en DMF mantiene el 84.1% de su capacidad inicial a lo largo de 50 ciclos, mucho más que el 59.8% de MeCN y el 12.8% de PC (Fig. 81)⁹⁰, lo que confirma la hipótesis propuesta por D. Xu et al. En el caso de las NARFB, la reacción parásita es siempre un problema grave y perjudica el rendimiento de la batería.

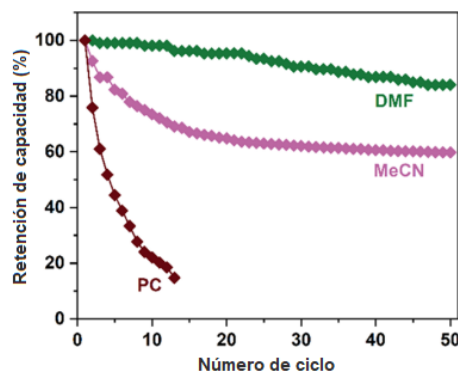
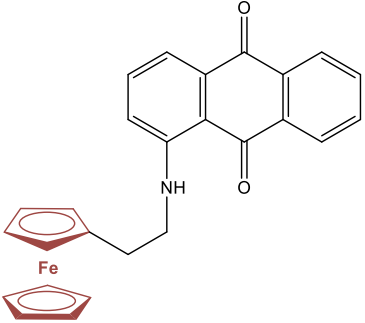


Figura 81: Retención de la capacidad de descarga cíclica de las celdas de flujo basadas en Fc4Ph-TFSI de 10 mM utilizando diferentes disolventes (DMF, MeCN y PC) a 7.5 mA cm^{-2} .

⁹⁷ J. Zhang, J. Huang, L. A. Robertson, R. S. Assary, I. A. Shkrob, L. Zhang, *J. Phys. Chem.*, 122 (2018) 8116–8127.



6.3 1-(ferrocenil-metil-amino)antraquinona (FcMeAAQ)

<p>Estructura:</p> 	<p>Y. Zhen et al.⁹⁸ sintetizaron el 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) para emplearlo en una batería de flujo redox simétrica de diseño casero, con 10 mL de FcMeAAQ 0.1 M TEATFSI/DMF como anolito y catolito para evaluar las propiedades de carga/descarga.</p>
<p>Figura 82: Estructura del 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ)</p>	

Y. Zhen et al. examinaron una batería de flujo redox con estructura de sándwich de una membrana porosa y dos electrodos de fieltro de grafito distribuidos simétricamente. Tanto el catolito como el anolito eran 10 mL de 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) 0.01 M/0.1 M de bis(trifluorometilsulfonil)imida (TEATFSI)/DMF y circulaban entre las celdas y los tanques de almacenamiento mediante dos bombas peristálticas a un caudal de 50 mL min⁻¹.

Para la RFB simétrica basada en 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ), durante la carga, la fracción de ferroceno del catolito se oxida y el FcMeAAQ se convierte en FcMeAAQ⁺; La fracción de antraquinona del anolito se reduce y, como la antraquinona presenta una reacción redox de dos electrones, el FcMeAAQ se reduce primero a FcMeAAQ⁻ y después a FcMeAAQ²⁻. El proceso de descarga es el contrario (Fig 83)⁹⁸.

⁹⁸ Y. Zhen, C. Zhang, J. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, *J. Power Surces.* 480 (2020) 229132.

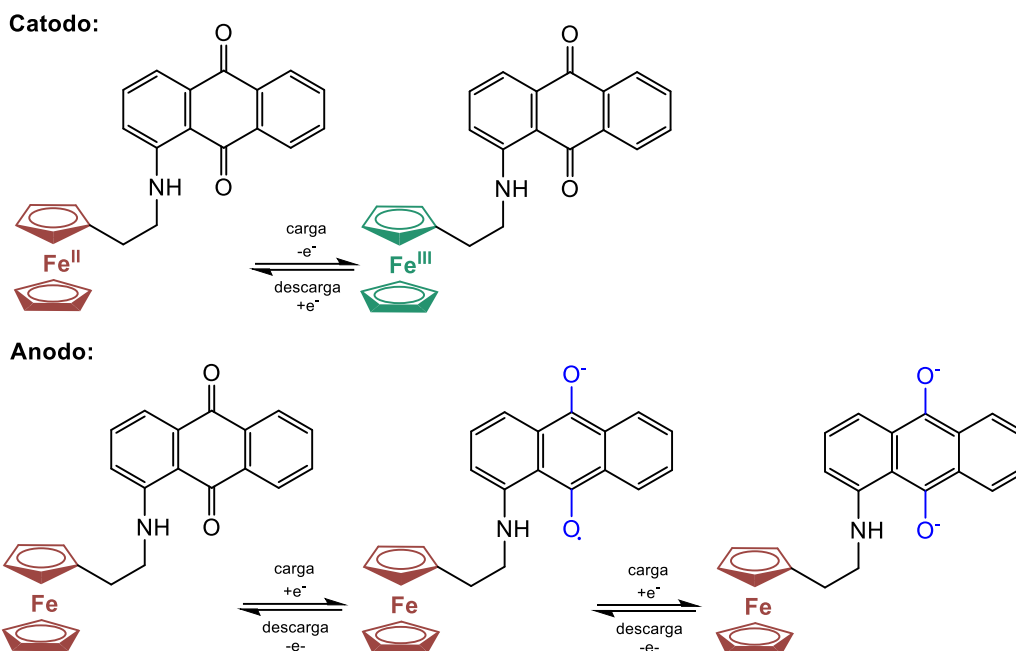
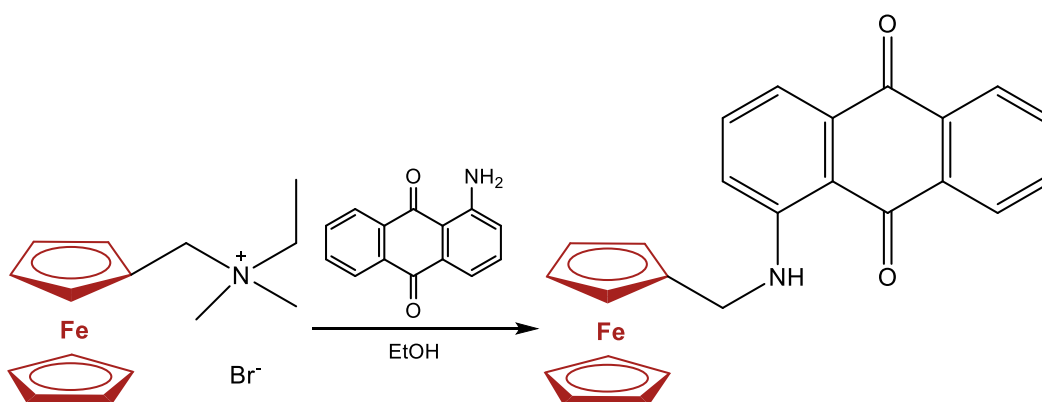


Figura 83: Reacciones del electrodo del material activo 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) durante la carga/descarga

La ruta de síntesis del 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) (Esquema 8), es a partir de una mezcla de N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bromuro (Fc1N112-Br) y 1-aminoantraquinona en alcohol etílico absoluto y se agita a reflujo durante 24 h. A continuación se elimina el disolvente y el producto bruto se purifica, obteniéndose un sólido rojo-violeta con un rendimiento del 49%.



Esquema 10: Ruta de síntesis del 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ)

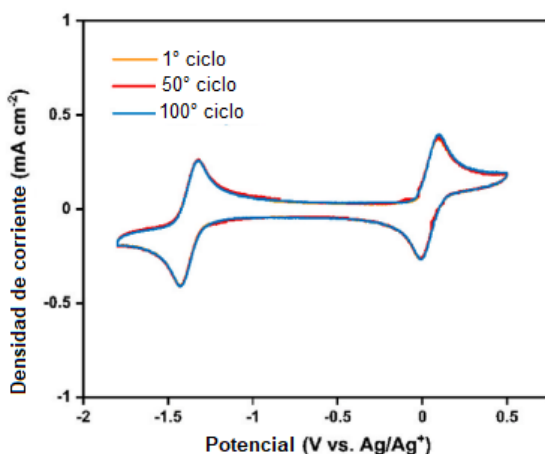


Figura 84: Voltamperograma de 1 mM de FcMeAAQ en 0.1 M de TEATFSI/DMF a lo largo de 100 y 70 ciclos a la velocidad de barrido de 300 mV s⁻¹ cuando interviene 1 e⁻

FcMeAAQ⁺ y FcMeAAQ²⁻ (Fig. 86)⁹⁸. La región con un ESP más negativo (rojo) o más positivo (azul) es más probable que sufra reacciones electrofílicas o nucleofílicas⁹⁹. El

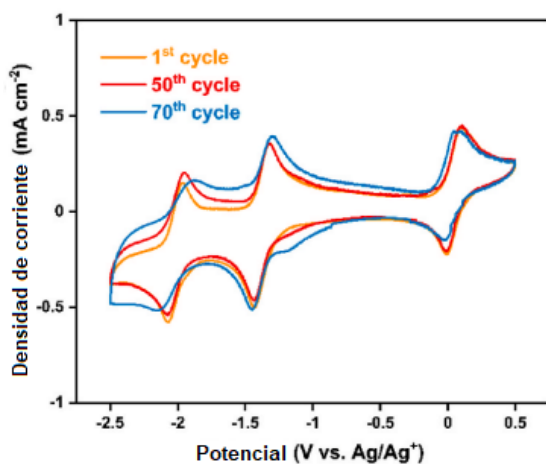


Figura 85: Voltamperograma de 1 mM de FcMeAAQ en 0.1 M de TEATFSI/DMF a lo largo de 100 y 70 ciclos a la velocidad de barrido de 300 mV s⁻¹ cuando intervienen 2 e⁻ de la antraquinona.

Para evaluar la estabilidad cíclica del 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ), se realizaron pruebas de CV. El electrolito con un solo par redox negativo de la fracción de antraquinona muestra una alta estabilidad a lo largo de 100 ciclos (Fig 84)⁹⁶. Sin embargo, cuando participa el segundo par redox de la fracción de antraquinona, la estabilidad cíclica de ambas fracciones disminuye (Fig. 85)⁹⁸.

Para explorar esto, calcularon las distribuciones de potencial (ESP) para FcMeAAQ⁺ y FcMeAAQ²⁻ (Fig. 86)⁹⁸. La región con un ESP más negativo (rojo) o más positivo (azul) es más probable que sufra reacciones electrofílicas o nucleofílicas⁹⁹. El FcMeAAQ²⁻ muestra un ESP significativamente más negativo, especialmente en la región del oxígeno fenolato en la antraquinona, lo que implica que el FcMeAAQ²⁻ es más fácil de interactuar con los cationes como TEA⁺ (cloruro de tetraetilamonio) o ser atacado por los grupos deficientes en electrones, por lo que la estabilidad de la estructura electrónica se reduce^{100,101}, lo cual puede ser responsable de la escasa estabilidad cíclica de FcMeAAQ cuando intervienen 2 electrones (Fig. 86 Fc MeAAQ²⁻).

⁹⁹ P. Sjöberg, P. Politzer, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 3959–3961.

¹⁰⁰ J. Huang, Z. Yang, M. Vijayakumar, W. Duan, A. Hollas, B. Pan, W. Wang, X. Wei, L. Zhang, *Adv. Sustainable Syst.*, 2 (2018) 1700131.

¹⁰¹ P. Leung, J. Bu, P. Quijano Velasco, M.R. Roberts, N. Grobert, P.S. Grant, *Adv. Energy Mater.*, 9 (2019) 1901418.

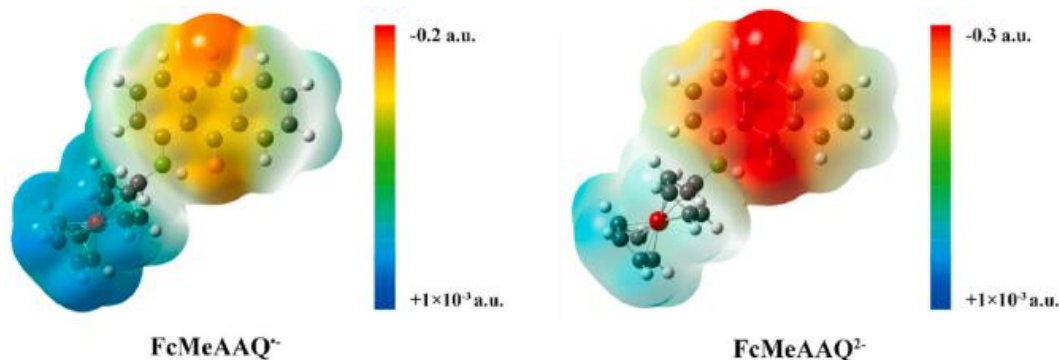


Figura 86: Distribuciones de potencial electrostático de la molécula de 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) con especies reducidas FcMeAAQ⁺ y FcMeAAQ²⁻

Se empleó una batería de flujo redox de diseño casero con 10 mL de FcMeAAQ/0.1 M TEATFSI/DMF como anolito y catolito para evaluar las propiedades de carga/descarga. Aunque el efecto de cruce se alivia en el caso de las RFB simétricas, la membrana sigue desempeñando un papel importante en la determinación del grado de cruce. Debido a su alta conductividad, cuatro tipos de membranas porosas se examinaron primero para su posible uso en el presente NARFB simétrico mediante una prueba de carga-descarga galvanostática a una densidad de corriente de 2 mA cm⁻². Las membranas son: Daramic AA-175 (175 μm de grosor), AA-250 (250 μm de grosor), AA-800 (800 μm de grosor) y Celegard 4560 (lámina laminada de 110 μm de grosor + lámina base de 25 μm de grosor).

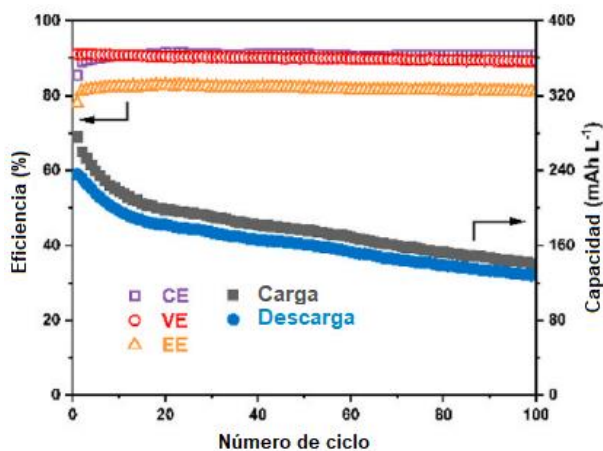


Figura 87: Rendimiento del ciclo de la batería con membrana Daramic AA-250 durante 100 ciclos con una densidad de corriente de 2 mA cm⁻²

Teniendo en cuenta el equilibrio de CE y VE, se seleccionó Daramic AA-250 como membrana para las pruebas posteriores. La media de la EE y la utilización del material son del 81.8% y el 66.8%, respectivamente, mientras que la EI, CE y el VE de la batería con Daramic AA-250 son del 90.8% y del 90.1% a lo largo de 100 ciclos (Fig. 87)⁹⁸.

Se debe tener en cuenta que la capacidad de carga/descarga disminuye

con los ciclos y, además del inevitable cruce (en el caso de las RFB simétricas, el cruce está causado por la diferencia de concentración entre las diferentes especies cargadas



durante las pruebas de carga/descarga) que conduce a la disminución de la capacidad, el consumo del electrolito es también un factor importante.

Para evaluar aún más la estabilidad del electrolito, se realizaron las pruebas de CV tanto para el anolito como para el catolito después de 100 ciclos de pruebas de carga/descarga. Como se muestra en la Fig. 88, tanto el anolito como el catolito muestran claramente dos pares redox similares con la Fig. 84, lo que implica una estabilidad relativamente buena del electrolito⁹⁸.

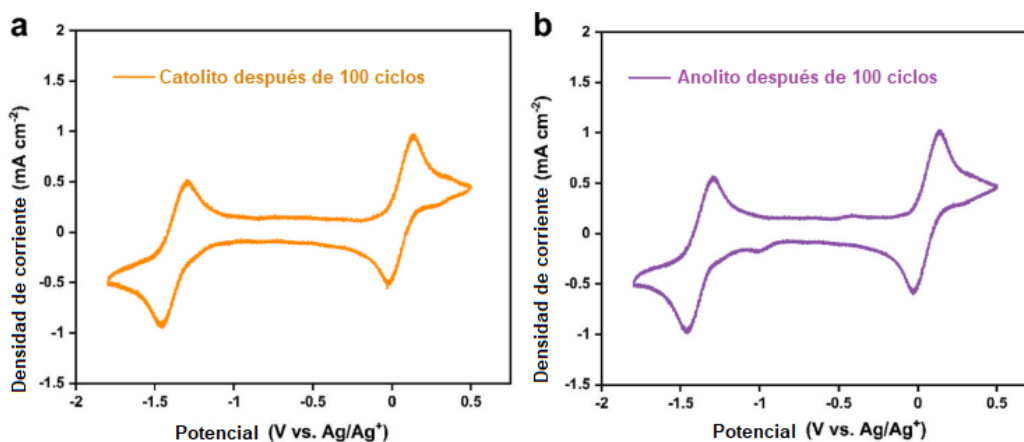


Figura 88: Curvas CV (tras las pruebas de la batería) del a) catolito y del b) anolito

Sin embargo, se observaron nuevos picos de oxidación y de reducción para el anolito a -0.42 y -1.01 V. La reacción lateral del oxígeno del fenolato cargado negativamente en el FcMeAAQ⁻, tal y como predice la DFT (Fig. 86), es probablemente la responsable de la disminución de la capacidad. En el caso de los electrolitos orgánicos, la reacción parásita es uno de los factores más importantes que dificultan el rendimiento de la batería⁹⁰, y sus mecanismos deben estudiarse más a fondo⁹⁸.

El NARFB con 1-(ferrocenil-metil-amino)-antraquinona (FcMeAAQ) 0.01 M/0.1 M bis(trifluorometilsulfonil)imida (TEATFSI)/N,N-dimetilformamida DMF como anolito y catolito utilizando la membrana Daramic AA-250 demuestra una CE del 90,8%, una VE del 90,1% y una EE del 81,8% a 2 mA cm^{-2} durante 100 ciclos y proporciona una densidad de potencia máxima de 16 mW cm^{-2} al 100% del SOC. Aunque la solubilidad del FcMeAAQ y los problemas de disminución de la capacidad deben ser resueltos, esta batería muestra un rendimiento alentador en comparación con otras NARFB simétricas y proporciona un material activo prometedor.



6.4 N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI)

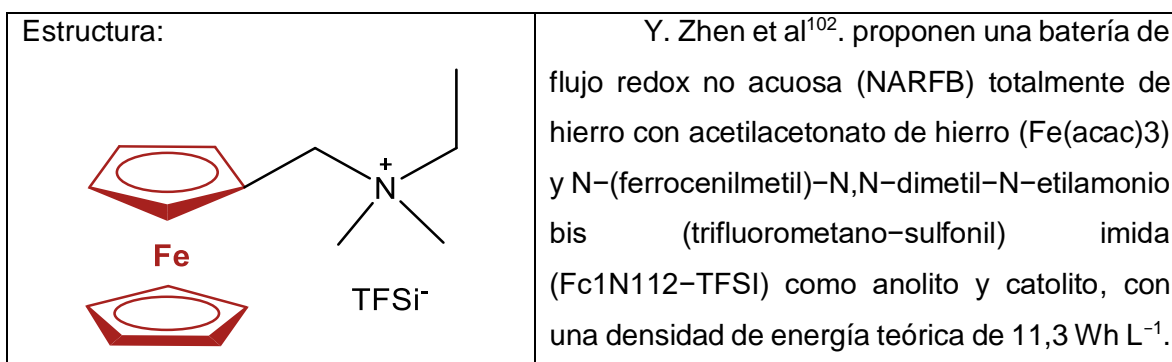


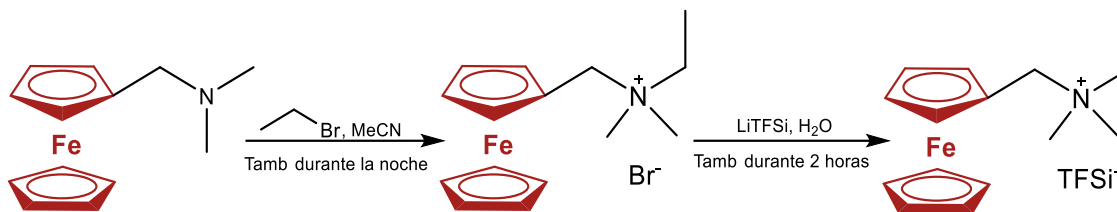
Figura 89: Estructura del N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI) y su capacidad teórica en un NARFB.

Y. Zhen et al¹⁰² demuestran que un NARFB totalmente de hierro es potencialmente factible, y que su densidad energética puede aumentarse aún más mediante ingeniería molecular a través del aumento de la solubilidad y la OCV.

La ruta de síntesis del N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI) (Esquema 10) es a partir de una solución de (dimetilaminometil)ferroceno en acetonitrilo, a la cual se añadió bromoetano gota a gota. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche para asegurar la finalización de la reacción y el precipitado se aisló por filtración y se lavó con éter, obteniéndose un 73.3% de rendimiento.

Posteriormente a una solución de (bromuro de N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio (Fc1N112-Br) en agua desionizada se añadió lentamente una solución de bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) en agua desionizada. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas más y el precipitado se aisló por filtración y se lavó con agua desionizada. El producto final, N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI), se secó al vacío durante 24 horas, obteniéndose un rendimiento del 95.2%.

¹⁰² Y. Zhen, C. Zhang, J. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, *J. Power Sources*, 445 (2020) 227331.



Esquema 11: Ruta de síntesis del N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI).

El rendimiento de la batería de flujo se probó con un sistema de batería de flujo de diseño casero en una caja de guantes llena de nitrógeno con el instrumento de prueba de baterías. Las celdas de flujo con estructura de sándwich se montaron con una membrana de intercambio aniónico situada en el centro (Fumasep FAP-375-PP) o una membrana porosa (Daramic AA-250), y electrodos de fieltro de grafito (Morgan WDF-5) distribuidos simétricamente en ambos lados. Los electrolitos con 10 mL de 0.1 M Fc1N112-TFSI/0.5 M TEATFSI/MeCN y 10 mL de 0.1 M Fe(acac)₃/0.5 M TEATFSI/MeCN, que se emplearon como catolito y anolito, respectivamente. Los electrolitos se hicieron circular entre las celdas y los tanques de almacenamiento mediante dos bombas peristálticas a un caudal de 50 mL min⁻¹.

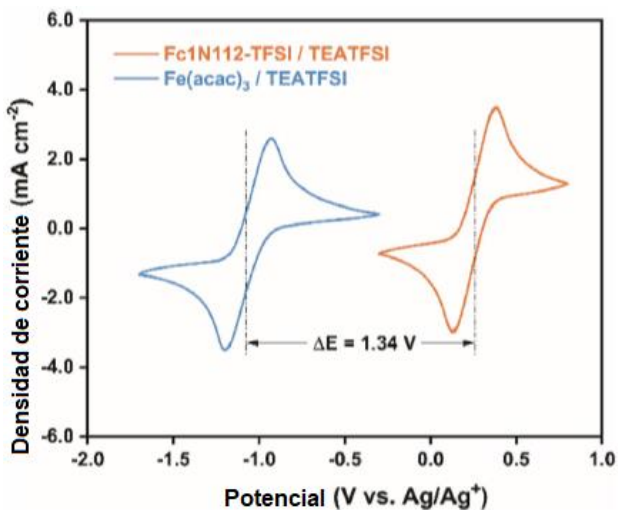


Figura 90: Curvas CV de Fc1N112-TFSI y Fe(acac)₃ (0.01 M en 0.05 M TEATFSI/MeCN) en un electrodo de carbono vítreo (velocidad de barrido = 300 mV s⁻¹) a temperatura ambiente.

Fe(acac)₃ son 0.26 y 1.08 V frente a Ag/ Ag⁺.

Mientras que la medición de cruce se realizó en una celda de tipo H en la que se utilizaron 10 mL de Fc1N112-TFSI/0.1 M TEATFSI/MeCN y 10 mL de Fe(acac)₃/0.1 M TEATFSI/MeCN como catolito y anolito, respectivamente. Las membranas se colocaron en el centro de la celda tipo H y se fijaron para evitar la fuga de electrolitos.

Como se muestra en la Fig. 90, los potenciales de media onda del catolito Fc1N112-TFSI y del anolito



Como se muestra en la Fig. 91 a y b, la relación de corriente de pico redox del catolito y el anolito es aproximadamente de 1.0 y 0.9, respectivamente. La separación de picos (ΔE_p) aumenta ligeramente con la velocidad de barrido de 100 a 600 mV s^{-1} . Todos los resultados indican que las reacciones redox del anolito y del catolito son casi reversibles¹⁰².

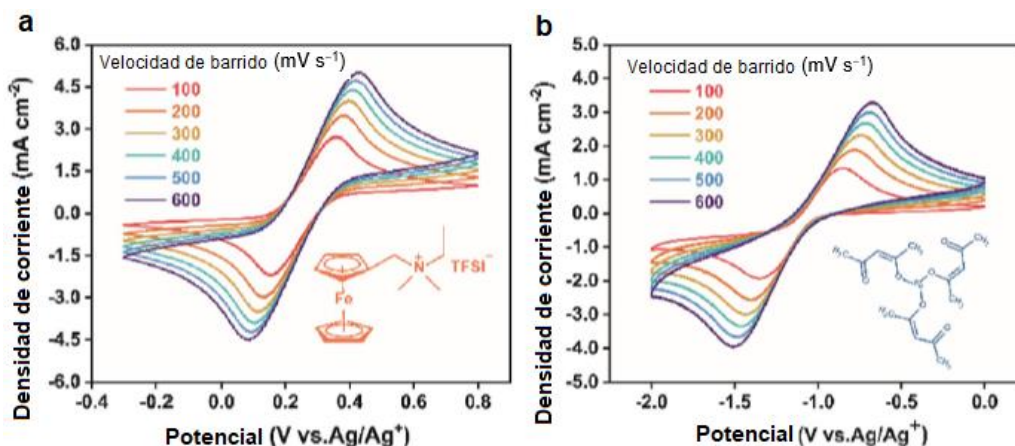


Figura 91: Curvas CV de Fc1N112-TFSI (a) y Fe(acac)3 (b) a varias velocidades de barrido (100, 200, 300, 400, 500 y 600 mV s^{-1})

Para evaluar el rendimiento de carga/descarga del NARFB totalmente de hierro, se montó una celda de flujo con 0.1 M de N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI) y 0.1 M de acetilacetonato de hierro (Fe(acac)3) en 0.5 M TEATFSI/MeCN como catolito y anolito, respectivamente. Debido a que las propiedades de los separadores tienen una influencia significativa en el rendimiento de los RFBs¹⁰³, se seleccionaron dos tipos de separadores, la membrana de intercambio aniónico Fumasep FAP-375-PP y la membrana porosa Daramic AA-250 que se utilizan ampliamente para los NARFB^{104,105}, para seleccionar el separador apropiado para dicho NARFB totalmente de hierro se estudió el comportamiento con ambas membranas.

El NARFB con membrana de intercambio aniónico Fumasep FAP-375-PP (Fig. 92 a y b) presenta un ciclo bastante estable. El promedio de eficiencia coulombica (CE), eficiencia de voltaje (VE) y eficiencia energética (EE) son del 98.7%, 84.5% y 83.4%, a lo

¹⁰³ A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *J. Appl. Electrochem.*, **41** (2011) 1137–1164.

¹⁰⁴ N. S. Hudak, L.J. Small, H. D. Pratt III, T. M. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015) A2188–A2194.

¹⁰⁵ X. Wei, W. Duan, J. Huang, L. Zhang, B. Li, D. Reed, W. Xu, V. Sprenkle, W. Wang, *ACS Energy Lett.*, **1** (2016) 705–711.



largo de 100 ciclos, que son mucho más altos que los de la mayoría de los sistemas no acuosos. La capacidad media de descarga es de 1.50 Ah L^{-1} .

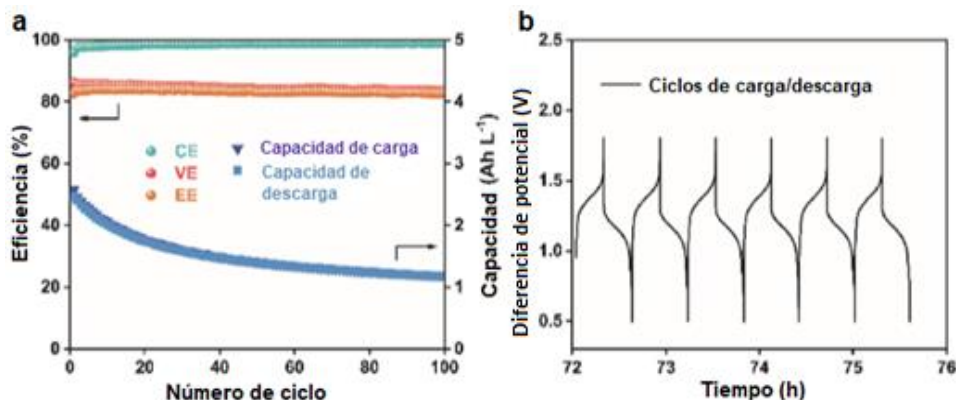


Figura 92: Rendimiento de la batería a lo largo de 100 ciclos (a) y perfil de carga–descarga galvanostática desde el ciclo 95 al 100 (b) utilizando la membrana de intercambio aniónico FAP-375-PP con especies activas 0.1 M en TEATFSI/MeCN 0.5 M a una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2}

Por el contrario, la batería con membrana porosa Daramic AA-250 (Fig. 93 a y b) muestra un VE mucho mayor, del 91.8%, pero un CE de 88.3%, un EE de 81.1% y una capacidad de descarga media menores (1.06 Ah L^{-1}). El alto valor de VE puede atribuirse a la baja resistencia de las membranas porosas

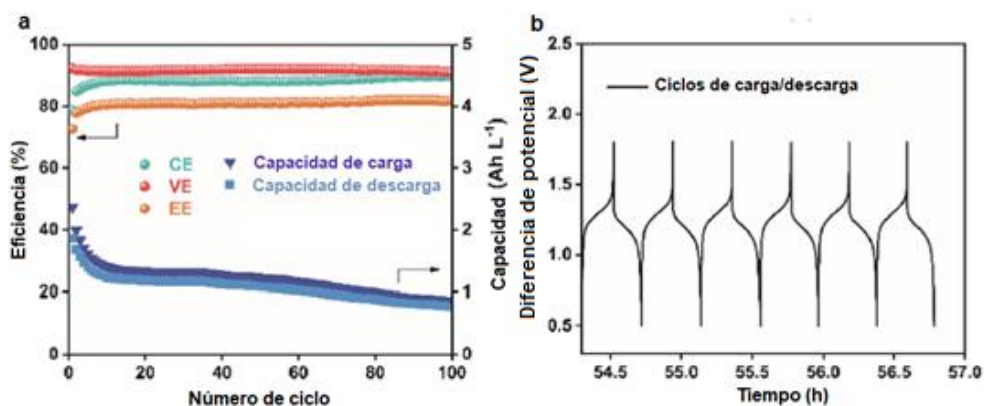


Figura 93: Rendimiento de la batería a lo largo de 100 ciclos (a) y perfil de carga–descarga galvanostática desde el ciclo 95 al 100 (b) utilizando la membrana porosa AA-250 con especies activas 0.1 M en TEATFSI/MeCN 0.5 M a una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} .

El menor CE, la capacidad de descarga y el aprovechamiento del material (40% frente al 56%) de la batería con membrana Daramic AA-250 están probablemente asociados a un efecto cruzado más severo. Además, se encuentran precipitados en los



bordes circundantes de la membrana Daramic AA-250 después de 5 días mientras que la membrana Fumasep FAP-375-PP permanece casi intacta. En el caso de la membrana FAP-375-PP, los depósitos se encuentran en la superficie que está en contacto directo con el electrodo. Por el contrario, los bordes circundantes de la membrana Daramic AA-250 muestran serias deposiciones, además de las partes en contacto con los electrodos, lo que indica una mayor pérdida de los materiales activos, que debería ser responsable de la menor capacidad de descarga y utilización del material.

Teniendo en cuenta todo esto, la membrana de intercambio aniónico Fumasep FAP-375-PP es más adecuada para el presente sistema de baterías, el rendimiento de la tasa se examinó cargando/descargando galvanostáticamente la batería con 0.02 M de N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI) y 0.02 M de acetilacetonato de hierro (Fe(acac)₃) en 0.5 M TEATFSI/MeCN a la densidad de corriente desde 1 hasta 20 mA cm⁻² (Fig. 94)¹⁰².

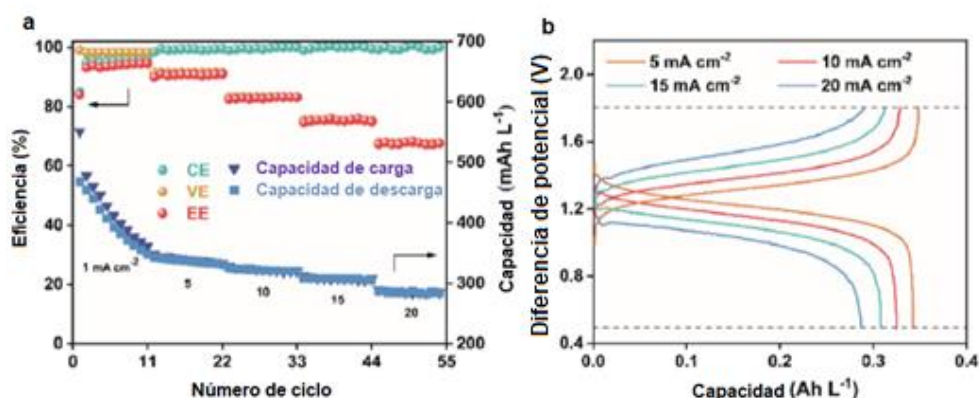


Figura 94: (a) Capacidad frente a números de ciclos de 1 a 20 mA cm⁻² para la batería con 0.02 M de especies activas en 0.5 M de TEATFSI/MeCN utilizando la membrana FAP-375-PP. (b) Perfiles representativos de carga/descarga de la batería a diferentes densidades de corriente

Aunque la NARFB totalmente de hierro presenta una alta eficiencia y capacidad de velocidad, su capacidad disminuye bastante rápido con el ciclado. La estabilidad de los ciclos es siempre una seria preocupación para los NARFB¹⁰⁶, la causa principal de la disminución de la capacidad es el consumo y la volatilización del electrolito.

¹⁰⁶ K. Gong, Q. R. Fang, S. Gu, S. F. Y. Li, Y. S. Yan, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 3515–3530.



El cruce del electrolito también debería ser responsable de la disminución de la capacidad. Se registraron las curvas CV del electrolito con 0.02 M de especies activas en 0.5 M de TEATFSI/MeCN tras 200 ciclos de carga/descarga (Fig. 95). En comparación con la Fig. 90, los picos redox de la pareja $\text{Fe(III)(acac)}_3/\text{Fe(II)(acac)}_3$ aparecen en el CV de 200 ciclos del catolito, y los de $\text{Fc(III)1N112-TFSI}/\text{Fc(II)1N112-TFSI}$ aparecen en la curva CV de 200 ciclos de anolito.

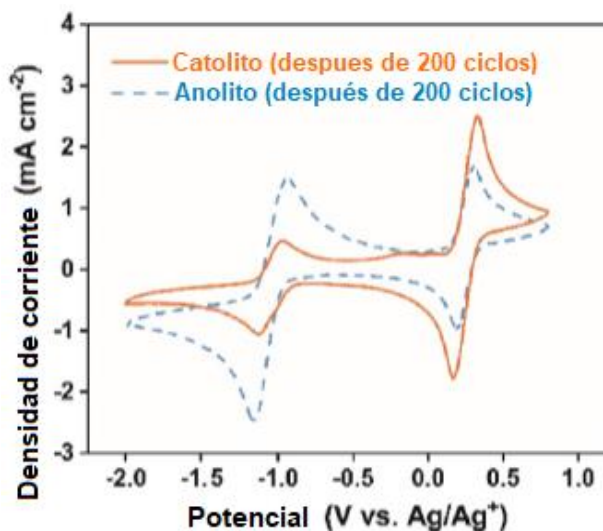


Figura 95: Curvas CV del catolito y del anolito tras 200 ciclos de carga/descarga

Esto indica que el cruce del electrolito se produce durante el ciclado, lo que conduce a la disminución de la eficiencia coulombica (CE) y de la capacidad.

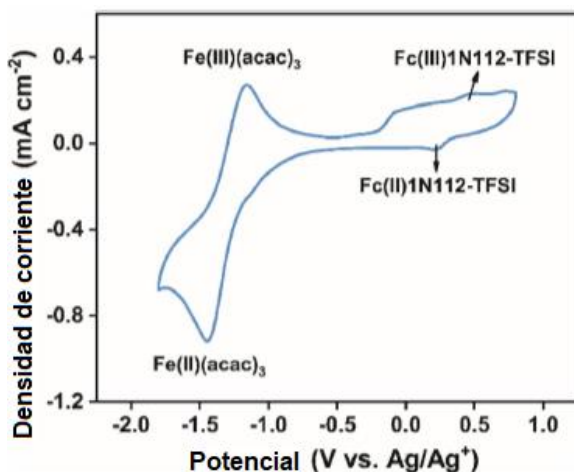


Figura 96: CV de la solución de remojo de la membrana FAP-375-PP tras 100 ciclos con especies activas 0.1 M en TEATFSI/MeCN 0.5 M.

Para investigar más a fondo la composición de los depósitos en la membrana, la membrana de intercambio aniónico FAP-375-PP con 100 ciclos de carga/descarga se sumergió en TEATFSI/MeCN 0.05 M y se sometió a una sonicación para acelerar la disolución de los depósitos. A continuación, la solución de remojo se sometió a la prueba de CV. La Fig. 96¹⁰² muestra fuertes picos redox de acetilacetonato de hierro (Fe(acac)_3) pero débiles picos redox de

$\text{N}-(\text{ferrocenilmetil})-\text{N},\text{N}-\text{dimetil}-\text{N}-\text{etilamonio}$ bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc(III)1N112-TFSI)Fe, lo que indica que el Fe(acac)_3 es el componente dominante de la deposición, lo que probablemente se deba a su baja solubilidad. Se encuentran resultados similares para el caso de la membrana porosa Daramic AA-250. La membrana está expuesta a los materiales activos anolitos y catolitos de la batería. Durante los ciclos de carga/descarga a largo plazo, especialmente con un electrolito de alta concentración,



debido a la volatilización del disolvente, el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ con baja solubilidad (0.37 M para el $\text{Fe}(\text{acac})_3$ frente a 2.1 M para el $\text{Fc}1\text{N}112\text{-TFSI}$) se separa gradualmente y precipita en la membrana. Además, la absorción de disolvente de la membrana también hace que las especies activas permeen a través de la membrana y se precipiten sobre ella¹⁰⁷. El aumento de los depósitos en la membrana provoca una disminución de la capacidad y un aumento de la resistencia de la membrana

El cruce es un factor importante responsable de la membrana y la membrana porosa. El electrolito de reacción mixta se emplea ampliamente para aliviar este problema^{108,109}. Por lo que se montó una batería de flujo con electrolito de reactivo mixto (0.1 M

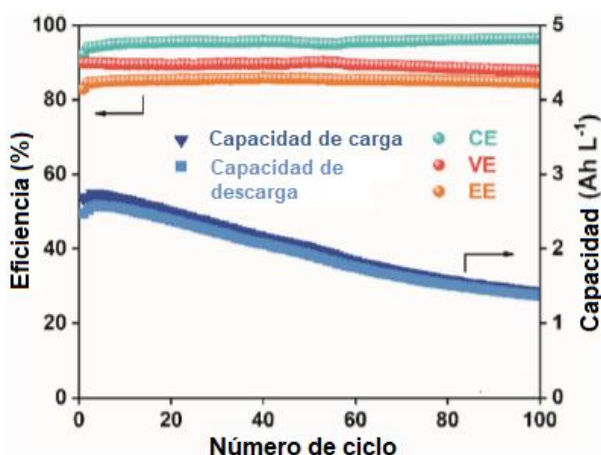


Figura 97: Rendimiento del ciclo de carga/descarga de la batería a lo largo de 100 ciclos utilizando la membrana de intercambio aniónico FAP-375-PP con electrolito de reactivo mixto 0.1 M $\text{Fc}1\text{N}112\text{-TFSI}$ /0.1 M $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en 0.5 M TEATFSI/MeCN a la densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} .

$\text{Fc}1\text{N}112\text{-TFSI}$ /0.1 M $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en 0.5 M TEATFSI/MeCN) como anolito y catolito y se utilizó la membrana de intercambio aniónico FAF-373-PP. La Fig. 97¹⁰⁰ muestra el rendimiento de carga/descarga de la batería a una densidad de corriente de 10 mA cm^{-2} durante 100 ciclos. Los promedios de CE, VE, EE, capacidad de descarga y utilización del material son de ~95.5%, 89.2%, 85.2%, 1.93 Ah L^{-1} y 72%, respectivamente, que mejoran en comparación con el caso del electrolito

no mezclado, excepto el CE (Figs. 92 y valores de 98.7%, 84.5%, 83.4%, 1.50 Ah L^{-1} y 56%, respectivamente).

Dado que el cruce se reduce al utilizar el electrolito de reactivo mixto, el CE relativamente más bajo se origina probablemente en las reacciones secundarias. Para demostrarlo, se registraron las curvas CV de los electrolitos de reactivo mixto después de

¹⁰⁷ M. O. Bamgbopa, S. Almheiri, *J. Power Sources*, 2 (2017) 1156–1161.

¹⁰⁸ X. Wei, W. Xu, J. Huang, L. Zhang, E. Walter, C. Lawrence, M. Vijayakumar, *Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 8684–8687.

¹⁰⁹ W. Duan, J. Huang, J. A. Kowalski, I. A. Shkrob, M. Vijayakumar, E. Walter, B. Pan, R. Brushett, L. Zhang, X. Wei, *ACS Energy Lett.*, 2 (2017) 1156–1161.



los ciclos de carga/descarga (Fig. 98)¹⁰². Además de los picos redox del catolito N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida

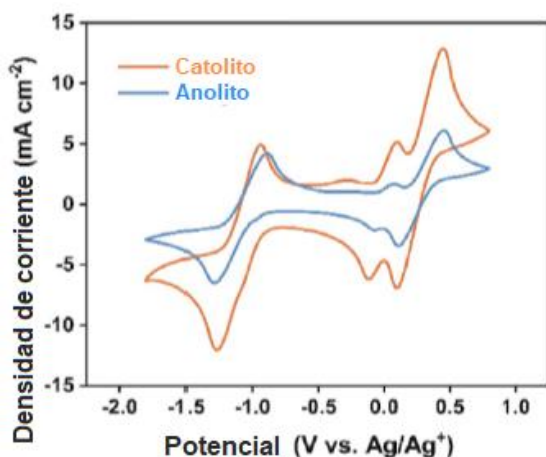


Figura 98: Curvas de CV del catolito y anolito del electrolito de reactivo mixto tras 100 ciclos de carga/descarga

y del anolito acetilacetato de hierro (Fe(acac)₃), aparece un tercer par redox a 0 V frente a Ag/Ag⁺, que se asigna al redox del ferroceno (Fc). Esta asignación se verifica con el resultado de la CV de 0.5 mM Fc/10 mM Fc1N112-TFSI en 0.1 M TEATFSI/MeCN (Fig. 99)¹⁰². La aparición de Fc en el electrolito reactivo mixto indica la severa descomposición de Fc1N112-TFSI cuando se mezcla con Fe(acac)₃, que debería ser el principal responsable de la disminución de CE.

La descomposición del Fc1N112-TFSI en el electrolito de reactivo mixto conduce a una disminución de la eficiencia coulombica (CE) del 95.5%. Aunque esta batería de flujo presenta una eficiencia relativamente alta, el análisis del rendimiento de los ciclos revela que la evaporación y el cruce del electrolito, la deposición de los materiales activos en la membrana y los electrodos, y la descomposición de las especies activas en el electrolito de reactivo mixto deben ser

responsables de la degradación de la capacidad durante los ciclos de larga duración. El trabajo de Y. Zhen et al¹⁰² demuestra que un NARFB totalmente de hierro es potencialmente factible, y que su densidad energética puede aumentarse aún más mediante ingeniería molecular a través del aumento de la solubilidad y la OCV. Además, si se seleccionan las membranas adecuadas y se optimizan los materiales activos, el electrolito de soporte y los disolventes, se puede esperar un mejor rendimiento de los NARFB de hierro.

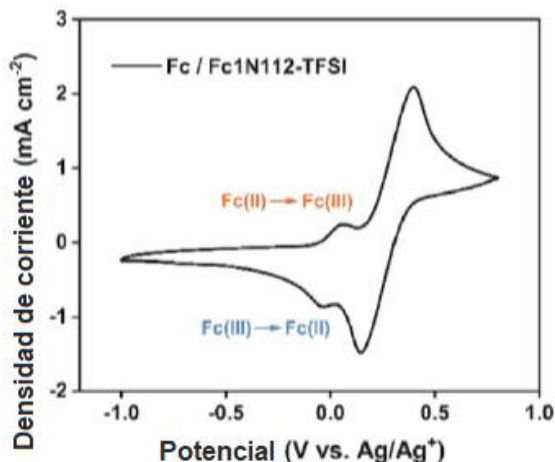
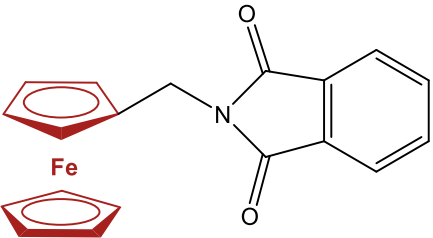


Figura 99: Curva CV de 0.5 mM Fc/10 mM Fc1N112-TFSI en 0.1 M TEATFSI/MeCN.

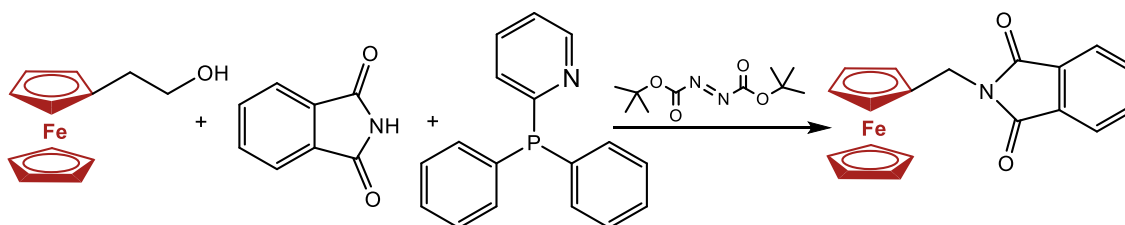


6.5 N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI)

<p>Estructura:</p> 	<p>S. Hwang et al.¹¹⁰ modificaron la estructura del FcPI insertando un grupo α-metilo entre los grupos ferrocenilo y ftalimida para obtener N-(α-ferrocenilo)etilftalimida (α-FcEtPI) con la finalidad de mejorar la solubilidad.</p>
<p><i>Figura 100:</i> Estructura de la N-(α-ferrocenilo)etilftalimida (α-FcEtPI).</p>	

El grupo α -metilo es bien conocido por su capacidad para dificultar el empaquetamiento molecular en los sólidos^{111,112} y, al utilizarlo en el N-ferrocenilftalimida (FcPI) mejora la solubilidad y aumenta la densidad de energía aproximadamente tres veces. La densidad de energía obtenida del N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI) se calcula en 21.06 Wh L⁻¹.

La ruta de síntesis del N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI) (Esquema 12)¹¹⁰ es a partir de la suspensión de (1-hidroxietil)ferroceno, ftalimida y difenil-2-piridilfosfina en tetrahidrofurano (THF) bajo atmósfera de argón durante 5 min. A continuación, se añadió una solución de azodicarboxilato de di-tert-butilo en THF con una jeringa. La mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución resultante se lavó con ácido clorhídrico 4.0 M y se eliminó el disolvente y el reactivo restante. El producto final se secó durante 10 h a 80 °C en una estufa de vacío, con un rendimiento del 30 %. Este se puede aumentar simplificando el proceso de separación¹¹³.



¹¹⁰ S. Hwang, H. Kim, J. H. Ryu, S. M. Oh, *J. Power Sources*, 421 (2019) 1–5.

¹¹¹ C. J. McAdam, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics*, 19 (2000) 3644–3653.

¹¹² H. Kim, T. Yoon, Y. Kim, S. Hwang, J. H. Ryu, S. M. Oh, *Electrochem. Commun.*, 69 (2016) 72–75.

¹¹³ J. C. Pelletier, S. Kincaid, *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 797–800.



Esquema 12: Ruta de síntesis del N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI).

Las propiedades fisicoquímicas del α -FcEtPI se examinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de barrido de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. El análisis DSC muestra que la inserción de α -metilo en la N-ferrocenilftalimida (FcPI) reduce el empaquetamiento (cristalinidad) y resulta en una disminución de las interacciones intermoleculares (Fig. 101)¹¹⁰. La

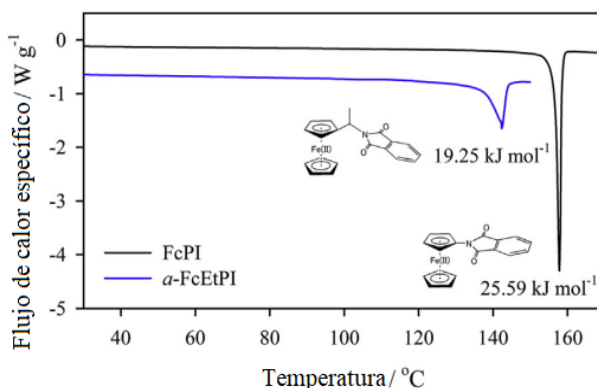


Figura 101: Estructuras moleculares y resultados del DSC.

N-ferrocenilftalimida (FcPI) muestra un pico endotérmico agudo (punto de fusión) a $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un calor de fusión de 25.59 kJ mol^{-1} . Sin embargo, el N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI) muestra un comportamiento de fusión a una temperatura más baja ($142\text{ }^{\circ}\text{C}$) con una anchura de pico más amplia en comparación con los de la molécula no modificada (FcPI) y un calor de fusión de 19.25 kJ mol^{-1} . El pico ampliado en el perfil DSC indica una menor cristalinidad debido al empaquetamiento obstaculizado en el N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI)¹¹⁰.

Mediante voltamperometría cíclica caracterizaron las propiedades redox del N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α -FcEtPI). En el caso del α -FcEtPI, las reacciones redox se producen tanto en la región positiva ($E_{1/2} = 0.01\text{ V}$ (frente a Fc/Fc^+)) como en la negativa ($E_{1/2} = -1.97\text{ V}$ (frente a Fc/Fc^+)) (Fig. 102)¹¹⁰. Estas dos reacciones redox tienen lugar en una región de voltaje similar a las del FcPI. En consecuencia, las características electroquímicas no se ven afectadas por la modificación molecular del enlace de interconexión entre los restos de ferrocenilo y ftalimida.

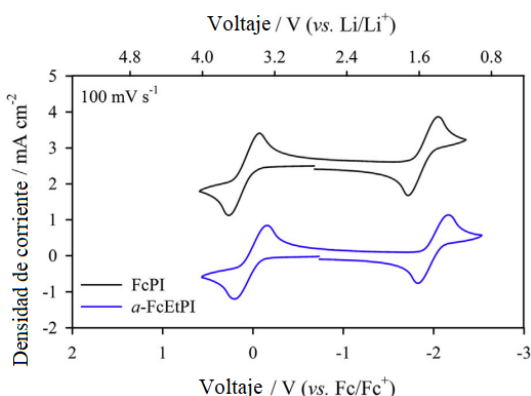


Figura 102: Comparación de voltamperogramas cíclicos de FcPI 0.01 M y α -FcEtPI en TBABF4/1,3-dioxolano 1.0 M.

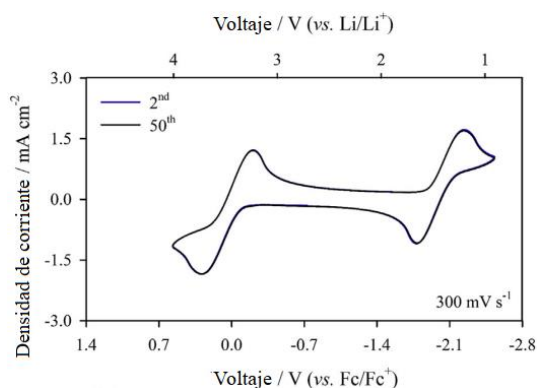


Figura 103: Voltamperograma cíclico de 0.01 M α -FcEtPI en 1.0 M TBABF4/1,3-dioxolano. Resultado superpuesto después de un barrido prolongado a 300 mV s⁻¹.

Los voltamperogramas cíclicos muestran que el α -FcEtPI experimenta dos reacciones redox separadas con una diferencia de potencial de 1.98 V. El voltamperograma cíclico registrado tras un barrido prolongado (50^o) se superpone perfectamente al 2^o, lo que indica una excelente estabilidad química de las contrapartes oxidada y reducida del N-(α -ferrocenil)etilftalimida (α FcEtPI) (Fig. 103)¹¹⁰.

Esto se confirma además con el análisis de la relación de corrientes de pico (Fig. 104)¹¹⁰. Si la molécula, producida por la α -FcEtPI oxidada electroquímicamente, es químicamente inestable, la corriente inversa (de reducción) será menor en los voltamperogramas cíclicos. Es decir, la relación $i_{p,c}/i_{p,a}$ es menor

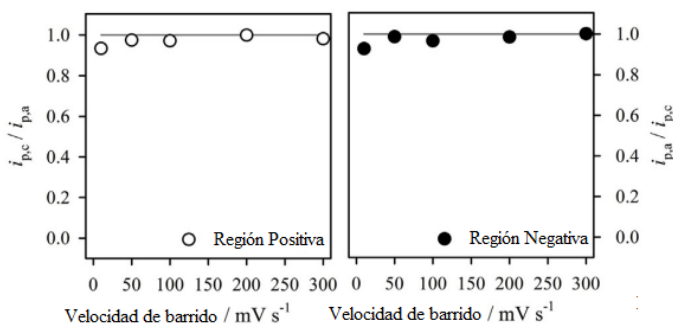


Figura 104: Voltamperograma cíclico de 0.01 M α -FcEtPI en 1,0 M TBABF4/1,3-dioxolano. Relación de corriente de pico en función de la velocidad de barrido.

que la unidad y esta característica es más prominente a velocidades de exploración más lentas. Sin embargo, los resultados de la Fig. 104 indican que no es así. Las relaciones de corriente máxima ($i_{p,c}/i_{p,a}$ en la región positiva e $i_{p,a}/i_{p,c}$ en la región negativa) tienen un valor cercano a 1, independientemente de la velocidad de barrido.



Los resultados obtenidos utilizando la celda H tipo moneda (Fig. 105)¹¹⁰, en la que se disolvió 0.1 M o 0.6 M de α -FcEtPI en el electrolito de fondo (1 M de TBABF₄ en 1,3-dioxolano) muestran que la carga y la descarga estables se producen en una región similar (1.98 V) a la de los voltamperogramas cíclicos (Fig. 105a). La carga/descarga también es estable a pesar de la alta concentración (0.6 M) de α -FcEtPI (Fig. 105b). Además, tras la estabilización, la celda de 0.6 M muestra una excelente ciclabilidad con una capacidad de descarga estable y una alta eficiencia coulombica del 97.8% (Fig. 106)¹¹⁰.

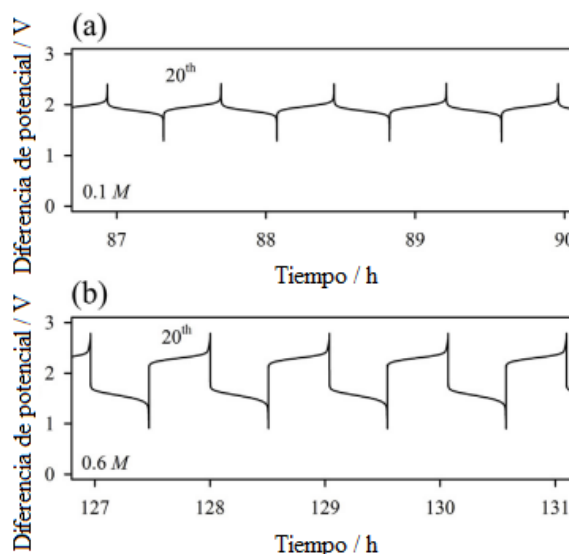


Figura 105: Curvas tiempo-voltaje de (a): 0.1 M α -FcEtPI y (b): 0.6 M α -FcEtPI en 1 M TBABF₄/1,3-dioxolano tipo pila de moneda

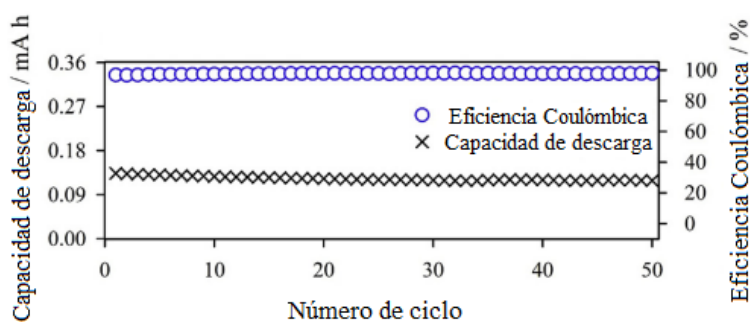
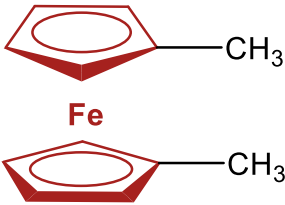


Figura 106: Eficiencia coulombica y retención de la capacidad de 0.6 M α -FcEtPI después de la estabilización de la celda. Densidad de corriente = 40 μ A cm⁻² (2.0 C) para 0.1 M y 240 μ A cm⁻² (2.0 C) para 0.6 M. Corte de tensión = 1.3–2.4 V para 0.1 M y 1.0–2.7 V para 0.6 M

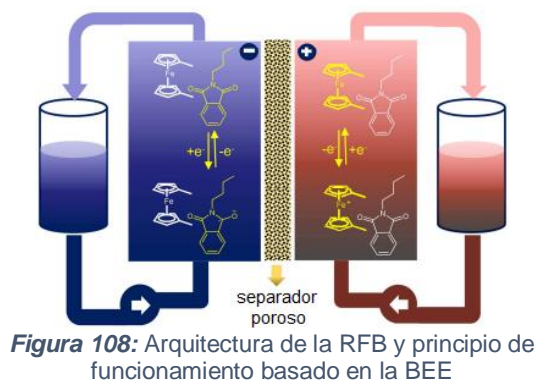
La polarización de la celda que contiene α FcEtPI aumenta a medida que aumenta la concentración (de 0.1 M a 0.6 M) y la corriente (de 40 a 240 μ A cm⁻²), este aumento de la polarización es relativamente pequeño (\sim 0.35 V) y se produce sobre todo al principio de los pasos de carga y descarga. Sin embargo, la polarización, originada por la resistencia solución/separador, no es despreciable en el sistema altamente concentrado¹¹⁰.



6.6 Dimetilferroceno (DMFc)

<p>Estructura:</p> 	<p>C. Zhang et al¹¹⁴. proponen un electrolito eutéctico biredox nuevo (denominado BEE) formado directamente por la interacción entre dos tipos diferentes de moléculas orgánicas redox activas sin disolventes adicionales.</p>
<p><i>Figura 107:</i> Estructura del dimetilferroceno (DmFc)</p>	

El BEE (Biredox Eutectic Electrolyte) no sólo maximiza la concentración de moléculas redox, sino que también simplifica el diseño de la celda, ya que ambos electrodos utilizan el mismo electrolito (fig. 108)¹¹², lo que alivia el deterioro de la capacidad derivado de la contaminación del electrolito. El electrolito eutéctico biredox (BEE) puede prepararse simplemente mezclando N-butilftalimida (BuPh) y 1,1-dimetilferroceno (DMFc) en condiciones ambientales sin ningún otro tratamiento¹¹⁴.



Los compuestos químicos fueron adquiridos comercialmente y se usaron sin ninguna otra purificación. La N-butilftalimida (BuPh), el 1,1-dimetilferroceno (DMFc), el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TEABF₄) y el acetonitrilo (ACN) procedían de Sigma-Aldrich, mientras que La membrana Daramic 175® era de la empresa Daramic.

El electrolito eutéctico biredox se preparó mezclando moléculas de BuPh y DMFc en una caja de guantes a temperatura ambiente. Obtuvieron diferentes concentraciones de electrolitos disolviendo BuPh-DMFc (con proporción molar de 1:1) en disolvente ACN con 1.0 M de TEABF₄ como electrolito de soporte.

¹¹⁴ C. Zhang, Y. Qian, Y. Ding, L. Zhang, X. Guo, Y. Zhao, G. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58 (2019) 7045–7050.

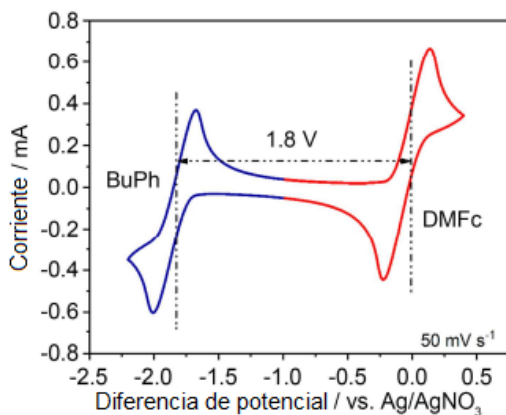


Figura 109: Curvas CV de la BEE diluida (0.05 M) con tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) como sal de soporte a la velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

Para el electrolito eutéctico biredox (BEE), las moléculas de N-butilftalimida (BuPh) y 1,1-dimetilferroceno (DMFc) participan en la reacción redox en el ánodo (par redox BuPh/BuPh⁻) y en el cátodo (par redox DMFc/DMFc⁺), respectivamente (Fig. 109)¹¹⁴. El mismo BEE en el ánodo y en el cátodo podría reducir los gradientes de concentración y mitigar la contaminación del electrolito. Aprovechando la alta concentración y el alto voltaje de trabajo

(1.8 V, Fig. 110)¹¹⁴, la densidad energética teórica de la BEE propuesta alcanzó los 84.4 Wh L⁻¹. Cabe destacar que este concepto también podría ampliarse a otros electrolitos eutécticos.

Los comportamientos electroquímicos de las moléculas de N-butilftalimida (BuPh) y 1,1-dimetilferroceno (DMFc) se evaluaron mediante voltamperogramas cíclicos (CVs) en disolvente acetonitrilo (ACN) con TBABF₄ 0.1 M como sal de soporte (Fig. 111 y 112)¹¹⁴. Las parejas redox BuPh/BuPh⁻ y DMFc/DMFc⁺ fueron electroquímicamente reversibles y la relación entre los picos de corriente catódica y anódica fue cercana a 1.0 a diferentes velocidades de barrido.

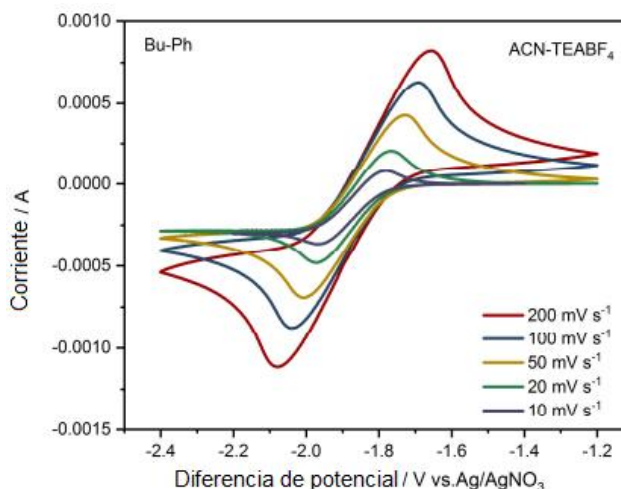


Figura 110: Curvas CV de la molécula de BuPh en solución ACN-TEABF₄ a diferentes velocidades de barrido.



Las moléculas BuPh y DMFc mostraron una actividad redox estable a lo largo de 500 ciclos de CV sin un decaimiento evidente, lo que sugiere una alta estabilidad química y electroquímica.

El rendimiento de carga/descarga se evaluó en una celda completa con BuPh-DMFc (BEE: electrolito eutéctico biredox) sirviendo como anolito y catolito y el separador poroso Daramic® 175 como

membrana. La célula mostró un potencial de circuito abierto de ~ 1.86 V, que es similar a la diferencia de potencial entre los pares redox BuPh/BuPh⁻ y DMFc/DMFc⁺.

A una concentración de 0.1 M para ambos pares redox, la densidad de potencia máxima del electrolito eutéctico biredox (BuPh-DMFc) alcanzó 131 y 192 mW cm⁻² con una densidad de corriente correspondiente de 110 y 190 mA cm⁻², respectivamente (Fig. 113)¹¹⁴.

A una densidad de corriente de 20 mA cm⁻², la celda que utilizaba el electrolito eutéctico biredox (BEE) de BuPh-DMFc 0.1 M ofrecía una capacidad de descarga inicial de 1.27 Ah L⁻¹.

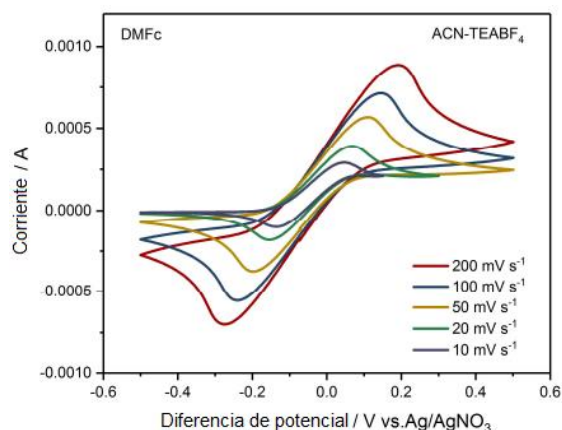


Figura 111: Curvas CV de la molécula DMFc en la solución ACN-TEABF₄ a diferentes velocidades de barrido.

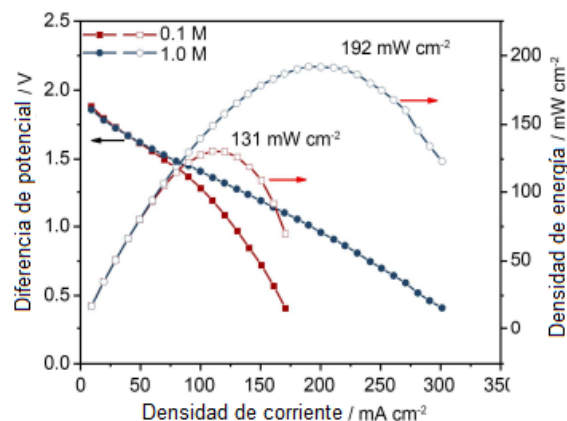


Figura 112: Polarización y densidad de energía de la celda de electrolito eutéctico biredox de BuPh-DMFc 0.1 M y 1.0 M.



Las capacidades de descarga se mantuvieron en 1.21, 1.16, 1.06 y 0.93 Ah L⁻¹ a densidades de corriente de 40, 50, 60 y 80 mA cm⁻² con eficiencias coulombicas (CE) del 89%, 91%, 92% y 94%, respectivamente (Fig. 114)¹¹². La baja CE podría atribuirse a la estructura porosa del separador Daramic® que tiene una pobre selectividad iónica^{115,116}.

La capacidad se mantuvo en torno al 72 % del valor inicial después de 500

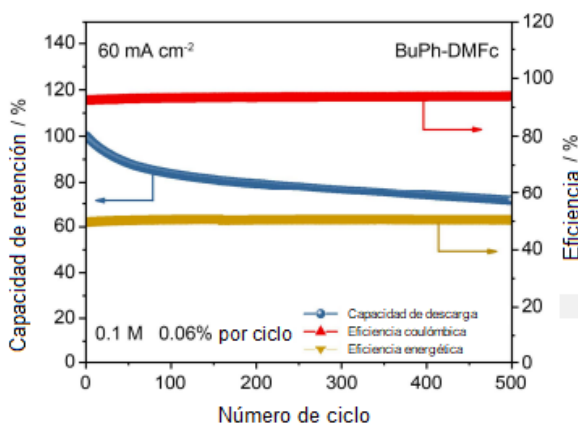


Figura 114: Capacidad de ciclado y eficiencias de la celda del BEE 0.1 M (BuPh-DMFc) a 60 mA cm⁻² durante 500 ciclos.

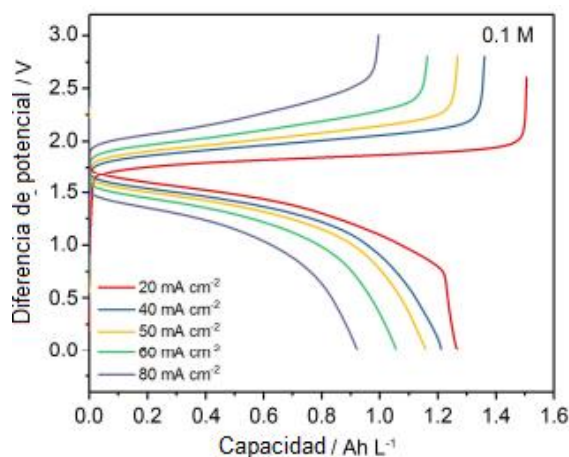


Figura 113: Perfiles típicos de carga/descarga de la celda de electrolito eutéctico biredox (BEE) 0.1 M BuPh-DMFc a diferentes densidades de corriente.

ciclos a 60 mA cm⁻², con eficiencia coulombiana y energética de aproximadamente 93% y 51% (Fig. 115)¹¹⁴.

El rendimiento electroquímico del electrolito biredox eutéctico (BEE) 1.0 M de BuPh-DMFc se evaluó tanto en el modo de flujo como en el estático. En el modo de flujo, la celda mostró un alto uso del material (~96%) incluso a una alta densidad de corriente (60 mA cm⁻²) con

¹¹⁵ X. Wei, W. Duan, J. Huang, L. Zhang, B. Li, D. Reed, W. Xu, V. Sprenkle, W. Wang, *ACS Energy Lett.*, 1 (2016) 705–711.

¹¹⁶ E. C. Montoto, G. Nagarjuna, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A1688–A1694.

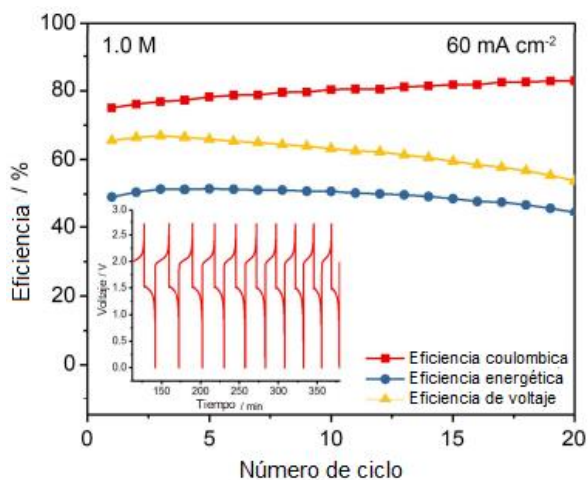


Figura 115: Eficiencias de la celda de BEE 1.0 M (BuPh-DMFc) a 60 mA cm^{-2} y perfiles de carga/descarga seleccionados.

una capacidad de carga y descarga de 13.2 y 10.1 Ah L^{-1} . Las eficiencias energética y de voltaje del 50% y 66% disminuyeron al 45% y 54% después de 20 ciclos (Fig. 116)¹¹⁴.

También se evaluaron las curvas CV del electrolito antes y después del ciclado, y se puede comprobar que se observó el decaimiento de la corriente de pico en ambos lados, lo que puede deberse al cruce de especies redox durante el ciclado (Fig. 117)¹¹⁴.

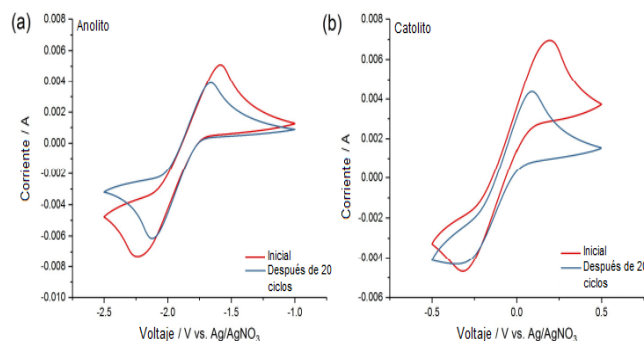


Figura 116: Las curvas CV de 1.0 M BuPh-DMFc BEE después de ciclar en la celda de flujo a 100 mV s^{-1} .



Mientras que en el modo estático, la celda tenía un gran sobrepotencial y la capacidad de descarga se mantenía en el 78% después de 50 ciclos a 20 mA cm^{-2} .

Aumentando la concentración de BuPh-DMFc (electrolito eutéctico biredox BBE) a 2.0 M, las capacidades de descarga de la celda estática alcanzaron 14 Ah L^{-1} y mantuvieron el 87 % de la capacidad inicial después de 30 ciclos (Fig. 118)¹¹⁴.

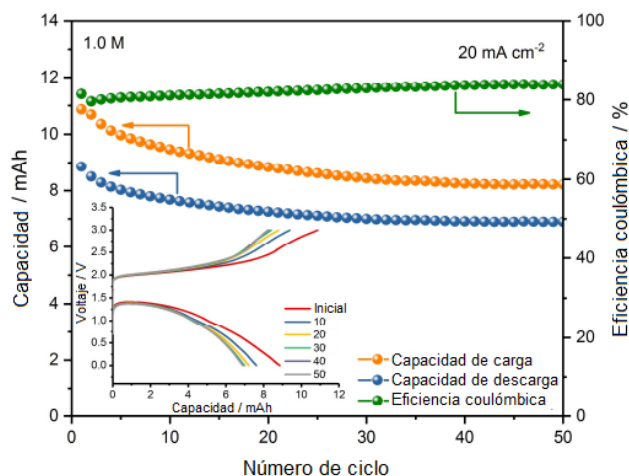


Figura 117: La capacidad de ciclado y la eficiencia coulombica de la celda estática basada en el BBE BuPh-DMFc 1.0 M y los perfiles de carga/descarga seleccionados.

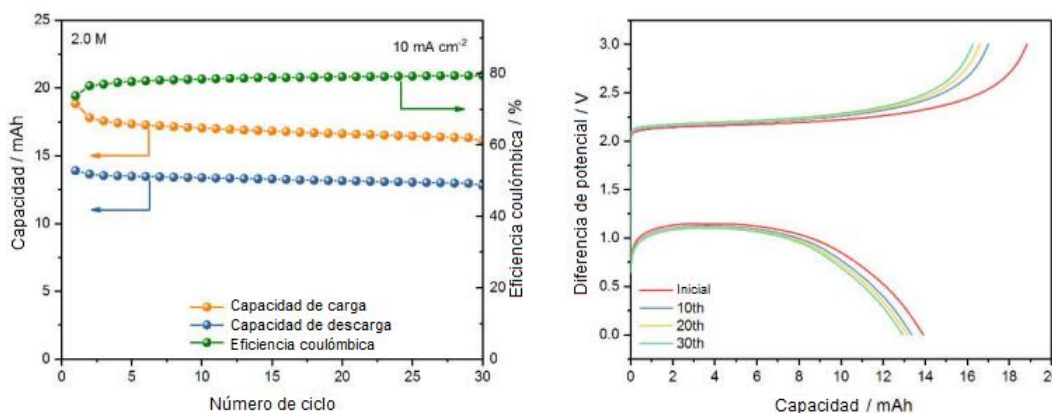


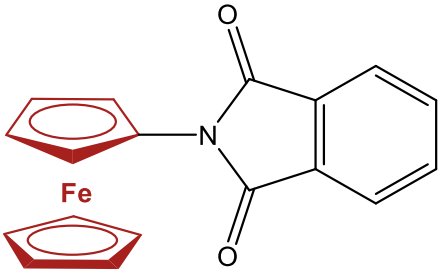
Figura 118: La capacidad de ciclado, las eficiencias y los perfiles de carga/descarga de la celda estática basada en el BBE 2.0 M BuPh-DMFc después de 30 ciclos a 10 mA cm^{-2} .

En comparación con el alto índice de utilización a baja concentración, la utilización de los materiales activos en el electrolito eutéctico biredox (BEE) BuPh-DMFc concentrado disminuyó, lo que se debe principalmente al aumento de la viscosidad, la baja conductividad iónica del BEE y la solubilidad limitada de la sal de soporte. El aumento de la viscosidad disminuye significativamente la difusividad de los materiales electroactivos. Además, la solubilidad de la sal de soporte (TEABF₄) era inferior a 2 M en el BEE concentrado, lo que causaría una electromigración severa a alta densidad de corriente. No obstante, la densidad de corriente y la capacidad alcanzadas con 1.0 M y 2.0 M de BuPh-DMFc en el BEE siguen



siendo superiores a las RFB no acuosas sin metales descritas^{117,118}. Para reducir el sobrepotencial, eliminar la electromigración y mejorar la estabilidad de la celda en el BEE (BuPh-DMFc), se deben realizar más esfuerzos mediante el aumento de la liquidez de la BEE, la selección de sales de soporte más solubles, así como de separadores avanzados con alta selectividad de iones.

6.7 N-ferrocenilftalimida (FcPI)

<p>Estructura:</p> 	<p>S. Hwang et al.¹¹⁹ sintetizaron el N-ferrocenilftalimida (FcPI) y se investigaron sus propiedades químicas/electroquímicas como par redox simple para baterías de flujo redox no acuosas con un potencial de celda teórico de 1.94 V.</p>
<p><i>Figura 119:</i> Estructura del N-ferrocenilftalimida (FcPI)</p>	

S. Hwang et al.¹¹⁹ en el estudio que presentan, el átomo de hidrógeno del sitio N de la ftalimida se sustituye por un grupo electroactivo, el ferroceno (Fc), en lugar de un grupo alquilo. La sustitución por ferroceno tiene dos ventajas, la primera es la mejora de la estabilidad química de la ftalimida reducida (radical aniónico acetilo), y la segunda es la derivación de un posible par redox único que se reduce a -1.9 V (frente a Fc/Fc^+) y se oxida a 0.0 V (frente a Fc/Fc^+) debido a la reactividad redox adicional del grupo electroactivo. El

¹¹⁷ W. Duan, J. Huang, J. A. Kowalski, I. A. Shkrob, M. Vijayakumar, E. Walter, B. Pan, Z. Yang, J. D. Milshtein, B. Li, C. Liao, Z. Zhang, W. Wang, J. Liu, J.S. Moore, F. R. Brushett, L. Zhang, X. Wei, *ACS Energy Lett.*, 2 (2017) 1156–1161.

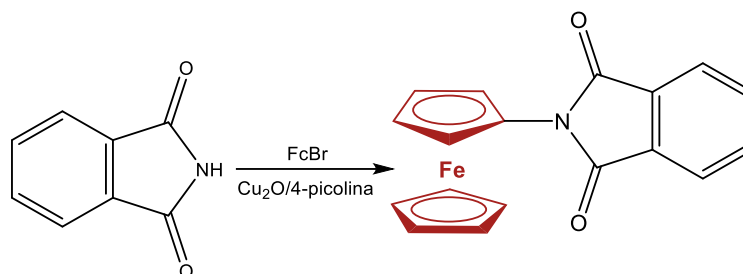
¹¹⁸ X. Wei, W. Duan, J. Huang, L. Zhang, B. Li, D. Reed, W. Xu, V. Sprenkle, W. Wang, *ACS Energy Lett.*, 1 (2016) 705–711.

¹¹⁹ S. Hwang, H. Kim, J. H. Ryu, S. M. Oh, *J. Power Sources*, 395 (2018) 60–65.



uso del ferroceno se justifica porque el ferroceno muestra un comportamiento redox muy estable, hasta el punto de que puede utilizarse como referencia interna.

La ruta de síntesis de la N-ferrocenilftalimida (Esquema 13)¹¹⁹, es a partir del bromoferroceno, la ftalimida y el óxido de cobre (I) que se mezclaron en 4-picolina y se calentaron a reflujo durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió diclorometano y la capa orgánica se filtró y se lavó con ácido sulfúrico al 5%. El producto final se obtuvo tras la filtración y el secado durante la noche a 80 °C, con un rendimiento del 60%¹¹⁹.



Esquema 13: Ruta de síntesis de la N-ferrocenilftalimida (FcPI)

El comportamiento redox de la N-ferrocenilftalimida (FcPI) se examinó mediante voltamperometría cíclica. Para ello, se disolvió FcPI 0.01 M en el electrolito de fondo (1.0 M de tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF₄) en 1,3-dioxolano)¹¹⁹.

Para investigar la estabilidad química de las parejas redox cargadas, se realizaron dos electrólisis masivas separadas por celda H con una corriente constante de 53,6 μ A y un corte de tensión de 2,3 V para la reducción y la oxidación. La celda H se montó utilizando dos electrodos de papel carbón, un electrolito y una membrana separadora pretratada. Los iones H⁺ de la membrana separadora inicial (DuPont™; Nafion® 117) se sustituyeron por cationes de tetrabutilamonio (TBA⁺)¹²⁰.

¹²⁰ I. L. Escalante-García, J. S. Wainright, L. T. Thompson, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A363-A372.

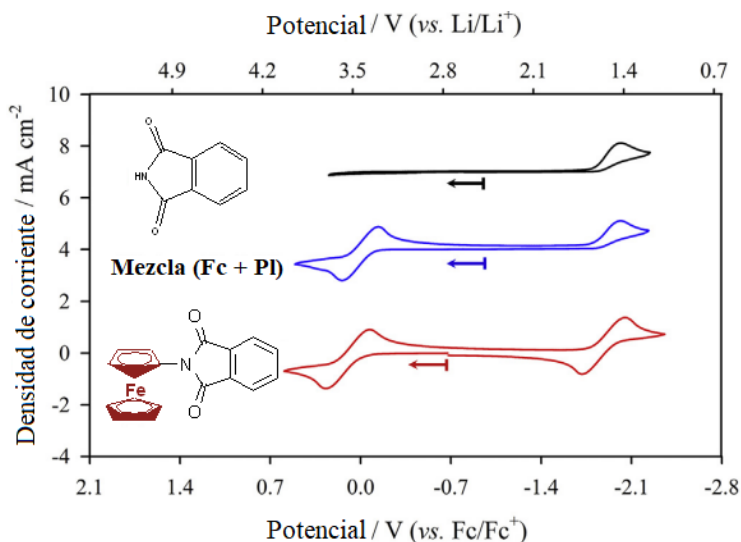


Figura 120: Voltamogramas cíclicos de ftalimida (PI), mezcla de Fc + PI y N-ferrocenilftalimida FcPI en 1.0 M tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF₄) en 1,3-dioxolano. La concentración de la muestra fue de 0.01 M. El barrido se inició desde el potencial inicial de circuito abierto hacia la dirección positiva con una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

Los voltamogramas cíclicos para la ftalimida (PI), una mezcla física de ferroceno (Fc) y ftalimida, y la N-ferrocenilftalimida (FcPI) (Fig 120)¹¹⁹, muestran que la ftalimida se reduce electroquímicamente en torno a -1.9 V (frente a Fc/Fc⁺), pero el pico de oxidación correspondiente está ausente debido a la inestabilidad química de la especie reducida (radical aniónico acetilo), lo que conduce a una pérdida

de capacidad y a una pobre eficiencia coulombica en el sistema de baterías. La mezcla de ferroceno (Fc) y ftalimida (PI) muestra un fenómeno similar en la región negativa, ya que la sustitución en el sitio N de la ftalimida no se produce simplemente por la mezcla. La mezcla muestra una reacción redox reversible sólo en torno a 0.0 V (frente a Fc/Fc⁺), originada por el ferroceno. Sin embargo, el N-ferrocenilftalimida (FcPI) da dos reacciones redox. El pico redox a $E_{1/2} = 0.07 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc⁺) corresponde a la oxidación/reducción de la fracción de ferroceno ($FcPI \leftrightarrow FcPI^+ + e^-$), mientras que la reacción redox a $E_{1/2} = 1.87 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc⁺) pertenece a la reducción/oxidación de la fracción de ftalimida ($FcPI + e^- \leftrightarrow FcPI^-$). Obsérvese que el pico de oxidación de PI aparece ahora sustituyendo el átomo de hidrógeno del sitio N por ferroceno, mientras que el propio ferroceno presenta un comportamiento redox estable. Es decir, la estabilidad química del PI reducido aumenta por la sustitución del ferroceno con una reacción redox estable adicional del ferroceno¹¹⁹.

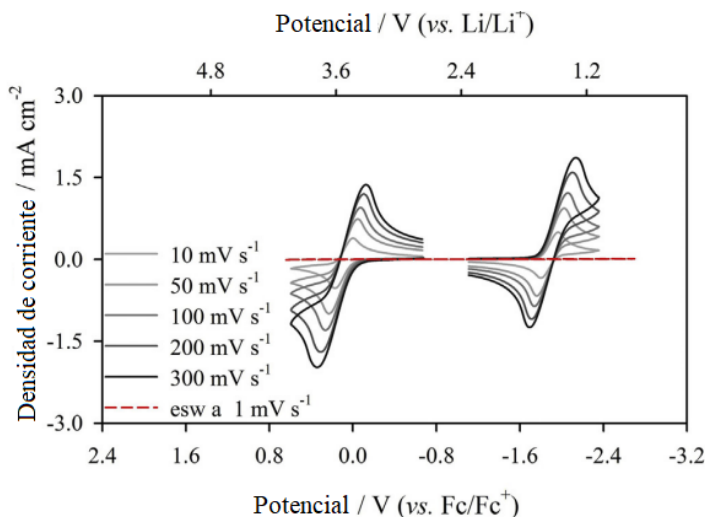


Figura 121: Voltamperogramas cíclicos dependientes de la velocidad de barrido de 0.01 M FcPI en 1.0 M TBABF₄/1,3-dioxolano. La ventana de estabilidad electroquímica del electrolito de soporte se indica mediante su voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas cíclicos dependientes de la velocidad de barrido para cada reacción redox se usaron para examinar la estabilidad química de las especies oxidada (FcPI⁺) y reducida (FcPI⁻) (Fig 121)¹¹⁹. A través de varios voltamperogramas cíclicos dependientes de la velocidad de barrido, se puede investigar la tendencia de la estabilidad química y analizar

la existencia de la degradación química¹¹⁹.

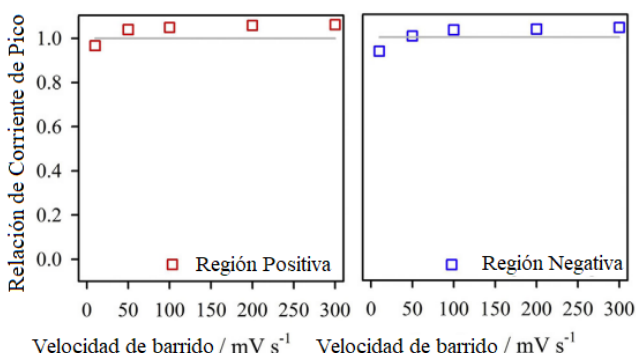


Figura 122: La relación de corriente de pico en función de la velocidad de barrido; ipc/ipa para la región positiva e ipa/ipc para la región negativa.

La relación de corriente de pico para cada reacción redox (ipc/ipa para la región positiva e ipa/ipc para la región negativa), independientemente de la velocidad de barrido, es cercana a la unidad dentro del margen de error experimental (Fig. 122)¹¹⁹, lo que demuestra que tanto las especies oxidadas como las reducidas son

químicamente estables.

Por lo tanto el N-ferrocenilftalimida (FcPI) es un par redox único viable con dos reacciones redox muy estables y un alto voltaje de célula de 1.94 V. Esto último puede suponerse a partir de la diferencia entre los dos potenciales de media onda indicados anteriormente. La estabilidad química de las parejas redox cargadas (FcPI⁺ y FcPI⁻) se confirmó además mediante un experimento de control, en el que las especies oxidada



(FcPI⁺) y reducida (FcPI⁻) se prepararon por separado utilizando una celda H y luego se mezclaron para ver cualquier reacción química y/o degradación¹¹⁹.

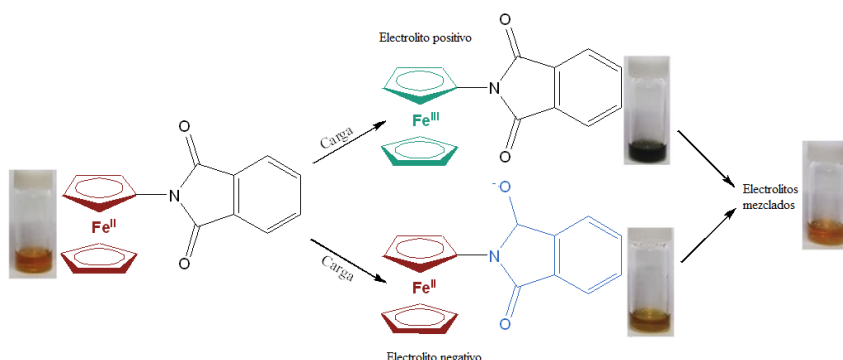


Figura 123: Ilustración esquemática de la monitorización del cambio de color a partir de la N-ferrocenilftalimida (FcPI) inicial, de dos FcPI cargadas y de la solución mixta de dos FcPI cargadas.

Como se muestra en la Fig. 123¹¹⁹, el FcPI inicial es de color naranja, luego cambia a verde (FcPI⁺) y marrón (FcPI⁻) después de la carga. Al mezclar estas dos soluciones, que es la misma

situación que el cruce, el color cambia inmediatamente a naranja.

Este cambio indica que las dos parejas redox cargadas (FcPI⁺ y FcPI⁻) se convierten fácilmente al estado inicial descargado (FcPI). El voltamperograma cíclico se obtuvo de la solución mezclada. Como se muestra en la Fig. 124¹¹⁹, el voltamperograma cíclico de la solución mixta se superpone perfectamente al del electrolito desnudo inicial (FcPI)¹¹⁹.

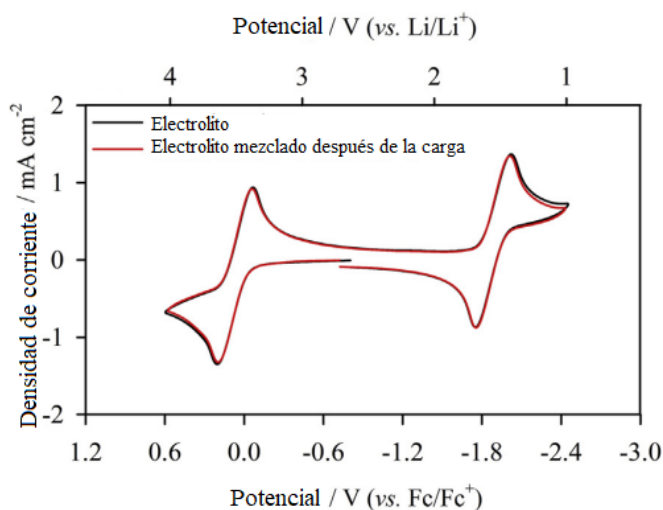


Figura 124: Comparación de dos voltamperogramas cíclicos; FcPI inicial y la solución mixta de dos FcPI cargados. Velocidad de barrido=100 mV s⁻¹



El resultado del experimento de control indica que las especies cargadas (la reducida y la oxidada) que cruzan el separador se convierten en la especie inicial descargada (FcPI) sin ninguna reacción de degradación no deseada. El cruce provoca una pérdida de eficiencia culombiana pero no una pérdida de material (capacidad).

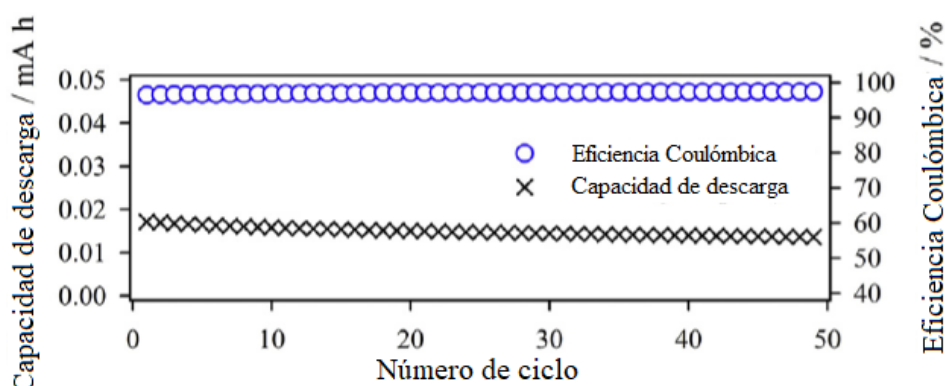


Figura 125: Eficiencia culombiana y retención de la capacidad con el ciclado de la pila tipo H.

El rendimiento electroquímico de FcPI se obtiene utilizando una celda H de tipo moneda que no fluye.

La eficiencia coulómbica está entre el 96.4 y el 97.3% (Fig. 125)¹¹⁹. La alta eficiencia coulómbica se debe a la alta estabilidad química de las dos especies cargadas. La capacidad de descarga muestra un comportamiento estable durante el ciclo. Esta excelente retención de la capacidad puede atribuirse a la estabilidad química de las dos especies cargadas y al bajo grado de pérdida de capacidad por el cruce¹¹⁹.



También, la eficiencia del voltaje (VE, círculos rojos en la Fig. 126)¹¹⁹ muestra una ligera disminución a tasas más altas, sin embargo, una eficiencia de voltaje del 96.5–90.1% a 1.0–3.0 C es superior a los valores reportados en otras baterías de flujo no acuosas^{121, 122, 123}. La eficiencia coulombica (CE,

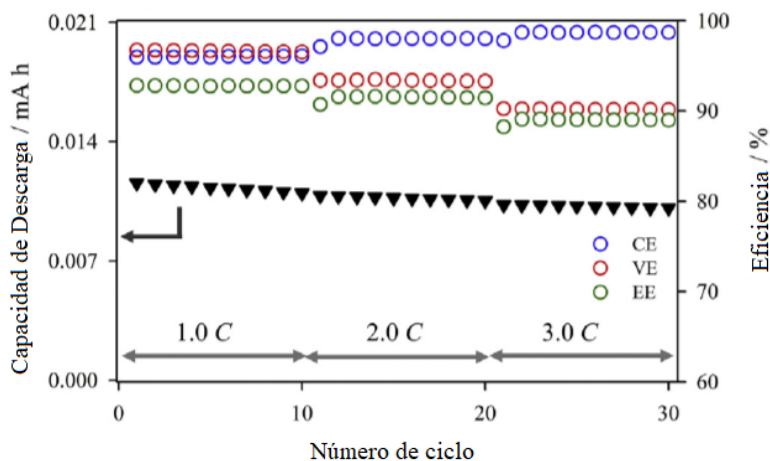


Figura 126: Eficiencia coulombica (CE), eficiencia de voltaje (VE) y eficiencia energética (EE) en función de la velocidad obtenida de la pila de monedas.

círculos azules en la Fig. 126) se mantiene entre el 95.9 y el 98.7% a 1.0–3.0 C, en particular, el valor de la CE es mayor a tasas más altas debido al menor grado de cruce de acuerdo con el menor tiempo de ciclado. La eficiencia energética (EE, círculos verdes en la Fig. 126) es del 92.7% a 1.0 C, pero pasa a ser del 88.3% a 3.0 C porque el cambio en VE es mayor que el de CE. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la eficiencia energética (88.3–92.7%) es superior a los valores comunicados para las pilas de flujo no acuosas^{94–96}. El rendimiento general de la celda tipo moneda indica que la N-ferrocenilftalimida (FcPI) es un par redox único viable para las RFB no acuosas.

¹²¹ S. H. Shin, S. H. Yun, S. H. Moon, *RSC Adv.*, 3 (2013) 9095–9116.

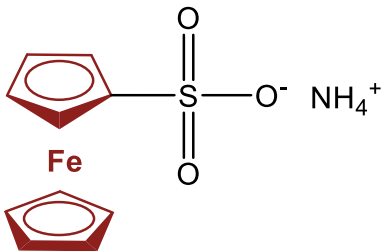
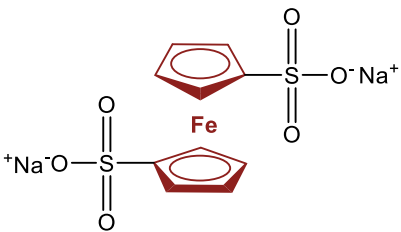
¹²² Y. Ding, Y. Zhao, Y. Li, J. B. Goodenough, G. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 10 (2017) 491–497.

¹²³ C. G. Armstrong, K. E. Toghil, *J. Power Sources*, 349 (2017) 121–129.

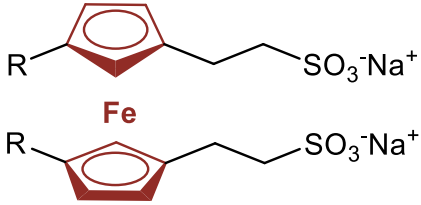
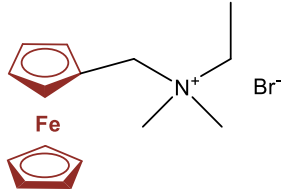
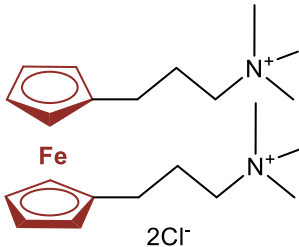
7. DISCUSIÓN

A continuación se muestra una tabla 9 con el resumen de los compuestos reportados anteriormente con aplicación en baterías de flujo redox acuosas y no acuosas.

Tabla 9: Resumen de compuestos reportados y sus características al aplicarlos a baterías de flujo redox

BATERIAS ACUOSAS	
Compuesto	Características
<p>5.1 Sulfonato de amonio de ferroceno (Fc-SO₃NH₄)</p> 	<p>Solubilidad: 0.41 M</p> <p>Sin electrolito de apoyo</p> <p>pH neutro</p> <p>Se usa en el cátodo</p> <p>Puede tener solubilidad en:</p> <ul style="list-style-type: none"> 1 M NaCl (0.22 M) 1 M NH₄Cl (0.19 M) 2 M NH₄Cl (0.11 M) <p>Eficiencia coulombica: 97.45</p> <p>Eficiencia energética: 83.19</p> <p>Eficiencia de diferencia de potencial: 84.6</p> <p>Cinética de reacción rápida y buena reversibilidad redox</p>
<p>5.2 1,1'-bis(sulfonato)ferroceno disódico (1,1'-FcDS)</p> 	<p>Solubilidad: 0.3 M</p> <p>Capacidad volumétrica teórica: 8 AhL⁻¹.</p> <p>Se usa en el cátodo</p> <p>Se necesita solubilizar en NaNO₃ 1 M para estabilizar</p> <p>Eficiencia energética: 60%</p> <p>Eficiencia coulombica estable por encima del 99%</p> <p>Eficiencia en condiciones básicas o neutras</p> <p>Degradación cuando se usa buffer de acetato y H₂SO₄</p>



<p>5.3 Ferroceno bis(propil sulfito sódico) (Fc-SO₃Na)</p> 	<p>Solubilidad: 2.5 M Estable a pH neutro Capacidad de retención de 97.5% tras 1000 ciclos Se usa en el catolito Capacidad volumétrica: 40.2 Ah L⁻¹ Eficiencia energética de la celda 40 mA cm⁻² – 83.3%</p>
<p>5.4 Bromuro de dimetilferrocenilmetilamonio (Fc1N112-Br)</p> 	<p>Solubilidad: 2 M Sin electrolito adicional para la estabilidad Eficiencia coulombica de 95.7% Capacidad de descarga: 95.7% Alta reversibilidad y estabilidad en la carga y descarga</p>
<p>5.5 Dicloruro de bis((3-trimetilamonio)propil)ferroceno (BTMAP-Fc)</p> 	<p>Solubilidad: 1.9 M pH neutro Sin electrolito de apoyo Se usa en el analito y catolito Capacidad volumétrica: 26 Ah L⁻¹ Capacidad de retención: 99.998% Densidades energéticas de 13 Wh L⁻¹ y 20 Wh L⁻¹ Diferencia de potencial de la celda: 0.748V</p>
<p>5.6 Cloruro de (ferrocenilmetil)trimetilamonio (FcNCl) y N1-ferrocenilmetil-N1, N1, N2, N2-pentametilpropano1,2-diaminio dibromuro, (FcN2Br2):</p> <p>1)</p>	<p>Solubilidad: 4 M Capacidad: 107.2 Ah L⁻¹ Estabilidad con NaCl 2M (80.4 Ah L⁻¹) Puede proporcionar 1.05 V</p>

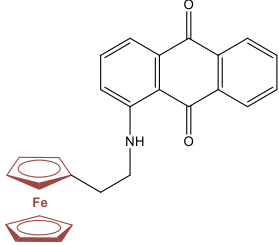
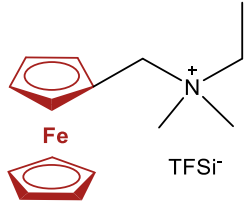
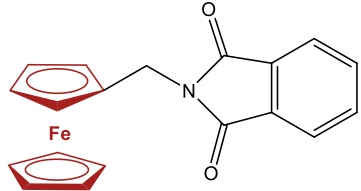
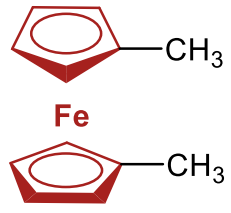


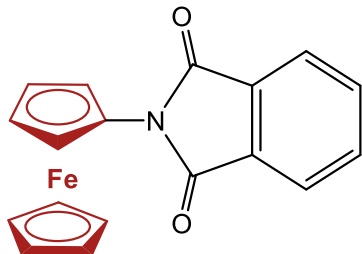
<p>2)</p>	<p>Densidad de energía teórica y experimental: 45.5 Wh L⁻¹/ 35.8 Wh L⁻¹</p> <p>Solubilidad: 3 M</p> <p>Capacidad: 83.1 Ah L⁻¹</p> <p>Capacidad con NaCl: 53.6 Ah L⁻¹</p> <p>Capacidad de retención: 95–99 %</p> <p>Eficiencia coulombica: 99%</p> <p>Eficiencia energética: 72 %</p>
-----------	--

BATERIAS NO ACUOSAS

<p>6.1 4,4-diferrocenil-1-(2-metoxi-etoxi)-pentano (DFDE)</p>	<p>Solubilidad: 4.5 M</p> <p>Se usa como anolito y se combina con electrolito catódico de LiTFSi</p> <p>Capacidad de carga y descarga: 4.95 Ah L⁻¹</p> <p>Capacidad teórica: 92.3%</p> <p>Eficiencias coulombicas superiores al 99%</p> <p>Se puede usar en baterías simétricas como anolito y catolito</p> <p>Capacidad de retención: 80%</p>
<p>6.2 FcnPh-TFSI (n=2, 4, y 6)</p>	<p>Se puede usar en baterías simétricas y no simétricas</p> <p>Capacidad de retención: 84.1% – 83.8%</p> <p>Capacidad de descarga: 99.8%</p> <p>Capacidad teórica: 13.4 Ah L⁻¹</p> <p>Dimetilformamida (DMF) como disolvente</p>
<p>6.3 1-(ferrocenil-metil-amino)antraquinona (FcMeAAQ)</p>	<p>Para baterías simétricas</p> <p>Se usa en el anolito y catolito</p> <p>Eficiencia energética: 81.8%</p> <p>Eficiencia coulombica: 90.8%</p> <p>Capacidad de retención: 90.1%</p> <p>Posibilidad de reacciones parásitas</p>



	
<p>6.4 N-(ferrocenilmetil)-N,N-dimetil-N-etilamonio bis (trifluorometano-sulfonil) imida (Fc1N112-TFSI)</p> 	<p>Se usa como catolito</p> <p>Eficiencia coulombica: 95.5%</p> <p>Eficiencia de diferencia de potencial: 89.2%</p> <p>Eficiencia energética: 85.2%</p> <p>Capacidad de descarga: 1.93 Ah L⁻¹</p>
<p>6.5 N-(α-ferrocenil)etilftalimida (α-FcEtPI)</p> 	<p>Se usa como anolito y catolito</p> <p>Eficiencia coulombica: 95.9 – 98.7%</p> <p>Eficiencia de la diferencia de potencial: 96.5 – 90.1%</p> <p>Eficiencia energética: 92.7%</p>
<p>6.6 Dimetilferroceno (DMFc)</p> 	<p>Se usa para baterías simétricas</p> <p>Puede usarse como anolito y catolito</p> <p>Se usa dimetilformamida (DMF) para solubilizar</p> <p>Eficiencia coulombica: 91 – 94%</p> <p>Capacidad de retención: 72%</p> <p>Eficiencia energética 51%</p>
<p>6.7 N-ferrocenilftalimida (FcPI)</p>	<p>Se usa como anolito y catolito</p> <p>Densidad energética teórica: 11.3 Wh L⁻¹</p> <p>Capacidad de retención: 98.7%</p> <p>Eficiencia de diferencia de potencial: 84.5%</p>



Eficiencia energética: 83.4%

Descomposición

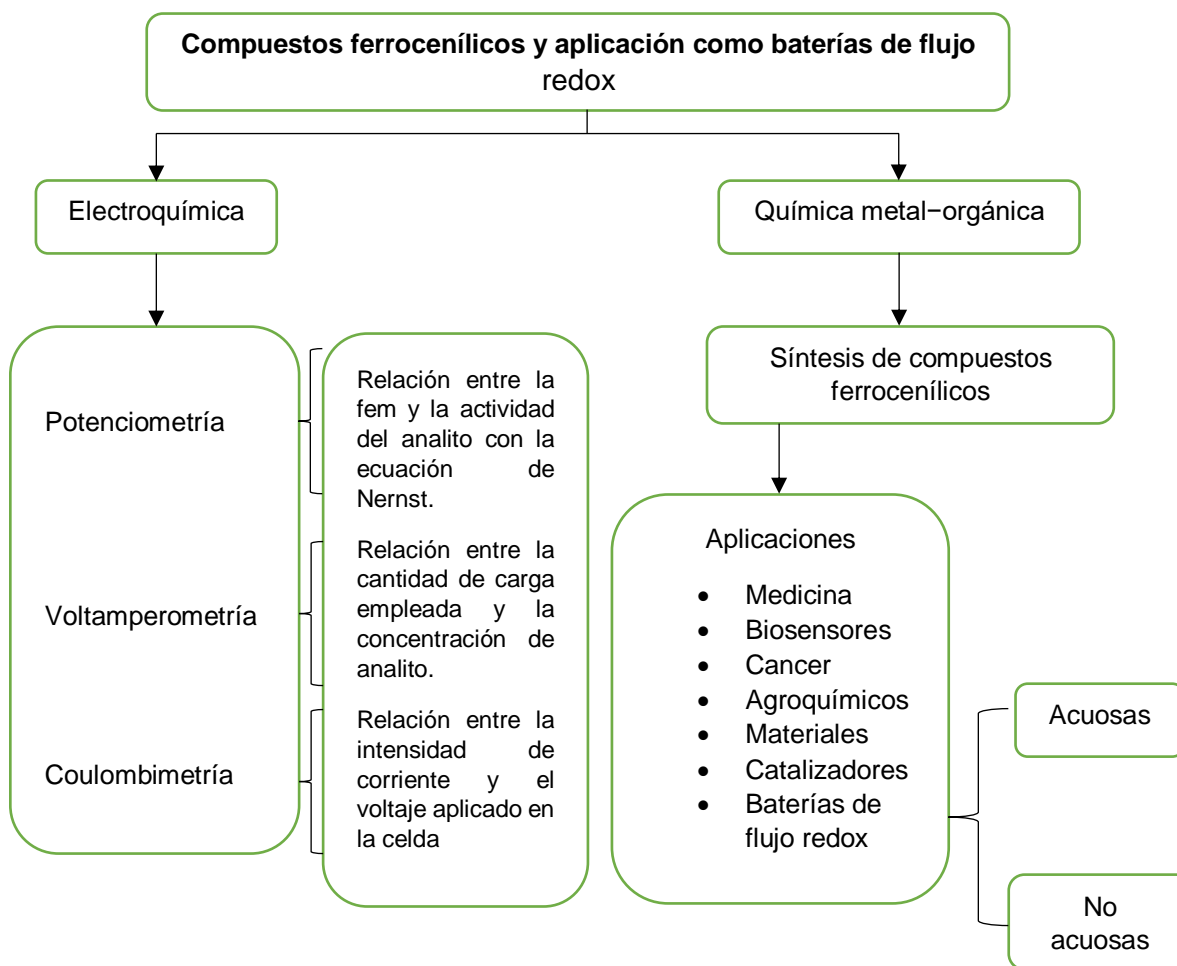




Tabla 10 : Características principales de las baterías de flujo redox

Acuosas	No acuosas
<ul style="list-style-type: none"> • Alta solubilidad en agua (reportan 0.3M-3M). • Con o sin electrolitos de apoyo (NaCl, NH₄Cl, NaNO₃, etc.). • No reportan degradación de la celda. • Regularmente usadas en pH neutro. • Se trabaja en condiciones de atmosfera inherte. • Disminución en la eficiencia energética con su uso. • Fácil síntesis • Económicamente viables. • Se requieren grandes cantidades (mol) para las celdas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requieren disolventes como dimetilformamida (DMF), CH₃CN, • Puede haber combinación del catolito con sales de litio (LiTFSi). • Hay posibilidad de reacciones parasitas. • Deposiciones en la membrana. • Descomposición de las especies. • Perdida de la polarización (deposición en los electrodos). • Evaporación del electrolito. • Formación de radicales. • Resistencia del electrolito/membrana. • Anolito y catolito.



8. CONCLUSIONES

- Las baterías de flujo redox ferrocenílicas se dividen en acuosas y no acuosas
- Eficiencias energéticas más altas en baterías acuosas con respecto a las no acuosas
- La solubilidad de los compuestos ferrocenílicos para baterías acuosas debe ser alta en agua
- Los compuestos en baterías no acuosas deben de tener una estabilidad química con el disolvente
- Las baterías acuosas y no acuosas pueden ser simétricas (anolito y catolito)
- Es importante la membrana y el tipo de material que se usa (comerciales)